تطبيق بعض المعايير الثرموديناميكية لامتزاز الزنك في أربعة نماذج ترب من شمال العراق

مجبل محمد عبيد الجميلي وحذيفة معن نجم الحمندي
كلية الزراعة / جامعة تكريت

الخلاصـــة

يعتبر الامتزاز من أهم العمليات الكيميائية التي تجري في التربة فهو يحدد الكمية الجاهزة من العناصر الغذائية للنبات، بينما تقدم معاملات الامتزاز معلومات مفيدة حول سعة امتزاز التربة وطاقة الربط للعنصر الممتز ومعامل توزيع العنصر في محلول التربة ويمكن استعمال بيانات الامتزاز في تقدير متغيرات الثرموداينميك . اجريت تجربة على أربع نماذج تربة تعود الى أربع محافظات في شمال العراق هي كركوك، دهوك، نينوى واربيل لتقييم عملية امتزاز الزنك في هذه الترب باستعمال معادلتيّ Freundlich و Langmiur وبالاعتماد على بيانات نتائج الامتزاز تم تقدير متغيرات الثرموداينمك التالية Kº ، ΔGº، ΔHº، ΔSº وأظهرت النتائج بأن المعادلات الخطية لكل من Freundlich و Langmiur قد نجحت في وصف عملية امتزاز الزنك في هذه الترب لحصولها على معامل تحديد احصائي R^2 تراوح مابين(0.90 – 0.98) و (0.83 – 0.97) وعلى التوالي . إن قيم ثابت الاتزان الثرموديناميكي Kº ازدادت بارتفاع درجة الحرارة من 25Cº الى 40Cº في جميع الترب. إن قيم ΔGº عند40Cº و25Cº كانت سالبة وتراوحت مابين (12.85- الى 16.94-) كيلو.جول.مول$^{-1}$ و (9.65– الى 10.68-) كيلو.جول.مول$^{-1}$على التوالي . إن قيم ΔHº وΔSº كانت موجبة وتراوحت مابين (54.04_ 113.54) كيلو.جول.مول$^{-1}$ و (213.70_ 416.86) كيلو.جول.مول$^{-1}$على التوالي. ان عملية امتزاز الزنك في هذه الترب هو تفاعل تلقائي Spontaneous وذلك للقيم السالبة لـ ΔGº وتزداد تلقائيته بزيادة درجة الحرارة . كما ان تفاعل الزنك في هذه الترب هو من نوع endothermic وذلك للقيم الموجبة لـ ΔHº . كما ان هناك عشوائية مرافقة لعملية امتزاز الزنك في هذه الترب وذلك للقيم الموجبة لـ Δ Sº .

الكلمات المفتاحية:
متغيرات الثرموديناميك ، امتزاز الزنك ،العشوائية

للمراسلة :
مجبل محمد عبيد الجميلي
البريد الالكتروني:
Dr.mijbilaljumaily@yahoo.com
حذيفة معن نجم الحمندي
E.nhodhayfa@yahoo.com

Application Of Some Thermodynamic Parameters Of Zinc Adsorption With Four Soil Samples From North Of Iraq

Mijbil . M. Abaid AL-jumaily and Hudhaifa .M. Najim
Tikrit University / Agriculture College

ABSTRACT

Adsorption is one of the most important chemical process in soil . which determine the availability of nutrient elements to plant , while sorption isotherms provide useful information about sorption capacity , binding energy of adsorbed element and distribution coefficient in soil solution . Adsorption data can be used to determined thermodynamic parameters . An experiment was conducted with four soils samples belong to four Iraqi province in north of Iraq, Kirkuk , Duhock , Ninava and Erbile , to evaluate zinc adsorption in these soils using Langmiur and Freundlich equations . Depending on adsorption results data , the following thermodynamic parameters were determined : K° , ΔG° , ΔH° and ΔS° . Results showed that both Langmiur and Freundlich liner equations succeed in description of zinc adsorption in these soils by determination coefficient R^2 ranged from (0.90 – 0.98) and (0.83 – 0.97) respectively . The values of Dynamic equilibrium constant K° increased as temperature increased from 25C° to 40C° in all of soils . The values of ΔG° at 40C° and 25C° were negative and ranged from (-12.85 to -16.94) K.J.mole^{-1} and (-9.65 to -10.68) K.J.mole^{-1} respectively . The values of ΔH° and ΔS° were positive and ranged between (54.04 - 113.54) K.J.mole^{-1} and (213.70 - 416.86) J.mole^{-1} respectively . Zinc

