

APPLICATION OF LANGMUIR AND FREUNDLICH EQUATIONS TO PREDICT Zn, Cd, Cu and Pb ADSORPTION SELECTIVITY IN CALCAREOUS AND BASAL TIC SOILS

Agib, A. and F. Jarkass

Dept. of Soil and Water Sciences, College of Agric., Tishreen Univ.,
Syria e-mail: aliagib@aloolasy

تطبيق معادلتى لانجمير وفرندليش للتنبؤ باختياريية (باصطفانية) إدمصاص الزنك والكاديوم والنحاس والرصاص فى التربة الكلسية والبازلتيية .
على عجيب و فريال جركس
قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية - البريد الإلكتروني: aliagib@aloolasy

المخلص

يعد الإدمصاص إحدى الظواهر الرئيسية المسؤولة عن ربط العناصر المعدنية فى التربة وإعادة اقتسامها بين أطوارها المختلفة، والتأثير فى حركتها و"تنقلتها" فى النظام البيئى، وكذلك التأثير فى قابليتها للإمتصاص من قبل النبات . قارنت هذه الدراسة بين الزنك والكاديوم والنحاس والرصاص من حيث شراهيته لتربة كلسية وأخرى بازلتية تطبيقاً لمعادلتى فرندليش ولانجمير . دلت القرائن على امتياز نموذج لانجمير من حيث كفايته فى رصد الظاهرة المسجلة، وأظهرت بعض التباين بين هذا النموذج ونموذج فرندليش فيما يتعلق بالسلاسل الاختياريية (الاصطفانية) التى أفضى إليها كل منهما . أشارت السلاسل الناتجة بوضوح، وبصرف النظر عن النموذج المطبق والتربة التى قامت بالإدمصاص، إلى تقدم النحاس والرصاص بالفتها على الكاديوم والزنك، ودلت على السلوك المتبدل لكل من الرصاص والنحاس فى الثنائىة Cu - Pb، والسلوك المتبدل للزنك والكاديوم فى الثنائىة Zn - Cd . وفى موازاة ذلك دل تطبيق نموذج لانجمير على أن التربة البازلتيية كانت الأكثر شراهيية تجاه الزنك والكاديوم والرصاص والأقل شراهيية تجاه النحاس . وأما نموذج فرندليش فقد دل على شراهيية أكبر للتربة البازلتيية فيما يخص الزنك والنحاس والكاديوم وشراهيية أقل للرصاص . لقد ظهر النموذجان متوافقين فى قراءة المعطيات التجريبيية تارة، ومتباينين فى ذلك تارة أخرى، الأمر الذى يرتبط بالنتييتين الرياضيتيين المختلفتين للنموذجين والمجال التركيزى الذى قيس فيه الإدمصاص، ذلك أنه هو الذى يحدد شكل منحنى الإدمصاص ومساره .

الكلمات المفتحيية: عناصر معدنيية، تربة، إدمصاص، ترسيب، شراهيية، اختياريية ، لانجمير، فرندليش .

المقدمية

يعد الإدمصاص بآلياته المتعددة إحدى الظواهر الرئيسية المسؤولة عن ربط أيونات العناصر المعدنية فى التربة، وإعاقة تسربها إلى المياه الجوفية أو نحو قنوات تصريفية أخرى . وهذا الدور للإدمصاص كاف بذاته لكى يظهر الأهميية التى تتطوى عليها دراسته إلا إنه لا يعد السبب الوحيد إلى ذلك . فدراسة الإدمصاص أهميية بالغة باعتباره المدخل الرئيسى إلى تقييم العلاقة بين طرفيه من حيث معامل التوزيع Distribution coefficient والطاقة الشراهيية affinity، والاختياريية selectivity . وتعد منحنيات الإدمصاص متمثلة الحرارة (Adsorption isotherms) المدخل الأول إلى دراسة الإدمصاص، وذلك باعتبارها تابعاً يمثل العلاقة الكميية - التوازنيية بين التركيز فى المحلول والكميية المدمصة . فى هذه السياق يمكن القول بأن منحنيات إدمصاص العناصر المعدنية هى فى الحالة العامة محدبة، تابعها ينطوى على شئ من التعقيد، ببارامترى إدمصاص أو أكثر . ويعد نموذجاً لانجمير وفرندليش من أكثر النماذج شيوعاً فى دراسة إدمصاص الذائبات من المحاليل المائية . وكان تطبيقهما، معاً أو مستقلين، لافتاً فى مجال دراسة إدمصاص العناصر المعدنية وتقييم سلوكياتها، وسلوكيات الركائز الإدمصاصيية، من حيث الشراهيية والاختياريية والسعات الإدمصاصيية فى الكير من الجمل الإدمصاصيية الطبييعية أو المخبريية . ومن البديهي فى هذا السياق أن تكون

القيمة الشتطبيقية الفعلية للنموذجين وفائدتهما مرهونتين بملاءمتها لقراءة المعطيات التجريبية والتنبؤ بها والتطابق معها. في هذا الجانب، تظهر الدلائل والقرائن المتوافرة كفاية النموذجين في رصد الظاهرة والتطابق معها. في هذا الجانب، تظهر الدلائل والقرائن المتوافرة كفاية النموذجين في رصد الظاهرة والتطابق مع معطياتها التجريبية تارة، (Cavallaro & McBride, 1978 and Miretzky *et al.*, 2005) واخفاها في ذلك تارة أخرى (Shuman, 1975; Benjamin & Leckie, 1981; O'Connor *et al.*, 1984; Catts & Langmuir, 1986 and Zasoski & Burau, 1988) وتفسيراً لاختلاف نموذج لانجمير درجات العادة على أن يرد إلى عدم تجانس سطح الاممصاص (heterogeneity) وتباين مواقع الاممصاصة من حيث خواصها "الطاقية" كأحد أبرز العوامل المسؤولة عن قلة التطابق بين نموذج لانجمير والمعطيات التجريبية، فكان هذا مدعاة لتعديل النموذج المذكور لتصبح معادلته إلى معادلة تأخذ في الحسبان وجود طاقتين متباينتين من المواقع الاممصاصة "معادلة لانجمير بموقعين" two-surface Langmuir equation (Sposito, 1982) أو أكثر (Rubin and Mercer, 1981) وبصرف النظر عن الدور الذي يمكن أن يلعبه التباين الطاقى للمواقع الاممصاصة لركيزة الاممصاص، يمكن للمجال "التركيزي" الذي تقاس فيه الظاهرة (الاممصاص) أن يلعب درواً بارزاً من شأنه إذا ما اشدت أن يطمس دور التباين الطاقى، ويرسم للظاهرة آفاقها الكمية والنوعية. هذا الدور للمجال التركيزي لا يمكن التغاضي عنه لأنه، وبالاستناد إلى مكين وبلدوز (McLean and Bledose, 1992) ، يحدد إليه الظاهرة، وبالتالي ميزانها الطاقى، ويجعلها تتراوح بين ادمصاص نوعى Specific adsorption يسود في المجال التركيزي الصغير، والتبادل الأيوني أو الترسيب، تسودان في المجال التركيزي الكبير.

ودخول الجملة الاممصاصة طوراً يمتزج فيه الاممصاص بالترسيب ويتداخل معه فيه بشكل مسألة ما تزال عالقة، من شأنها أن تحد من القيمة التطبيقية للنماذج الاممصاصة بوجه عام. وبهذا التداخل يصبح تقييم الاممصاص وتوصيفه، كظاهرة صرفة، أشد تعقيداً تزداد صعوبته بحكم التشابه بين الاممصاص النوعى والترسيب. وهنا إذا كان للاممصاص تعريفه الخاص باعتباره ظاهرة سطحية ثنائية الأبعاد والترسيب تعريفه الخاص بصفته ظاهرة فراغية ثلاثية الأبعاد، فالظاهرتان تلتقيان بالمقابل في جوانب عدة. فكلهما يزيح المعدن من المحلول، ولكليهما رابطة كيميائية، وبكليهما يرتبط الميزان الكمي لشوراد الهيدروجين والهيدروكسيل، فضلاً عن أنهما يقومان أولاً وأخيراً على التفاعلات الهيدروليبينية. هذا التداخل بين الظاهرتين يصبح أشد وأعمق كلما زاد تركيز عنصر المعدن، بحيث يتعذر عندئذ معرفة ما إذا كان المعدن قد ادمص بالفعل أم ترسب (Anderson and Rubin, 1981). من ناحية أخرى لا بد للتداخل بين الاممصاص والترسيب أو الترسيب "المزيج" (Cocprecipitation) والتماثل بينهما من أن يثير الشكل حول تعيين ميزان الاممصاص الطاقى، الذى يجرى على أساسه توصيف الألفة الاممصاصة وترتيب سلاسلها الكاتيونية، ومن غير المستبعد في هذا الجانب أن يأتى ترتيب هذه السلاسل متفقاً وانحلالية هيدروكسيدات العناصر المعدنية موصلًا بها (Kinninburgh and Jackson, 1978). ومن الطبيعى أن يفتح التداخل المذكور الباب عريضاً على مسألة الفصل بين الظاهرتين وتعيين حدود كل منهما، والتساؤل أيضاً عن الموقع الذى تبدأ منه انطلاقاً الترسيب، هل هو المحلول أم الطور البينى؟ فى هذا الباب يمكن القول بأن الدلائل تشير إلى أن الاممصاص هو الظاهرة العامة التى تستهل بها الجملة تحولاتها قبل أن تبدأ بالترسيب انطلاقاً من المحلول (Tewari *et al.*, 1972; James & Healy, 1972 and Kinninburgh & Jackson, 1978) وثمة من القرائن ما يشير إلى أن الترسيب قد يبدأ فى الطور البينى قبل المحلول، وذلك لأن جداءات انحلال (ذوبان) هيدروكسيدات العناصر المعدنية فى الطور البينى هى أصغر مما هى عليه فى المحلول لانخفاض ثابت العزل الكهربائى للماء فى الطور البينى عما هو عليه فى المحلول (James and Healy, 1972). إضافة إلى هذا يعد الاممصاص أحد العوامل البارزة التى تحفز على البدء بترسيب المعدن فى الطور البينى وعلى سطوح الركائز الاممصاصة، وذلك بصفته خطوة تسبق الترسيب فى هذه المواقع. فى جميع الأحوال، إذا كانت تطبيق النماذج الاممصاصة فى تقييم التفاعلات الكيميائية ورصدها فى التربة لا يشكل اجماعاً، بل يحتمل النقاش بالاستناد إلى بعضهم (Griffin & Au, 1977 and Sposito, 1981) فإن تعدد أوجه التشابه بين هذه التفاعلات والاممصاص الكيميائى يبقى المجال بالمقابل مفتوحاً على أن تستخدم نماذج الاممصاص فى سياق لا يهدف إلى البت فى آلية الاممصاص على وجه الدقة، بل يسعى إلى تقييم الظاهرة من باب المقارنة وحسب.

تقارن هذه الدراسة بين أربعة عناصر معدنية هى الزنك والكاديوم والنحاس والرصاص من حيث "ادمصاصها" فى تربة كلسية (كربوناتية) وأخرى بازلتية، كمية شراهية واختيارية، مستعينة من أجل ذلك

بنموذجي فرندليش ولانجمير الادمصاصيين • وتكشف في الوقت ذاته عن الخواص الادمصاصية للتربتين المذكورتين كركيزتي ادمصاص متباينتين بشدة في تركيبهما المعدني •

المواد والطرق

١ : نموذجاً فرندليش ولانجمير:

تعد "نظرية" فرندليش – بيدكر، وهي الأكثر شهرةً بنظرية فرندليش، في طلائع نماذج الادمصاص التي طبقت في دراسة ادمصاص الذائبات في الأوساط الطبيعية، كالترية، والرسيويات، والأوساط المائية عامة، وهي ترى أن الادمصاص ظاهرة تخضع للعلاقة التجريبية (Empirical equation) الآتية:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots (1)$$

وفيها: q = الكمية المدمصة؛ K_F = ثابت فرندليش وهو ثابت تجريبي يعبر عن درجة الشراهية بين طرفي الادمصاص؛ C_e = تركيز الاتزان؛ n = معامل تجريبي يذكر بسعة الادمصاص • عادة ما تختبر كفايتها في التنبؤ بالمعطيات التجريبية بتحويلها إلى الشكل اللوغاريتمي الخطي:

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_e \quad \dots\dots\dots (2)$$

الذي يقبل التمثيل البياني في الجملة الإحداثية $\log a$ vs $\log C_e$ من الواضح أن هذا التمثيل، الذي هو مقياس من خلال "خطيته" لدرجة استجابة المعطيات التجريبية للنموذج، يمكن من تعيين الثابت K_F ، فهو بمثابة القاطع مع محور العينات، ومن تعيين المعامل n ذلك أن $1/n$ هو ميل التابع • من ناحية أخرى، على الرغم من أن نظرية لانجمير Langmuir theory، التي وضعت من قبل ارفنغ لانجمير (Irving Langmuir) في العام 1916 لتكون أساساً لدراسة الادمصاص الوحيد الطبقة للغازات (Monomolecular adsorption film) على سطوح صلبة صقيلة متجانسة، فقد انتشرت على نطاق واسع لتشمل دراسة الادمصاص في جمل ادمصاصية أشد تعقيداً، كالترية والرسيويات • واتخذت علاقتها للجانب التطبيقي صيغاً رياضية مبسطة كما في النموذج الآتي:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \dots\dots\dots (3)$$

وفيها: q = الكمية المدمصة؛ q_{max} = الكمية المدمصة القصوى التي تلزم لتشكيل طبقة ادمصاصية واحدة كاملة حول ركيزة الادمصاص؛ K_L = ثابت لانجمير، يعبر عن الشراهية بين طرفي الادمصاص ويبدل على طاقته؛ C_e = تركيز الاتزان • درجت العادة على أن تختبر النظرية وكفايتها بتحويل علاقة لانجمير إلى تابع من توابعها الخطية كالتابع الآتي:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

من الواضح أن التمثيل البياني لهذه العلاقة في الجملة الإحداثية C_e/a vs C_e يمكن من تعيين الثابت K_L وكذلك الادمصاص الأعظمي q_{max} ، حيث أن ميل التابع هو $1/q_{max}$ وأن قاطعه هو $1/q_{max} K_L$

٢ : التربة:

شملت هذه الدراسة تربتين مختلفتين من حيث المنشأ: تربة كلسية (جيرية) كربوناتية المنشأ (بوقا)، وأخرى بازلتية (بانياس) مازالت في أطوارها المنشئية الأولى • جمعت العينات من الطبقة الزراعية (٠ - ٢٥ سم) ومن نقاط حقلية مختلفة شكلت بمجموعها عينة مركبة، جفت هوائياً، ومن ثم نخلت وحفظت الشريحة الحبيبية > 2 مم بانتظار التحاليل والقياسات • لقد جاء اختيار التربتين انطلاقاً من المكانة التي يشغلانها في النظام الأرضي – البيئي السوري، وكذلك انطلاقاً من تباينهما الواضح في الخواص الفيزيائية والكيميائية – المنزالية (الفلزية) (جدول ١) • فلبوقا قوام ناعم طيني بارز (Tu)، ولبانياس قوام خشن رملي طاع تبلغ نسبة الرمل فيه نحو ٧٤%، ونسبة السلت نحو ٢٦% (Su)، فيما يبدو أنه يفتقر إلى العنصر "الطيني" تماماً، دلالة على ضعف التجوية وحدثة عهدا، وضعف التحولات التي تعرض لها الصخر الأم • ويرغم القوام الخشن الذي يطبع التركيب الحبيبي (الميكانيكي) لبانياس، يظهر القياس (BET) ان لهذه التربة سطحاً نوعياً (٤٦,٢ م^٢/غ) أكثر امتداداً من السطح النوعي الذي يميز بوقا (٣٠,٤ م^٢/غ)، الأمر الذي يمكن أن يعود إلى البنية المسامية التي يتميز بها "الطف البازلتى" في العادة • ويبدو التباين بين التربتين أشد وأقوى من ناحية تركيبهما المعدني، حيث تظهر الأشعة الفلوريسية (XRF) سيادة للكالسيوم في بوقا وسيادة مقابلة

للحديد الثلاثي في بنياص، وتكشف عن ارتفاع عام لنسب العناصر المعدنية في هذه التربة باستثناء السترونشيوم الذي تزداد نسبته في بوقا نظراً للعلاقة النوعية التي تربطه بالصخور الكلسية ومن الطبيعي أن يمتد التباين بين الترتين إلى التركيب المنزلي، الأمر الذي بينته الأشعة السينية (XRD)، التي أظهرت سيادة للكالسيت في بوقا، وسيادة لمقابلة لأكاسيد الحديد الثلاثي في بنياص.

جدول (1): بيان ببعض الخواص الأساسية للترتين ومحتواهما من العناصر المعدنية.

التربة Soil	نوع القياس Analysis							
	Particle size distribution (%)			% CaCO ₃	CEC (meq/100 g)	BET specific surface S (m ² /g)	% OM	pH
	S Sand	U Silt	T Clay					
بوقا Bouka	9.5	36	54.5	46	12	30.4	1.4	7.9
بانياص Banias	74	26	0	--	10	46.2	0.5	7

التربة Soil	المحتوى العنصري Metals content							
	العناصر الكبرى Macro elements		العناصر الصغرى والنادرة Minor-trance elements					
	Ca	Fe	Ti	Mn	Zn	Sr	Zr	Y
بوقا Bouka	18 ± 0.9	2.5 ± 0.1	2579 ± 800	987 ± 50	< 30	483 ± 24	102 ± 7	19.2 ± 3
بانياص Banias	2.2 ± 0.3	9.4 ± 0.4	7931 ± 737	1546 ± 180	77.4 ± 12	235 ± 12	116 ± 7	16 ± 3.4

٣: منحنيات الامصاص:

نقعت الترتين بمعدل ٢٠٠ غ في ٢ لتر من محلول كلوريد الصوديوم ١ مولر لمدة ٢٤ ساعة وذلك بهدف الحصول على غطاء كاثيوني متجانس، وتكرر النقع بعدنذ مرة ثانية وثالثة بلتر إضافي في كل مرة من المحلول المذكور ٠٠٠ تلا ذلك غسيل فائض بالكحول ومن ثم التجفيف على ٥٠ درجة مئوية. ولإنشاء منحنيات الامصاص الخاصة بكل معدن من المعادن المدروسة، أخذت وزناً متعددة بعدد يكفى للمكررات المطلوبة، وهي ثلاثة مكررات لكل تركيز، زنة كل منها ١ غ، في دوارق مخروطية (سعة ٥٠ مل) من البوروسيلكات. وأعقب ذلك إضافة حجم مناسب من الماء المقطر ومن ثم الحجم المطلوب من محلول ملح المعدن (Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂) للحصول على تركيزات متدرجة تراوحت بين 0.0001 – 0.02 مولر. جرى التمديد بالماء المقطر مصحوباً بتعديل درجة الـ pH (0.2 ± 6.2 تقريباً) بإضافة هيدروكسيد الصوديوم أو حمض النيتريك، لتصبح النسبة ١ غ تربة: ٢٥ مل محلول. تلا ذلك رج العينات لمدة ٤ ساعات ومن ثم تركها للراحة عشرون ساعة أخرى، قيست درجة الـ pH بنهايتها، ليصار بعدنذ إلى الترشيح (واتمان ٤١)، وحفظ الرشاحات على البارد بعد تحميضها بحمض النتريك بانتظار القياس باستعمال جهاز الامصاص الذرى الطيفي.