Key words :
Thermodynamic parameters, Zinc adsorption Randomness .

Correspondence:
Mijbil . M. A. AL-jumaily
E-mail:
Dr.mijbilaljumaily@yahoo.com
Hudhaifa .M. Najim
E-mail:
E.nhodhayfa@yahoo.com

adsorption in these soils is spontaneous because of the negative values of ΔG° and spontaneity increased as temperature increased. Zinc reaction in these soils is endothermic because of the positive values of ΔH° . And a randomness combine zinc adsorption in these soils because of the positive values of ΔS° .

المقدمة:

يعتبر الامتزاز Adsorption من التفاعلات الكيميائية التي تحدث بين الطور الصلب والطور السائل وغالباً مايصاحبه حدوث تحرر للعناصر من الطور الصلب الى الطور السائل . اي ان الامتزاز يصف علاقة الاتزان للعناصر مابين الطورين (Sparks ، 1998). لذلك فهو يحدد كميات العناصر المغذية للنبات وحركتها داخل محلول التربة والكميات المحتجزة على الطور الصلب لذلك يعتبر الامتزاز العملية الاساسية المتحكمة بانتقال المغذيات ومختلف المركبات داخل التربة (Dandanmozd و Hossienpur ، 2010) . وهناك العديد من المعادلات التي تصف عملية امتزاز الزنك في التربة ومنها معادلات Langmiur ذات السطح الواحد وذات السطحين Gunary , Dubnin- Radoskovich , Temkin Freundlich, وغيرها ولكل معادلة خصائصها الفنية المتميزة (Thajeel ، 2013) (Safarzadeh وآخرون ، 2010). وبالرغم من ان معادلات الامتزاز تعتبر تقنية مناسبة يمكن عن طريقها التعرف على الكمية المحتجزة من العنصر وقوة ارتباطها (Arias وآخرون ، 2006) الا إننا نبقى بحاجة الى معرفة نوع التفاعلات الكيميائية المرافقة لعملية الامتزاز وطبيعتها والظروف المرافقة لها. ولكن يمكن باستخدام معايير الثرموداينمك Thermodynamic الحصول على بعض المعلومات المتعلقة بطبيعة التفاعلات أو التنبؤ بمصير العنصر النهائي في نظام التربة في المراحل المبكرة الأولى من عدم الاتزان (Sposito،1984) وتقدم معادلة Hoff–Vant التقليدية :– $\Delta G^{o} = -RT \ln k$

مدخلاً مناسباً للتعرف على مقدار الطاقة المرافقة لعملية التفاعل الكيميائي من خلال قيمها الموجبة والسالبة (Wang و Xing ، 2002) وتمثل متغيرات الطاقة الحرة لـ Gibbs (ΔG^{o}) Gibbs Free Energy كمية الطاقة اللازمة لانتقال عنصر من الطور السائل الى منطقة الطبقة المزدوجة او الوصول الى سطوح المعادن واشارتها تعبر عن مدى تلقائية التفاعل مابين العنصر والطور الصلب. في حين تشير قيم ΔH^{o} الى (enthalpy) التفاعل الكيميائي هل هو من نوع Endothemic أو Exothemic (Dali-youcef وآخرون ، 2006).