النتائج والمناقشة

١: تابعاً لانجمير وفرندليش واختيارية العناصر المعدنية:

يقدم الشكل رقم (١) منحنيات ادمصاص الزنك والكاديوم والنحاس والرصاص، على الترتين المستخدمين في هذه الدراسة. ومن الضروري الإشارة إلى أن هذه المنحنيات بما تعكسه من علاقات كمية ونوعية لم تأت على الأرجح محصلة لعملية ادمصاص نقيه، بل نتيجة لتداخل اختلطت فيه ظاهرة ادمصاص بترسيب العناصر المذكورة. فالقرائن التي تجمعت، سواء ما جاء منها مبنياً على الحسابات الترموديناميكية أو ما توثق بالتحليل بالأشعة السينية (Agib and Jarkass, 2008)، تدل على أن الترسيب كان الظاهرة التي رافقت ادمصاص أو أعقبته، ولاسيما فيما يتعلق بالرصاص والنحاس ومن ثم الزنك. وبذلك

فالمحنيات التى يتضمنها الشكل الأنف الذكر إن هى إلا "منحنيات ظاهرية"، يصح فيها المصطلح "الادمصاص الظاهرى" (sorption) ليدل فى هذا السياق على أن المقاس من كميات العناصر المعدنية المزاحة من المحلول تتألف من قسم مدمص وآخر راسب. والترسيب الذى خالط الادمصاص لا يشمل بتأثيره الجانب الكمي من هذه الظاهرة فحسب، بل يمتد ليشمل الجانب الحركى، ويفرض عليها إيقاعاً حركياً مختلفاً عن إيقاعها الطبيعى. وربما جاء هذا التأثير على خلفية التباين بين حركيتى الظاهرتين، فالادمصاص سريع يكتمل قسمه الأعظم فى غضون دقائق تمتد إلى ساعات قليلة إذا كان ادمصاصها كيميائياً Chemical adsorption (نوعى Specific adsorption)، بينما الترسيب ظاهرة أبطأ يمكن أن تمتد إلى أيام وأشهر، وهو بهذا المعنى يصبح ظاهرة تؤخر الادمصاص فى بلوغ توازنه، وتجعله عرضة للمزيد من التآرجحات.

شكل (١) منحنيات "ادمصاص" الزنك والكادميوم والنحاس والرصاص

وبصرف النظر عن اختلاط الادمصاص بالترسيب، يبدو من المفيد درس المنحنيات باعتبار كل منحن منها بمثابة منحن بسيط يعكس ولو بمنطق جمعى حالة ما من الألفة الاجمالية بين المعدن والتربة. فى هذا السياق تظهر العودة الأولية إلى المنحنيات أن إزاحة العناصر المعدنية من المحلول تبدأ شديدة فى مجال التراكيز التوازنية المتدنية، ثم تتباطأ فى المراحل التالية، وتظهر أن ثمة فرقا واضحاً بين الرصاص والنحاس من ناحية والزنك والكادميوم من ناحية أخرى، وتدل أيضاً على أن للتربة البازلتية سعة "ادمصاصية" ظاهرية عامة تفوق بها التربة الكلسية، إلا فيما يتعلق بادمصاص الرصاص. وجلاء لهذه النقاط وغيرها من الخواص الأخرى للادمصاص جرى تحليل المعطيات التجريبية بتطبيق نموذجى لانجمير وفرندليش الطيين، وعينت بارامترات هذين النموذجين K_F , n و K_L , q_{max} لا بصفتها قرائن نوعية خاصة بالنموذجين فحسب، بل لأنها تفيد فى توصيف الادمصاص، وفى إلقاء الضوء على العلاقة بين طرفيه. وهنا يمكن القول بعد مطالعة أولية لقيم معاملات الارتباط (R^2) أن للنموذجين فى ظاهر الأمر مقدرة واضحة على التنبؤ بادمصاص العناصر

المعدنية من قبل الترتيبين، إلا فيما يخص ادمصاص النحاس من قبل بوقا، حيث تقل كفاية نموذج فرنديش كثيراً إلا أن القيم المرتفعة لمعاملات الارتباط المرافقة لتطبيق نموذج لانجمير توحى بكفاية أعلى لهذا النموذج ومقدرة أكبر له على التنبؤ بالمعطيات التجريبية الخاصة بادمصاص العناصر المدروسة، ولاسيما الرصاص والنحاس منها.

جدول (٢): بارامترات نموذجي لانجمير وفرنديش لكل الترتيبين تحت الدراسة.

	Bouka					
	Freundlich			Langmuir		
	K _F	n	R ²	q _{max} (mmol/kg)	K _L	R ²
Zn	158.7	1.57	0.90	349.5	1.3	0.98
Cd	189.3	2013	0.857	331	2517	0.9687
Cu	209.8	2.52	0.658	341.3	4.88	0.9956
Pb	438.65	1.72	0.91	693.6	2.72	0.9929

	Bouka					
	Freundlich			Langmuir		
	K _F	n	R ²	q _{max} (mmol/kg)	K _L	R ²
Zn	215.95	1.93	0.936	372.97	2.68	0.9658
Cd	229.4	1.94	0.943	366	27	0.9748
Cu	312.3	1.8	0.863	487.28	3.16	0.9938
Pb	225.26	2.4	0.857	418	2.99	0.9813

من ناحية أخرى، يشكل نموذجاً لانجمير وفرنديش بصفتها نموذجان يمكنان من تعيين بارامترات ادمصاص، ولاسيما المتصل منها بالجانب الطاقى، أداتين تمكنان من المقارنة بين العناصر المعدنية من ناحية وركائز ادمصاص من ناحية أخرى، وذلك فيما يخص الجانب الاختيارى للظاهرة والألفة بين طرفي العلاقة فيها. فثابت لانجمير K_L ومثله ثابت فرنديش K_F ثابتان يعكسان طاقة الرابطة وماتانتها وبدلان، كل من ناحيته، على درجة الألفة التي تقوم بين ركيزة ادمصاص والمادة ادمصاصية، حيث أن الألفة بين هذين الطرفين تزداد كلما كان الثابتان كبيرين. وذلك وانطلاقاً من مكانة هذين الثابتين ومن مدلوليهما، وبفرض أن المعطيات التجريبية تستجيب لنموذجي فرنديش ولانجمير، يمكن ترتيب العناصر المعدنية وفقاً لألفتها في السلاسل الاختيارية الأربع التي يضمها الجدول رقم (٣) الآتي:

جدول رقم (٣): السلاسل الاختيارية للعناصر المعدنية المدروسة مرتبة وللترتيبين استناداً إلى ثابتي لانجمير K_L وفرنديش K_F.

القرينة المستخدمة	Soil التربة	
	Bouka	Banlas
ثابت فرنديش Freundlich constant K _F	Pb > Cu > Cd > Zn	Cu > Pb ~ Zn ~ Cd
ثابت لانجمير Langmuir constant K _L	Cu > Pb > Cd ~ Zn	Cu ~ Pb > Cd ~ Zn

تشير هذه السلاسل وبوضوح، وبصرف النظر عن النموذج المطبق والتربة التي قامت بالادمصاص، إلى تقدم النحاس والرصاص بشرايتهما على الكاديوم والزنك. وتشير أيضاً إلى السلوك المتبدل لكل من الرصاص والنحاس في الثنائية Pb - Cu، والسلوك المتبدل للزنك والكاديوم في الثنائية Zn - Cd. وهذه السلاسل لا تخرج عن المألوف الذي جاءت به دراسات عديدة شملت التربة كركيزة ادمصاصية شديدة التعقيد، وأكاسيد الحديد والألمونيوم والسليكون والمنجنيز بصفتها جملأ ادمصاصية بسيطة (Donaldson & Fuller, 1968; McKenzie, 1972; Gadde & Laitinen, 1974; Kinniburgh et al., 1976; Forbes et al. 1976; Pardo, 2000 and Gomes et al., 2001) فالمشاهدات هنا تؤكد المنحى العام للسلاسل الاختيارية المسجلة في هذه الدراسة، وتؤكد على تمايز الرصاص والنحاس عن الكاديوم والزنك. كما أنها تشير إلى الموقع المتبدل الذي يشغله عنصر ما في السلاسل الاختيارية عند الانتقال من ركيزة ادمصاصية إلى أخرى مختلفة عنها بطبيعتها الفيزيا - كيميائية والبلورية. ومن المفيد الإشارة في هذا السياق إلى أن الظاهرة التي تعنيها تلك الدراسات ليست فالكثير من الحالات، بحسب

مصادرها، ظاهرة ادمصاص نقية خالصة بل ظاهرة مختلطة ادمصاصية - ترسيبية (adsorption - coprecipitation)، كالظاهرة "المركبة" التي جاءت على أساسها السلاسل الاختيارية في هذه الدراسة.

وتفسيراً للسلاسل الاختيارية وضعت فرضيات عديدة لا يمكن لفرضية واحدة منها أن تقدم تفسيراً يصلح للحالات كافة، ولا سيما إن كانت الجملة ادمصاصية شديدة التعقيد كالترربة. في هذا السياق يبدو أن هيدروليز الأيونات المعدنية هو تميؤ استناداً إلى عجيب (Agib, 2004)، أحد الأسباب الرئيسية التي تدخل العناصر المعدنية في فروقات ادمصاصية نوعية. فالهيدروليز الذي يجرى في المحلول ويقود فيه إلى تشكيل معقدات هيدروكسيلية يمكن أن يجرى فالمنطقة السطحية أيضاً ولكنه يصبح تحت تأثير الشبكة البلورية للركيزة، ذلك أن جزءاً من رمز الهيدروكسيل هنا يصبح جزءاً لا يتجزأ من هذه الشبكة، وبه وعبره يتم ارتباط المعدن بالركيزة وتتحدد الطاقة بينهما. ولقد عدت في هذا المقام ثوابت تشكل المعقدات الهيدروكسيلية السطحية مؤشرات تعكس هذه الطاقة وتدل على متانة الرابطة التي تقيمها الأيونات المعدنية مع ركائز ادمصاص الأكسيدية. وكانت بهذا المعيار قرائن مكنت من ترتيب الأيونات المعدنية في سلاسل اختيارية يمكن أن تتباين من أكسيد لآخر ولكنها تتبع على وجه العموم التسلسل الآتي:

$Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+}$ هذه المكانة لعامل الهيدروليز، الذي سعى جيمس وهيلي (James and Healy, 1972) إلى نمذجته، يصفه سو (Hsu, 1989) بالتنافس القائم بين المعدن وشاردة الهيدروجين على الارتباط بذرات الأوكسجين السطحية لركائز ادمصاص، ويرى فيه أساساً لاختيارية المعادن وذلك بحكم اختلافها فيما بينها من ناحية شراحتها لذرات الأوكسجين المذكورة. هذه الشراحية يمكن أن تقيم انطلاقاً من قابلية العناصر المعدنية لإقامة رابطة تشاركية مع الأوكسجين، الأمر الذي يرتبط ارتباطاً وثيقاً بكهربيتها السالبة (electronegativity)، التي يرى فيها مكبريد (McBride, 1994) أحد أبرز العوامل التي تعين للعناصر المعدنية روابطها الكيميائية مع ركائز ادمصاص وتفرض سلسلتها الاختيارية وفق التسلسل: $Sr > Mg > Zn > Cd > Pb > Co > Ni > Cu$. وأما سبوسيتو (Sposito, 1989) فقد ربط قابلية العناصر المعدنية للدخول في روابط تشاركية، وبالتالي في تشكيل معقدات متينة، بالأبعاد الأيونية وجهود التأين (ionization potential) مقاسة من خلال معامل ميسونو الخاص بظراوة Softness الذرات المعدنية، وأعطى في هذا السياق التسلسل الآتي: $Pb > Cd > Cu > Ni > Zn$.

في جميع الأحوال، لا يمكن تفسير سلاسل الشراحية بمعزل عن تأثير ركائز ادمصاص التي يمكن أن تتدخل، نقلاً عن عجيب (Agib, 2004)، من خلال خواصها الكهربائية والكيميائية والبيئية وكذلك من خلال حقولها السطحية وقطبيتها. فهذه القرينة تستطبع سطوح ركائز ادمصاص التدخل في ترتيب جزيئات الماء عليها وفي تعيين طاقة ادمصاصها حيث تدل القرائن على أن السطوح تزداد مقدرة على ترتيب جزيئات الماء عليها كلما زادت قطبيتها. لا شك بأن ذلك ينعكس على حالة الغلاف المائي السطحي، الذي يزداد متانة وأحكاماً كلما اشتدت قطبية السطح وزادت، وهو ما ينعكس بدوره على اختيارية ركائز ادمصاص للعناصر المعدنية وشراحتها لها. وهنا تدل الشواهد على أن ركائز يمثل هذه الصفات تظهر اختيارية كاتيونية مضطربة مع الأقطار الأيونية المميهة. والتعليل الذي يعطى هنا هو أن مثل هذه الأيونات تمتلك أغلفة مائية كبيرة تحافظ في أعقاب ادمصاصها على وحدة الغلاف المائي لركائز ادمصاص، ولا تحدث فيها إلا أدنى درجات الاضطراب. ويشير المصدر المذكور إلى أن ذلك يشكل أساساً لتفسير التباين بين السلاسل الاختيارية لمنرالات (فلزات) الطين والسلاسل الاختيارية للأكاسيد، نظراً لاختلاف الطرفين بغلافهما المائي الذي هو أكثر إحكاماً وترتيباً لدى الأكاسيد.

٢: دور التربة:

تظهر الترب وركائز ادمصاص عموماً فيما يخص شراحتها للعناصر المعدنية فروقات ترجع، بالاستناد إلى العديد من المصادر، إلى أسباب عديدة يمكن أن يأتي في مقدمتها الأكاسيد، ولا سيما أكاسيد الحديد والمنجنيز، ومنرالات (فلزات، معادن) الطين، وكربونات الكالسيوم، والقوام إضافة إلى المادة العضوية ودرجة الـ pH، وكمون الأكسدة - إرجاع، والسعة التبادلية الكاتيونية. ففي شروط موحدة يمكن القول بأن كفاية الترب في حجز العناصر المعدنية وخصونها تزداد كلما زاد محتواها من الأكاسيد والكربونات والطين وكذلك كلما زاد قوامها نعومة. وبذلك وانطلاقاً من الدور الذي يمكن أن يلعبه التركيب المعدني يصبح تباين الترتيبين المدروستين بخواصهما ادمصاصية الكمية والنوعية احتمالاً قائماً، وذلك بحكم التباين بالتركيب المعدني الذي تنطوي عليه الترتيبان. وهنا يمكن القول بأن الوجه العام لهذا التباين عكسته منحنيات ادمصاص السابق الإشارة إليها، وأما الوجه الخاص فتشير إليه بيانات الجدول رقم (٤)، الذي يرتب الترتيبين على أساس شراحية كل منهما للعناصر المعدنية المدروسة تطبيقاً لنموذجي ادمصاص لانجمير وفرندليش. فبحسب نموذج لانجمير يمكن القول بأن بانياس كانت الأكثر شراحية تجاه الزنك والكادميوم والرصاص والأقل شراحية تجاه

النحاس، فيما لم تكن الترتيبان مختلفتين كثيراً فيما يخص اختياريتهما للخصائص. وأما نموذج فرندليش فقد أظهر شراهية أكبر لبانياس فيما يخص الزنك والنحاس والكاديميوم وشراهية أقل للخصائص. وبرغم عدم وجود قاعدة وحيدة واضحة يمكن للجوء إليها لتفسير الفرق بين الترتيبين لابد من التوقف عند التباين المنرالي بصفته العامل الذي يؤسس لظاهرة الاختيار. فبانياس تربة غنية بأكاسيد الحديد (٢٠%)، وكذلك غنية بالمنجنيز وبالتالي بأكاسيده، وهما من الركائز التي تظهر شراهية عالية وكفاية كبيرة لادمصاص العناصر المعدنية، الأمر الذي يمهد لدورها كعوامل استقطاب وحجز للعناصر النادرة في النظم البيئية. في هذا السياق يرى برومر وآخرون (Brummer *et al.*, 1988) أن الجوتيت يلعب الدور المذكور، مشيرين إلى أن ذلك يجرى بألية تشمل ادمصاصاً خارجياً يتركز على السطح، وانتشاراً من مواقع ادمصاص الخارجية إلى مواقع ارتباط داخل الشبكة البلورية، ومن ثم تثبيت كامل للمعدن داخل الشبكة. ويشير شيدجر وآخرون (Scheidegger *et al.*, 1997) في السياق ذاته إلى مقدرة الأكاسيد والطين على "التقاط" العناصر المعدنية (Ni, Pb, Cu, Zn, Cr, Cd) من خلال ادمصاصها ادمصاصاً نوعياً تتسخر له آليات متنوعة. ويبدو أن جزءاً من الصفة النوعية للادمصاص يأتي هنا محصلة لمقدرة المعدن المدمص على الدخول مع عنصر الشبكة المضيفة في شراكة يشكلان بها هيدروكسيداً مختلطاً أثبتته الوقائع التجريبية. في هذا الجانب، تثبت الشواهد، التي جاءت بها دراسات عديدة (Scheidegger *et al.*, 1997; Eick & Fendorf, 1998; Ford & Sparks, 2000; Yamaguchi *et al.*, 2001 and Peltier *et al.*, 2004) ادمصاص Ni, Zn, Co وعناصر معدنية أخرى من قبل سليكات وأكاسيد الألمنيوم يبدأ بتشكيل هيدروكسيد مزدوج مختلط (Me-Al LDH mixed metal-Al layered double hydroxide)، يمكن أن يتحول بمرور الوقت إلى بادئ (precursor) "فيلوسيليكاتي" Me-Al phyllosilicat يتمتع بالمزيد من الثبات والاستقرار. ولا تختلف هذه الألية عن الألية التي تصطبغ بها أكاسيد الحديد ادمصاصاً للعناصر المعدنية، فالقرائن المتوافرة هنا تشير أيضاً إلى أن ادمصاص بقود إلى تشكيل "أكسيد مزيج" (محلول أكسدي) (Coughlin & Stone, 1995 and Agib & Jarkass, 2008) سطحي في بدايته، دلالة بلا شك على قابلية الطرفين للدخول في ظاهرة إحلال تماثل (Isomorphic substitution).

جدول رقم (٤): ترتيب الترتيبين بحسب شراهيتهما للعناصر المعدنية المدروسة استناداً إلى ثابتي لانجمير وفرندليش.