كما تشير نتائج قيم (ΔS^{o}) الى مستوى العشوائية Randomness المرافق للتفاعل الكيميائي عند منطقة تداخل الطور الصلب بالطور السائل وزيادة قيمها تعني زيادة العشوائية وانخفاضها يعني العكس (Abou-Mesalam ، 2003). لذلك نعتقد من الضروري تكثيف الدراسات الخاصة بعملية امتزاز العناصر الصغرى باتجاه استخدام معايير الثرموداينمك لتفسير نتائجها .

المواد وطرائق العمل

1– اخذت نماذج الترب من عمق 10 سم ومن اطراف الحدود البلدية للمحافظات الاربعة. دهوك ، نينوى ، كركوك و اربيل متوخين الابتعاد عن مناطق فعاليات الانسان.

2– جففت الترب هوائياً وطحنت ومررت بمنخل قطر فتحاته 2 ملم لاستخدامها في تحليل التربة ودراسة عملية الامتزاز.

3– دراسة عملية الامتزاز

ا– وضع 1 غم من كل تربة في أنبوبة اختبار سعة 50 مل

ب– اضيف الى التربة 40 مل من محلول 0.01 مولاري CaCl2 الحاوي على التراكيز التالية من عنصر الزنك وباستعمال ملح ZnCl2 (0,5,10,15,20,25,30) ملغم.لتر–1

ج– تم تكرار العملية (ب) على جميع الترب وبواقع مكررين لكل تركيز

د- وضعت أنابيب الاختبار في رجاج لمدة ساعة واحدة وتركت لغرض تحقيق الاتزان الديناميكي ولمدة 24 ساعة في درجة حرارة 25Cº والمجموعة الاخرى تركت بدرجة حرارة 40Cº في حمام مائي

هـ- بعد انتهاء فترة الاتزان رشحت التربة وتم قياس تركيز الزنك في المحلول المستخلص بواسطة جهاز A.A. Spectrophotometer

و- تم تقييم عملية امتزاز الزنك في هذه الترب باعتماد معادلتي :-

1- معادلة لانكماير التقليدية ذات السطح الواحد Langmiur Conventional equation

$$Ce/q = 1/Kb + Ce/b$$

2- معادلة فروند لخ Freundlich equation

$$\text{Loq q} = \text{loqKf} + \text{n loq Ce}$$

حيث :-

Ce = تركيز الزنك بمحلول الاتزان ملغم.لتر$^{-1}$

q = كمية الزنك الممتزة ملغم.كغم$^{-1}$

b= الامتزاز الاقصى ملغم.كغم$^{-1}$

k= معامل طاقة الربط لتر.غم$^{-1}$

Kf = معامل التوزيع

n = ثابت تجريبي

3- الطاقة الحرة ل Gibbs

$$\Delta G^{\circ} = - RT\ln K^{\circ}$$

$$K^{\circ} = \ln Cs/Ce\ Vs.Cs$$

(Dandanmozd و Hossienpur ، 2010)

$$\Delta H^{\circ} = \left(\frac{R\,T_1T_2}{T_2 - T_1}\right) ln \frac{K^{\circ}_2}{K^{\circ}_1}$$

(Karak وآخرون ، 2014) $\Delta S^{\circ}_T = \left(\frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T}\right)$

النتائج والمناقشة :