العنصر metal	النموذج ادمصاصي (adsorption model)	
	فرندليش	لانجمير
Zn	Banias > Bouka	Banias > Bouka
Cd	Banias > Bouka	Banias > Bouka
Cu	Banias > Bouka	Banias > Bouka
Pb	Bouka > Banias	Banias > Bouka

وتشكل كربونات الكالسيوم من ناجيتها مكوناً بيولوجياً يمكن أن يكسب الترب الكسبية كفاية عالية في حجز العديد من العناصر المعدنية. هذا الدور تستطيع الكربونات القيام به بصورة غير مباشرة، وذلك عبر الخواص التنظيمية التي تضفيها على الجملة فتتحول التربة بفعلها إلى أوساط ترسيبية للعديد من العناصر المعدنية. وتستطيع الكربونات لعب الدور المذكور كركيزة ادمصاصية أيضاً، ولاسيما فيما يخص بعض العناصر المعدنية كالكاديميوم والزنك والكوبالت. في هذا الجانب يقارن بابادوبولس وروول (Papadopoulos and Rowell, 1988) بين الزنك والنحاس من حيث تفاعلها السطحي مع كربونات الكالسيوم، ويجدان أن للزنك سلوكاً يشبه سلوك الكادميوم إذ أنه يقود في أعقاب ادمصاصه إلى تشكيل محلول راسب سطحي مختلط من الصيغة $Zn_xCa_{1-x}CO_3$ يمكن أن يتناهي إلى كربونات الزنك $ZnCO_3$ لولا تعطيله بتشكيل كربونات - هيدروكسيدات الزنك $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ التي تفوق كربونات الزنك ثباتاً واستقراراً. وأما فيما يتعلق بالنحاس، فالباحثان يعتقدان دون أن يكونا أكثر جزماً، بأن النحاس يمكن أن يدمص بألية مشابهة تقود إلى تشكيل محلول صلب من الصيغة $Cu_xCa_{1-x}CO_3$ ، مشككين بإمكانية تحوله إلى طور كربونات $CuCO_3$ بسيط، ومرجحين أن يقع ما يجرى فعلاً عند الحدود "الترموديناميكية" لظاهرتي ادمصاص والترسيب. ويعكس هذا النمط التفاعلي مقدرة الزنك على استبدال الكالسيوم، وهو ما بينه ريدير وآخرون، وكذلك تشينغ وآخرون (Reeder *et al.*, 1999 ; Cheng *et al.* 1998). ويظن هنا بأن مقدرة الزنك على استبدال الكالسيوم بتتساق ثمانى يفضى إلى تشكيل $ZnCO_3$ بنظام بلورى مماثل لنظام الكالسييت، الأمر الذي يشكل، استناداً إلى الزنجا وريدير (Elzinga and Reeder, 2002)، في أن يستطبعه النحاس نظراً لظاهرة جان - تليلر التي يمكن أن يتعرض لها هذا المعدن في ثمانية الوجوه. ويعتقد

زانتشارا وآخرون (Zachara et al., 1991) فيما يتعلق بدور الكربونات أن الظاهرة التي تقوم من خلالها هذه الركيزة بإزاحة الكاديوم والزنك والكوبالت والنيكل من المحلول عند تراكيز متدنية هي ظاهرة ادمصاصية أكثر ترسيبية، ويفترضون في هذا السياق أن التبادل الكاتيوني بين المعدن والكالسيوم الذي يشغل بعض المواقع السطحية النوعية، $Ca^{2+} - Me^{2+}$ هو الآلية التي تحكم الظاهرة. انطلاقاً من هذه المواقع السطحية يمكن للمعدن بعدئذ أن يدخل الشبكة البلورية للكربونات ويستقر شاعلاً فيها بعض المواقع النوعية (Paquette and Reeder, 1995 and Reeder, 1996).

٣: الأدمصاص الأعظمي والخواص الفيزيوكيميائية للتربة:

أظهر تطبيق نموذج لانجمير أن للتربتين ساعات ادمصاصية قصوى (q_{max}) مرتفعة كانت في بوقا 349.6، 331، 343.6، 689.6 mmol/kg للزنك والكاديوم والنحاس والرصاص على الترتيب، فيما بلغت في بانياس وبالترتيب ذاته 371.74، 366، 480.8، 418 mmol/l وهنا يلاحظ بأن لبانياس ساعات ادمصاصية تفوق قليلاً ساعات بوقا ربما لانتساع السطح النوعي للتربة الأولى وامتداده وتفسيراً لارتفاع الساعات ادمصاصية، التي تدل من حيث المبدأ على اتساع السطح النوعي لركائز الأدمصاص، يمكن التكهن بأن جانباً منها يعود إلى ارتفاع نسبتي أكاسيد الحديد وكربونات الكالسيوم في بانياس وبوقا على التتابع. ولكن بالمقابل لا يمكن إغفال الدور الذي لعبته عملية الترسيب، فهي لا ريب كانت إلى جانب الأدمصاص لتشكل معه الظاهرتين المسؤولتين عن بلوغ الساعات ادمصاصية القصوى قيمها المرتفعة الآتفة الذكر. إلا أن هذه القيم، وبصرف النظر عن غلبة الظاهرة التي تتسبب بها، لا تشكل استثناء بالمقارنة مع المنشور عالمياً في هذا السياق. فالمعطيات تدل هنا على أن بعض الكميات ادمصاصية لبعض ركائز الأدمصاص الأوكسيدية، كالفهيدريت [الذي يمكن أن يدمص 1370 mmol/kg من الزنك (Trivedi et al., 2004)]، وأكسيد المنجنيز (الذي يدمص 1370 mmol/kg من الكاديوم عند درجة الـ pH 5 تزداد إلى 2200 عند درجة الـ pH 8.3 (Rubin and Mercer, 1981))، والطينية كالكاؤولينيت والبيروفيليت [الذين يدمصان نحو 300 mmol/kg من النيكل (Scheidegger et al., 1997)]، تماثل أحياناً أو تفوق الساعات ادمصاصية القصوى المسجلة في هذه الدراسة. وأما فيما يتعلق بالترتب، فقد سجل جوميز وآخرون (Gomes et al., 2001)، في تجارب لهم حول ادمصاص العديد من العناصر المعدنية من قبل ترب مختلفة، كميات ادمصاصية مرتفعة بلغت من أجل التركيز 50 mg/l في بعض الأحيان (100 mmol/kg) 12 mg/g_(soil) للكاديوم و 9 mg/g_(soil) (685 mmol/kg) للنحاس ونحو (240 mmol/kg) 50 mg/g_(soil) للرصاص و 9 mg/g_(soil) (140 mmol/kg) للزنك. وفي دراسة أخرى أجراها وهبة وزغلول (Wahba and Zaghloul, 2007) حول ادمصاص الرصاص والكاديوم والزنك من قبل المونتموريونيت والكاؤولينيت والكالسيت وجدوا أن النسبة المئوية التي جرى ادمصاصها بعد ٢٤٠ دقيقة توقفت على المعدن والتركيز المطبق منه والركيزة ادمصاصية. فقد بلغت النسبة المذكورة في حالة الكالسيت نحو ٩٨% من الرصاص ونحو ٨٩% من الكاديوم و٨٥% من الزنك عندما كان التركيز المطبق ppm 6000. وبالرغم من أن هذين الباحثين لا يقدمان البيانات الكافية من أجل حساب الأدمصاص منسوباً إلى وحدة الوزن، فمعطياتهما تنبئ بساعات ادمصاصية عالية تدل عليها النسب المئوية المسجلة.

ولإلقاء الضوء على الحالة الجيومترية للعناصر المعدنية على سطح الأدمصاص حسب "السطح النوعي الظاهري" الذي تشكله كل كمية ادمصاصية أعظمية لكل عنصر باعتبارها ناجمة عن ظاهرة الأدمصاص فقط، وبافتراض أنها تشكل طبقة ادمصاصية وحيدة تشغل كل ذرة فيها مساحة مربع ضلعه يساوي القطر (قطر الذرة). وكذلك حسب الشحنة الكهربائية التي يرتبها الأدمصاص الأعظمي تمهيداً للمقارنة مع السعة التبادلية الكاتيونية للتربة وشحنتها السالبة. في هذا الجانب وذلك تدل البيانات المدرجة في الجدول رقم (٥) على أن "السطح النوعي الظاهري" المحسوب على أساس الأدمصاص الأعظمي هو أقل من السطح النوعي المقاس تطبيقاً لنظرية BET. وبذلك وباستثناء الرصاص، يبدو أن النسبة التي تشغلها المعادن من السطح النوعي للتربة لا تزيد عن الخمس في أغلب الحالات، مما يعني أن سطح الأدمصاص لا يشكل حقلاً ادمصاصياً مستمراً بل سطحاً متميزاً إلى مواقع ادمصاصية فعالة تفصلها مساحات حرة "خاملة" وبموازاة ذلك تشير البيانات إلى أن الأدمصاص الأعظمي الذي سجلته العناصر المعدنية يفيض عن الشحنة الكهربائية السالبة المحسوبة انطلاقاً من السعة التبادلية الكاتيونية بمقدار مرتفع في بانياس وتراوح فيها بين 3.7 - 4.9 مرة، فيما تراوح في بوقا ما بين 2.6 و 2.9 مرة. تشكل هذه المعطيات بقراءتها الأولية دلالة على أن رابطة الأدمصاص لم تكن كهربائية ساكنة فحسب بل وكيميائية أيضاً، وتشير إلى أن ادمصاص الأيونات المعدنية لم يقتصر على مواقع الشحنة السالبة، بل شمل سواها من المواقع ادمصاصية النوعية، التي قد يكون الأدمصاص أكسب التربة من خلالها شحنة كهربائية موجبة. وفي السياق ذاته يمكن القول في حدود صلاحية

هذه البيانات، وبالتحديد عدد مرات الفائض "الادمصاصي"، وفي حدود سلامة الفرضيات التي قامت عليها، أن بانياس تبدو ركيزة ادمصاصية أغنى بمواقع الادمصاص النوعي مما يمنحها بعض التفوق من ناحية شراحتها للعناصر المدروسة وهو ما يتوافق والسلاسل الاختيارية التي قادت إليها بارامترات لانجمير وفردنليش. إلا أن ما لا يجب إغفاله أن ظاهرة الترسيب هي أيضاً، بامتزاجها بظاهرة الادمصاص وتداخلها معها، مسؤولة عن الادمصاص عما سبق، وكذلك الشحنة المكتسبة.

٤ : كفاية النموذجين وصدقتهما:

لقد انتشر نموذج لانجمير انتشاراً واسعاً في دراسة ادمصاص الذائبات على النظم الطبيعية، كالتربة والرسوبيات والأوساط المائية، ربما لامتيازه بالقدرة على التنبؤ بالادمصاص الأعظمي، وللمدلول الطاقى الواضح لثابته. إلا أن المعطيات المتناقضة تفيد هنا بأن كفاية هذا النموذج في التنبؤ بالمعطيات التجريبية متذبذبة وغير ثابتة، الأمر الذي يمكن أن يعزى إلى أسباب عديدة ترجع في الجوهر إلى التناقض بين الجملة ادمصاصية، كما تفترضها النظرية والجمال ادمصاصية التجريبية. فالجملة ادمصاصية بمقتضى نظرية لانجمير هي جملة "مثالية" تتألف من غاز بسيط وركيزة ادمصاصية بسيطة متجانسة من حيث مواقعها ادمصاصية السطحية. وبذلك لا ريب في أن تكون التربة بطوريتها: الصلب والسائل، نموذجاً معقداً للنماذج ادمصاصية، لا يمكن أن ينطبق عليه التوصيف المثالي للجملة ادمصاصية "اللانغوميرية" فلا ركيزة ادمصاص، وهي طور التربة الصلب، بسيطة متجانسة المواقع، ولا المدمص، وهو ذائبات محلول التربة، غاز بسيط انطلاقاً من هذا التباين بين نمطي الجملة ادمصاصية، الجملة ادمصاصية النظرية كما يراها نموذج لانجمير، والتربة، يبدو من المنطقي أن لا يعود نموذج لانجمير في كثير من الأحيان قادراً على التنبؤ بالمعطيات التجريبية لادمصاص الذائبات في النظم الطبيعية ولكن يضاف إلى ذلك بالمقابل أن استجابة المعطيات التجريبية للنظرية لا تعنى على الإطلاق بأن للجملة ادمصاصية خواص تشبه خواص الجملة ادمصاصية "اللانغوميرية" لقد أقر لانجمير منذ أن وضع نظريته بأن سطوح أى منها أكثر من طائفة واحدة من المواقع ادمصاصية المتباينة بمستوياتها الطاقية وخواصها ادمصاصية التفاعلية. وتشير المعطيات النظرية في حالات من هذا النوع إلى أن الادمصاص يستمر صعوداً في مقابل تغير الضغط التوازني مرات عديدة دون أن تظهر الكمية ادمصاصية سعياً نحو نهاية قصوى، ويرسم الطرفان، أى الضغط التوازني والكمية المدمصة، منحني ادمصاصياً يتوقف شكله على التوزيع الطاقى الفعلي للمواقع ادمصاصية (Rubin and Mercer, 1981).

جدول رقم (٥): بيان ببعض القرائن الفيزيوكيميائية المقاسة أو المحسوبة للتربتين وتأثير المعادن المدروسة فيها.

التربة	S (m ² /g)					S _{BET} (m ² /g)	S _M /S _{BET}				N _{CEC} /cm ²
	S _M (m ² /g)				Zn ²⁺		Cd*	Cu*	Pb*		
	Zn ²⁺	Cd*	Cu*	Pb*							
BK	*	5.8	8	5.4	26.4	0.19	0.26	0.18	0.87	2.4 x 10 ¹⁴	
	**	4.5	6.25	4.2	20.6	0.15	0.21	0.14	0.68		
BN	*	6.2	11.1	7.6	15.7	0.13	0.24	0.16	0.34	1.3 x 10 ¹⁴	
	**	4.8	8.7	5.9	12.3	0.11	0.19	0.13	0.27		

التربة	الكثافة ادمصاصية (Nm/cm ²) x 10 ¹⁴				Nm/N _{CEC}			
	Zn**	Cd**	Cu**	Pb**	Zn**	Cd**	Cu**	Pb**
BK*	7.00	6.25	6.8	6.9	2.92	2.6	2.83	2.88
BN*	4.86	4.77	6.35	5.45	3.74	3.67	4.88	4.19

التربة	CEC (C/cm ²) σ	σ ₊ (C/cm ²) x 10 ⁴				σ ₊ - σ _{CEC}			
		Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
BK	3.8 x 10 ¹⁴	2.24	2.0	2.2	2.2	0.00019	0.00016	0.00018	0.00018
BN	2.1 x 10 ¹⁴	1.56	1.5	2.04	1.75	0.00014	0.00013	0.00018	0.00015

BK = بوقا، BN = بانياس، S_M = السطح النوعي "الظاهري" المحسوب على أساس الادمصاص الأعظمي، S_{BET} = السطح النوعي تطبيقاً لنظرية BET، N_{CEC} = كثافة المواقع السالبة محسوبة على أساس السعة التبادلية الكاتيونية (CEC) المقاسة، N_M = كثافة المواقع الموجبة المكتسبة من الادمصاص الأعظمي، * = للمعدن تنسيق رباعي حيث A = r، 1.02، 0.7.

0.88, 0.68 للزنك والكاديوم والنحاس والرصاص على الترتيب، ** للمعدن تنسيق سداسى حيث $A = r$, 1.26, 0.81, 1.03, 0.83 للزنك والكاديوم والنحاس والرصاص على الترتيب.

من ناحية أخرى، يقوم اختيار نموذج لانجمير من ناحية كفايته على التنبؤ بالمعطيات التجريبية على تعيين ثابت لانجمير K_L والادمصاص الأعظمى q_{max} . إلا أن القيم التي تتعين لهذا الثابت تبقى فيما مرهونة بشدة بالادمصاص الأعظمى، الذي يجرى تعيينه انطلاقاً من منحى الادمصاص وعلى خلفية المعطيات التجريبية. وهنا لا بد من القول بأن الاتكاء المطلق على الكمية القصوى للادمصاص التي يجرى تعيينها تطبيقاً لمعادلة لانجمير لا يسلم من النقد، بل ثمة من يحذر من التعويل المفرط على القرينة المذكورة (الادمصاص الأعظمى) والطاقة المنبثقة من حسابها (Harter, 1984). في هذا السياق، يمكن القول بأن النقد الذي تواجهه نظرية لانجمير من هذه الناحية لا يفتقر إلى الحجة، ذلك أن القرائن النظرية والمشاهدات التجريبية تظهر أن الادمصاص الأعظمى الخاص بجملة ادمصاصية ما يمكن أن يتغير بتغير المجال التركيزى المطبق، هذا فضلاً عن أن الأمر يبقى بمجمله رهنا بتجانس سطح الادمصاص وتمائل مواقعه. من ناحية أخرى، يبدو من الابداهى أن يكون الحل الرياضى لعلاقة لانجمير غير الخطية (3) بمثابة الطريقة المثلى لتعيين هاتين القرينتين. لكن وبدلاً من اللجوء إلى هذه الطريقة، التي تقوم على التجريب والخطأ وتتطلب الكثير من الوقت والجهد، درجت العادة على أن تختبر النظرية وكفايتها بتحويل علاقة لانجمير إلى تابع من توابعها الخطية كالتابع الذى عرضته العلاقة (4). وتعيين بارامترى النظرية، أى الثابت K_L والادمصاص الأعظمى q_{max} ، يمكن بعدئذ قياس درجة التطابق بين المنحنى النظرى المحسوب والمنحنى التجريبى، ومن ثم التحقق فيما إذا كان الادمصاص يجرى وفق نموذج لانجمير الادمصاصى أم لا. وهنا يجدر القول بأن معامل الارتباط R^2 الخاص بتابع لانجمير الخطى يعد، ووفقاً للمتبع والمألوف، مؤشراً يدل على درجة التطابق بين المنحنيين، التجريبى والنظرى، ويعكس بقيمه المرتفعة تطابقاً أشد بين الطرفين. إلا أن القرائن والشواهد تدل على أن المدلول الذى يخص به معامل الارتباط باعتباره قرينة تعكس درجة التطابق بين النظرى والمقاس هو محل شك وارتياب، وعرضة للإخطاء ويحتاج إلى التدقيق (Rubin & Mercer, 1981 and Kun-Huang & Dar-Yuan, 1998)، إذ من غير المؤكد أن يكون المعامل المذكور صادقاً تماماً فى مدلوله ومعناه، الأمر الذى يمكن التذليل عليه بالعودة إلى الرسم البيانى (2)، الذى يأتى هنا بمثابة مثال وشاهد. ففى هذا الرسم يظهر التطابق بين المنحنيين، النظرى والتجريبى، تطابقاً ضعيفاً من أجل $R^2 = 0.98134$ أو منقوصاً من أجل $R^2 = 0.99292, 0.99562, 0.99376$. وهنا يفند ربن ومرسر (Rubin and Mercer, 1981) بعض الأسباب التى تخفف من التطابق بين المنحنى التجريبى والمنحنى النظرى، ويضع فى مقدمتها التتهيج الخطى لمعادلة لانجمير. فى هذا الجانب يرى الباحثان المذكوران أن عملية التتهيج الخطى، التى تعنى انتقالاً بالعلاقة بين التركيز التوازنى C_e والكمية المدمصة q من علاقة غير خطية إلى تابع خطى، تنطوى على نقض جزئى لشرط أو أكثر من شروط التتهيج الخطى. وتعد علاقة فرنديش من ناحيتها العلاقة التوأم لعلاقة لانجمير، ذلك أن الكثير من البحوث سعى إلى تحليل نتائج تطبيقاً للعلاقتين معاً من باب المقارنة والاستقصاء. إلا أن علاقة فرنديش تبدو العلاقة الأوسع انتشاراً وذلك لبساطة نموذجها، وخوله من تعقيدات نموذج لانجمير وتداعياته، وكما هو الحال فيما يخص اختبار نموذج لانجمير، يجرى التحقق من استجابة المعطيات التجريبية لنموذج فرنديش بتحويل علاقته "الأسية" إلى شكلها اللوغارىتمى الخطى فى العلاقة (2) تمهيداً للتمثيل البيانى فى الجملة الإحداثية $\log q$ vs $\log C_e$ ، الذى هو مقياس من خلال "خطيته" لدرجة استجابة المعطيات التجريبية للنموذج لاشك بأن هذه الطريقة من التمثيل البيانى تتسم بالبساطة وتقود بسهولة لى تعيين بارامترى الادمصاص (K_f, n) ، إلا أنها تترافق بالمقابل بانخفاض فعالية الاختبار وانخفاض درجة حساسيته فى هذا السياق، يمكن القول بأن التباين بين المعطيات التجريبية والمنحنى المحسوب قد يكون بالمقارنة مع نموذج لانجمير، أعمق وذلك أن العوامل التى تدعو إلى ذلك متعددة منها التتهيج الخطى، الذى يمكن أن يزداد تأثيره بالانتقال إلى الشكل اللوغارىتمى. أما العامل الأبرز فهو بلا ريب عامل بنوى ذاتى خاص بالنموذج حيث أن علاقة فرنديش تفترض بأن التابع الذى يربط الكمية الادمصاصية بالتركيز التوازنى هو تابع قوة. وبذلك فهى لا تستطيع التنبؤ بمنحنيات الادمصاص الخطية كما لا تستطيع التنبؤ بالادمصاص الأعظمى، وهى بهذا وذلك تقلص حدودها التطبيقية لتقتصر على مجال التراكيز التوازنية الانتقالية، التى يبدو من أجلها الادمصاص تابع قوة بالفعل. بهذا الشكل يصبح التباين بين المنحنى النظرى المحسوب بمساعدة هذا النموذج ومنحنى الادمصاص "اللانجميرى" الذى يتألف من الأقسام الثلاثة الرئيسية، تبايناً منطقياً على الأقل لأن تابع فرنديش لا يتوافق بالأصل مع مسار الظاهرة المقاسة لا فى بداية الادمصاص ولا فى نهايته. لهذه الأسباب مجتمعة يمكن بوجه عام تفسير انخفاض كفاية معادلة فرنديش بالمقارنة مع معادلة لانجمير فى التنبؤ بالمعطيات التجريبية للادمصاص فى هذه الدراسة،