يوضح الجدول (1) أهم الخصائص الكيميائية للترب قيد الدراسة والتي لها علاقة مباشرة بعملية امتزاز الزنك وهي محتواها من الطين ، المادة العضوية وكاربونات الكالسيوم . وقد تبين من النتائج بأن كل من معادلة Langmiur ومعادلة Freundlich قد تمكنتا من وصف عملية امتزاز الزنك في هذه الترب لحصولهما على معامل تحديد احصائي R^2 تراوح مابين (0.90 – 0.98) و (0.83 – 0.97) وعلى التوالي . جدول (2) وجدول (4) والاشكال (1 , 2 , 3 , 4) . ويوضح جدول (2) قيم ثوابت عملية امتزاز الزنك لمعادلتيّ Langmiur و Freundlich عند درجة حرارة 25Cº و 40Cº ونلاحظ من الجدول اعلاه بأن قيم ثابت معادلة Freundlich ($1/n$) للترب المدروسة تراوح مابين (0.84 –1.02) وطبقاً لما ذكره Wong (2007) فأن القيم المرتفعة لهذا الثابت تعني انخفاض في قيمة طاقة الربط وهذا مايبدو واضحاً من خلال قيم (KL) في معادلة Langmiur حيث نلاحظ عند درجة حرارة 25Cº قيم منخفضة لطاقة الربط لتربتيّ كركوك ودهوك بينما كانت قيم طاقة الربط أعلى بالنسبة لتربتيّ نينوى واربيل وفيما يتعلق بقيم (Kf) أو معامل الاتزان الجزيئي equilibrium partition coefficient فهو ذو علاقة ايجابية بسعة امتزاز التربة لعنصر الزنك (Gomes وآخرون ، 2001) ويمكن ان يستخدم كمعيار لمقارنة سعة امتزاز الترب فيما بينها (Safarzadeh وآخرون ، 2010) حيث نلاحظ من جدول (2) وعند درجة حرارة 25Cº بأن قيم (Kf) لمعادلة Freundlich لتربتيّ كركوك ودهوك كانت (749 و 617) لتر.كغم$^{-1}$ على التوالي وجاءت متأثرة بارتفاع محتوى هذه الترب من الطين والكلس

CaCO3 بينما كانت قيم Kf لتربتيّ نينوى واربيل (307.5 و 538.1) لتر.كغم$^{-1}$ على التوالي وان ارتفاع قيمة Kf تربة اربيل ربما يعود الى ارتفاع محتواها من المادة العضوية مقارنة بتربة نينوى. وينطبق هذا التفسير ايضاً على قيم معادلة Langmiur عند درجة 25Cº حيث نلاحظ بأن قيم الامتزاز الاقصى (b) جاء متأثراً هو الاخر بمحتوى هذه الترب من الطين والكلس وقد كانت قيمه لترب كركوك ، دهوك ، نينوى واربيل (41.66، 33.33، 17.24، 23.80) *ملغم.كغم$^{-1}$* على التوالي. اما قيم (Kd) او معامل التوزيع Distribution Coefficient فقد جاءت نتائجه متأثرة بطاقة الربط أكثر من تأثرها بسعة الامتزاز حيث بلغت طاقة ربط الزنك في تربة اربيل 140.84 لتر.غم$^{-1}$ وربما يعود هذا الى ارتفاع محتوى تربة اربيل من المادة العضوية (16.8) غم.كغم$^{-1}$ ومن المعروف بأن المادة العضوية تحتوي على مجاميع عضوية فعالة ونشطة تسلك سلوك سطوح الامتزاز وتتميز بطاقة ربط عالية (Dahiya وآخرون ، 2005) لذلك جاءت قيم معامل التوزيع (Kd) لتربتيّ نينوى واربيل (1436.66 و 3352.11) لتر.كغم$^{-1}$ على التوالي أعلى من قيم معامل التوزيع Kd لتربتيّ كركوك ودهوك (925.77 و 775.11) لتر.كغم$^{-1}$. أما تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز نلاحظ بأن قيم ثابت Freundlich ($1/n$) انخفض عما كان عليه مما يعني ان هناك ارتفاع في قيم طاقة الربط عند درجة حرارة 40Cº حيث بلغت طاقة ربط الزنك في تربتيّ كركوك ودهوك (80 و 100) لتر.غم$^{-1}$ ومن المعروف بأن درجة الحرارة لاتؤثر فقط على زيادة الكمية الممتزة من العنصر وانما يمكن أن تحرف مسار عملية الامتزاز وتحوله من امتزاز فيزيائي الى امتزاز كيميائي (Sparks، 1995). كما نلاحظ من الجدول (2) بأن قيم Kf لتربتيّ نينوى واربيل عند درجة حرارة 40Cº قد ارتفعت الى (1317.8 و 2605.5) لتر.كغم$^{-1}$ وربما يعود هذا الارتفاع الى اختلاف نوع معادن الطين السائدة مقارنة بتربتيّ كركوك ودهوك والتي زادت مواقع التبادل فيها بزيادة درجة الحرارة وهذا يتفق مع ما ذكره Bouberka وآخرون (2005) من أن درجة الحرارة تساهم في تنشيط وزيادة عدد مواقع التبادل الفعالة . ومن جدول (2) نلاحظ أيضاً بأن هناك زيادة في قيم سعة الامتزاز (b) بالنسبة لمعادلة Langmiur ولجميع الترب عند درجة حرارة 40Cº فقد تراوحت ما بين (71.4–125) غم.كغم$^{-1}$. أما طاقة الربط فقد تراوحت ما بين (40.16 و 100) لتر.غم$^{-1}$ وكذلك ازدادت قيم Kd في معادلة Langmiur عند درجة حرارة 40Cº بمقدار 10 مرات تقريباً بالنسبة لتربتيّ كركوك ودهوك بفعل زيادة طاقة الربط وسعة الامتزاز (b) وازدادت3 مرات تقريباً لتربة نينوى بينما بقيت قيمة Kd لتربة أربيل على حالها . ويعود هذا الاختلاف الى انخفاض محتوى تربة نينوى من الكلس قياساً لتربتيّ كركوك ودهوك بينما بقاء قيمة Kd على حالها دون تأثير بالنسبة لتربة أربيل فربما يعود الى محتوى تربة أربيل من المادة العضوية (16.8) غم.كغم$^{-1}$ ومن المعروف بأن تحلل الاحماض العضوية بفعل الحرارة يطلق أيونات الـ H^+ في محلول الاتزان والتي سوف تكون قادرة على منافسة أيون الـ Zn في عملية الامتزاز على أسطح التبادل (Almas وآخرون ، 1999).