وهو ما يظهر واضحاً في الرسومات البانية (الشكل رقم ٢)، التي تشير بجلاء إلى أن التباين بين النموذجين من ناحية قراءتهما للمعطيات التجريبية يبلغ أشده في حالة ادمصاص النحاس وبخاصة في بوقا • واللافت أن التطابق بين المنحنى التجريبي لادمصاص النحاس في هذه التربة والمنحنى النظري المحسوب تطبيقاً لعلاقة لانجمير يصل أفضل حالاته فيما التطابق بين المنحنيين يتدنى إلى أسونة تطبيقاً لنموذج فراندليش • لا شك بأن هذا هو المحصلة نتيجة منطقية تقوم على البنيتين الرياضيتين المختلفتين للنموذجين • إلا أن هذه النتيجة تعنى من ناحية أخرى أن التقاء النموذجين على قراءة المعطيات التجريبية وتوافقهما معا على التنبؤ بها أمر مرهون بالمجال التراكمي، ذلك أن هذا المجال هو الذى يحدد أين يبدأ ادمصاص وأين ينتهى، أى بعبارة أخرى هو الذى يحدد شكل المنحنى ومساره •

الشكل رقم (٢): ادمصاص الرصاص والنحاس في تربتى بوقا وبانياس: المربعات السوداء تمثل النقاط التجريبية، الخطوط المستمرة تمثل منحنيات لانجمير النظرية (المحسوبة)، الخطوط المنقطعة تمثل منحنيات فرنديش النظرية (المحسوبة) .

خاتمة

يعد التلوث بالعناصر المعدنية والسمية بها أحد أوجه التعدى على البيئة ببعديها الحضري والطبيعي، ولقد جاء الاهتمام به بعدما تفاقمت مسألة النفايات والمخلفات على تنوعها وتنوع مصادرها، وأصبح تصريف ما فيها من مخزون كيميائي - طاقى ضار معضلة متأزمة. فى هذا السياق، تلعب التربة دوراً بارزاً، بل ربما الدور الأبرز، نظراً لعلاقتها بالإنسان، ولمجمل خواصها الذاتية، الكيميائية والفيزيائية والحيوية، ثم لمواقعها المتميز فى النظام البيئي. وتستطيع التربة بالفعل أن تلعب الدور المذكور، وأن تخفف من الآثار الضارة للعناصر المعدنية، مسخرة من أجل ذلك آليات متنوعة كالادمصاص والترسيب. ولعل الأهمية التى يتمتع بها الادمصاص تأتى انطلاقاً من آليات متنوعة كالادمصاص والترسيب. ولعل الأهمية التى يتمتع بها الادمصاص تأتى انطلاقاً من سرعته، وبصفته الخطوة التى تؤسس لظاهرة الترسيب فى الغالب. وبذلك يبدو من الواضح أن للادمصاص شأنًا كبيراً فى ربط العناصر المعدنية فى التربة، وفى الحد من نقلها مع ماء الصرف إلى المياه الجوفية، ومن تسربها باتجاه مصبات أخرى، وربما أيضاً الحد من قابليتها للامتصاص من قبل النبات. وهنا يمكن القول بأن دراسة الادمصاص ومنحنياتها كانت دائما إحدى الوسائل التى تمكن، برغم بساطتها، من تقييم الدور الذى تلعبه التربة فى احتجاز المعادن والتجفيف من ضررها حيث أنها إحدى السبل التى تكشف عن درجة شراهية الترب للعناصر المعدنية واختيارتها لها. وتبرز فى هذا الجانب القيمة التطبيقية لنماذج الادمصاص عامة بصفاتها الأدوات التى تفيد فى درس المعطيات التجريبية وتحليلها، وبالتالي تقييم العلاقة بين طرفى الادمصاص، طاقة وشراهة واختيارية. ويمكن للمتبع أن يلاحظ أن نموذج فرندليش ولانجمير يتصدران النماذج الادمصاصية التى طبقت فى دراسة ادمصاص الذائبات من المحاليل المائية، بما فى ذلك ادمصاص العناصر المعدنية. ويستطيع المتبع أيضاً أن يتبين توافق هذين النموذجين، كل من ناحيته أو مجتمعين، والمعطيات التجريبية وكفايتهما فى التنبؤ بها تارة، وتناقضهما معها واخفاقهما فى قراءتها تارة أخرى. فى هذا السياق لابد من القول بأن نموذج لانجمير يثير من الجدل والنقاش أكثر مما يثيره نموذج فرندليش، لأن النموذج الأول جاء على خلفية نظرية متكاملة لها منطلقاتها وفرضياتها، فيما النموذج الثانى هو مجرد نموذج تجريبى بحت. وبذلك فالتطابق بين نموذج لانجمير والمعطيات التجريبية المقاسة للادمصاص كما تفترضها النظرية (نظرية لانجمير). وإذا كان نموذج فرندليش لا يثير النقاش من هذه الناحية، لأنه لا يفترض توصيفا مسبقاً لركيزة الادمصاص، فمرد اخفاقه ربما عاد بالدرجة الأولى إلى بنيته الرياضية التى تجعل الادمصاص لا حدود لكميته. ولكن بالمقابل لابد من القول بأن قيم أداء النماذج الادمصاصية، ومنها نموذجى فرندليش ولانجمير، لا يصح إلا إذا كانت الظاهرة المقاسة ظاهرة ادمصاصية صرفة، الأمر الذى لا يمكن الجزم به بصفة قاطعة ولا سيما فيما يخص ادمصاص العناصر المعدنية فى التربة والنظم الطبيعية الأخرى. فالمشاهدات تدل هنا على أن الترسيب يرافق الادمصاص ويتداخل معه، حتى بدءاً من تراكيز متدنية تتجاوزها المجالات "التراكمية" لتجارب الادمصاص فى الكثير من الأحيان. وبذلك وانطلاقاً من مجموع الأسباب الأنفة الذكر، يبدو من المنطقى أن تنقل الفائدة التطبيقية لنماذج الادمصاص فى تقييم الادمصاص كظاهرة نقيه، لها ثوابتها وبارامترات النوعية. إلا أن هذا لا يمنع، ولو فى الحدود الدنيا، من أن يكون للنماذج المذكورة فائدتها فى رصد الادمصاص "كادمصاص ظاهري" وبمنطق جمعي يمكن من المقارنة بين العناصر المعنية من حيث "ادمصاصها" من قبل ركيزة ادمصاصية ما، أو بين ركائز الادمصاص من حيث "ادمصاصها" لمعدن ما على هذا الأساس جاء استخدام نموذجى فرندليش ولانجمير فى هذه الدراسة وذلك فى محاولة لترتيب الزنك والكاديوم والنحاس والرصاص فى سلاسل اختيارية من حيث "ادمصاصها" فى تربة كلسية وثانية بازلتية. لقد دلت القرائن فى هذا السياق على امتياز نموذج لانجمير من حيث كفايته فى رصد الظاهرة، وأظهرت بعض التباين بين هذا النموذج ونموذج لرنديش فيما يتعلق بالسلاسل الاختيارية التى أفضى إليها كل منهما. إلا أن السلاسل الناتجة أشارت بوضوح، وبصر فالنظر عن النموذج المطبق والتربة التى قامت بالادمصاص، إلى تقدم النحاس والرصاص بشراهيتهما على الكاديوم والزنك، وأشارت أيضاً إلى السلوك المتبدل لكل من الرصاص والنحاس فى الثنائية $Pb - Cu$ ، والسلوك المتبدل للزنك والكاديوم فى الثنائية $Zn - Cd$. وفى موازاة ذلك دل تطبيق نموذج لانجمير على أن بانياس كانت الأكثر شراهة تجاه الزنك والكاديوم والرصاص. وأما نموذج فرندليش فقد دل على شراهة أكبر لبانياس فيما يخص الزنك والنحاس والكاديوم وشراهة أقل للرصاص. ويعيداً عن تقييم سلوكيات الجمل الادمصاصية التى شملتها هذه الدراسة من حيث الشراهة والاختيارية، لابد من القول بأن التوافق الذى أظهره النموذجان فى قراءة المعطيات التجريبية تارة وتباينهما فى ذلك تارة أخرى، يبدوان منطقيين، وذلك على الأقل بحكم البنييتين الرياضيتين المختلفتين اللتين تأسس عليهما النموذجان. وهنا لا يمكن إغفال الدور الذى يلعبه المجال التركيزى الذى يقاس فيه الادمصاص، ذلك أن هذا المجال هو الذى يحدد أين يبدأ الادمصاص وأين ينتهى، أى بعبارة أخرى هو الذى يحدد شكل منحني الادمصاص ومسارهن ويمهد بالتالى إلى إلتقاء النموذجين أو إلى تفارقهما.

ومهما يكن من أمر التقى النموذجان على قراءة المعطيات التجريبية أم تباينا فيها، فهذا وذلك لا يلغيان الاختلاف البنوي بين النموذجين.

المراجع

- Agib, A. (2004). Colloid and Colloidal properties. Tishreen Uni. Ed. Lattakia, Syr. 508 P.
- Agib, A. and F. Jarkass (2008). Prediction of zinc precipitation accompanying sorption process in calcareous and basaltic soils. Tish. Uni. J. Res. Sci. Stu. (in press).
- Anderson, M.A. and J. Rubin (1981). Adsorption of In organics at Solid-Liquid Interfaces. Ann Arbor Sci.
- Benjamin, M.M. and J.O. Leckie (1981). Multiple-site adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. J. Colloid Interface Sci. 79: 209 – 221.
- Brüemmer, G.W., J. Gerth and K.G. Tiller (1988). Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. Europ. J. Soil Sci. 39: 37 – 52.
- Catts, J.G. and D. Langmuir (1986). Adsorption of Cu, Pb and Zn by MnO₂: Applicability of binding-surface complexation model. Appl. Geochem. 1: 255 – 264.
- Cavallaro, N. and M.B. McBride (1978). Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 550 – 556.
- Cheng, L.; N.C. Sturchio, J.C. Woicik, K.M. Kemner, P.F. Lyman and M.J. Bedzyk (1998). High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface. Surf. Sci. 415: L 976 – 982.
- Coughlin, B.R. and A.T. Stone (1995). The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. Environ. Sci. Technol. 29: 2445 – 2455.
- Donaldson, J.D. and M.J. Fuller (1968). Ion exchange properties of tin (IV) materials-1. Hydrous tin (IV) oxide and its cation exchange properties. J. Inorg. Nuci. Chem. 30: 1083 – 1092.
- Eick, M.J. and S.E. Fendorf (1998). Reaction sequence of nickel (II) with kaolinite: mineral dissolution and surface complexation and precipitation. Soil Sci. Soc. Am. J. 62: 1257 – 1267.
- Elprince, A.M. and G. Sposito (1981). Thermodynamic derivation of equations of Langmuir-type for ion equilibrium in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 45: 277 – 282.
- Elzinga, E.J. and R.J. Reeder (2002). X-ray absorption study of Cu²⁺ and Zn²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. Geochem. Cosmochm. Acta. 66: 3943 – 3954.
- Forbes, E.A.; A.M. Posner and J.P. Quirk (1976). The specific adsorption of divalent Cd, Co, Pb and Zn on goethite. J. Soil Sci. 27: 154 – 166.
- Ford, R.G. and D.L. Sparks (2000). The nature of Zn precipitates formed in presence of pyrophyllite. Environ. Sci. Technol. 34: 2479 – 2483.
- Gadde, R.R. and H.A. Laitinen (1974). Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. Anal. Chem. 46: 2022 – 2026.

- Gomes, P.C.; P.F. Mauricio, A.G. da Siva; E. de S. MendonCa and A.R. Netto (2001). Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 115 – 1121.
- Hanter, R.D. (1984). Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 749 – 752.
- Hsu, P.H. (1989). Aluminum oxides and hydroxides, 331 – 378, in J. B. Dixon and S.B. Weed. (ed) *Minerals in soil environments*. ASA and SSA, Madison.
- Kinniburgh, D.G.; M.L. Jackson and J.K. Syers (1976). Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 796 – 799.
- Kinniburgh, D.G. and M.L. Jackson (1978). Adsorption of mercury (II) by iron hydrous oxides gel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 45 – 47.
- Kun-Huang, H. and L. Dar-Yuan (1998). Comparisons of linear and nonlinear Langmuir and Freundlich curve-fit in the study of Cu, Cd and Pb adsorption on Taiwan Soils. *Soil Sci.* 163, 2: 115 – 121.
- James, R.O. and T.W. Healy (1972). Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. II- Charge reversal of SiO₂ and TiO₂ colloids by Co (II), La (III) and Th (IV) as model systems. *J. Interface Sci.* 40: 53 – 64.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental soil chemistry*. Oxford University Press. New York.
- McKenzie, R.M. (1972). The sorption of some heavy metals by the lower oxides of manganese. *Geoderma* 8: 29 – 35.
- O'Connor, G.A.; C. O'Connor and G.R. Cline (1984). Sorption of cadmium by calcareous soils: Influence of solution composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1244 – 1247.
- Papadopoulos, P. and D. Rowell (1988). The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Eur. J. Soil Sci.*, 39: 23 – 36.
- Paquette, J. and R.J. Reeder (1995). Relationship between surface structure, growth mechanism and trace element incorporation in calcite. *Geochem. Cosmochm. Acta.* 59: 735 – 749.
- Pardo, M.T. (2000). Sorption of lead, copper, zinc. And cadmium by soils. Effect of nitriloacetic acid on metal retention. 31: 1 – 2: 31 – 40.
- Peltier, E.; R. Allada; A. Navrotsky and D.L. Sparks (2004). Formation and stability of nickel soil precipitates. *Symposia*, 1262 – 1266.
- Reeder, R.J. (1996). Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochem. Cosmochm. Acta.* 60: 1542 – 1552.
- Reeder, R.J.; G.M. Lambie and P.A. Northrup (1999). XAFS study of the coordination and local relaxation around Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ and Ba²⁺ trace elements in calcite. *Am. Mineral.* 84: 1049 – 1060.
- Rubin, A.J. and D.L. Mercer (1981). Adsorption of free and complexed metals from solution by activated carbon. 295 – 325. In M.A. Anderson and J. Rubin (ed) *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Ann Arbor Sci.
- Scheidegger, A.M.; G.M. Lambie and D.L. Sparks (1997). Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon sorption on clays and aluminum oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 186: 118 – 128.

- Shuman, L.M. (1975). The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 454 – 458.
- Sposito, G. (1982). On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena: II. The "two surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1147 – 1152.
- Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils.* Oxford University Press. New York.
- Tewari, P.H.; A.B. Campbell and W. Lee (1972). Adsorption of Co^{2+} by oxides from aqueous solution. *Can. J. Chem.* 50: 1642 – 1648.
- Trivedi, P.; J.A. Dyer, D.L. Sparks and K. Pandya (2004). Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.* 270: 77 – 85.
- Wahbba, M.M. and A.M. Zaghloul (2007). Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil minerals. *J. Applied Sci. Res.* 3: 421 – 426.
- Yamaguchi, N.U.; A.C. Scheinost and D.L. Sparks (2001). Surface- induced nickel hydroxide precipitation in the presence of citrate and salicylate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 729 – 736.
- Zachara, J.M.; C.E. Cowan and C.T. Resch (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 55: 1549 – 1562.
- Zasoski, R.J. and R.G. Burau (1988). Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 81 – 87.

APPLICATION OF LANGMUIR AND FREUNDLICH EQUATIONS TO PREDICT Zn, Cd, Cu and Pb ADSORPTION SELECTIVITY IN CALCAREOUS AND BASAL TIC SOILS

Agib, A. and F. Jarkass

**Dept. of Soil and Water Sciences, College of Agric., Tishreen Univ.,
Syria e-mail: aliagib@aloolasy**

ABSTRACT

Adsorption is responsible for retention, redistribution, fate and bio-availability of metals in soils and sediments. A batch experiment was conducted to evaluate zinc, cadmium, copper and lead adsorption by calcareous (Bouka) and basaltic (Baniyas) soils. Sorption data fit better Langmuir adsorption equation as compared to Freundlich equation. The selectivity sequences as predicted using Langmuir model were $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} \sim \text{Zn}$ and $\text{Cu} \sim \text{Pb} > \text{Cd} \sim \text{Zn}$ respectively for Bouka and Baniyas soils. The comparative sequences according to Freundlich model were $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ and $\text{Cu} > \text{Pb} \sim \text{Zn} \sim \text{Cd}$. It is obvious that, independently of the type of soil and model, lead and copper distinguished of zinc and cadmium by their higher affinity. Dependently of model applied, the two soils expressed a slightly different affinities for metals retention. According to Langmuir model, Basaltic soil has got higher affinity for Zn, Cd and Pb. Still, according to Freundlich model, this soil has shown greater affinity for also Zn, Cd in addition to Cu, but lesser for Pb.

Keywords: metals, adsorption, sorption, precipitation, affinity, selectivity, Langmuir, Freundlich.