جدول (1) بعض الخصائص الكيميائية للترب قيد الدراسة

موقع التربة	pH	E.C ds.m^{-1}	C.E.C سنتي.مول.كغم$^{-1}$	O.M	$CaCo_3$	clay	silt	sand	Texture
				غم.كغم$^{-1}$					
كركوك	7.46	1.54	22	12.2	182	33	40	27	Clay Loam
دهوك	7.40	1.25	24	12.7	226	30	36	34	Clay Loam
نينوى	7.35	1.36	18	14.4	165	25	40	35	Loam
أربيل	7.28	1.72	20	16.8	140	28	38	34	Clay Loam

جدول (2) ثوابت امتزاز الزنك وفقاً لمعادلة لانكماير وفرندلخ عند درجة حرارة 25Cº و40Cº

Freundlich				Langmiur						نوع التربة
25Cº		40Cº		25Cº			40Cº			
$1/n$	Kf	$1/n$	Kf	b	KL	Kd	b	KL	Kd	
1.02	749	0.68	1418.7	41.66	22.22	925.77	125.00	80	10000	كركوك
1.01	617.8	0.80	1468.5	33.33	23.25	775.11	100.00	100	10000	دهوك
0.84	307.5	0.86	1317.8	17.24	83.33	1436.66	71.42	70.42	5029.5	نينوى
0.97	538.1	1.35	2605.5	23.8	140.84	3352.11	83.33	40.16	3346.5	أربيل

جدول (3) بعض المعايير الثرموديناميكية (ΔS°، ΔH°_T ، ΔG°_T) للترب قيد الدراسة

ΔSº جول.مول$^{-1}$		ΔHº كيلو.جول.مول$^{-1}$	ΔGº كيلو.جول.مول$^{-1}$		Kº		نوع التربة
40Cº	25Cº		40Cº	25Cº	K2 40Cº	K1 25Cº	
416.86	416.84	113.54	-16.94	-10.68	679.9	75.32	كركوك
326.90	326.91	87.28	-15.04	-10.14	327.95	60.44	دهوك
256.19	256.20	66.51	-13.68	-9.84	193.89	53.43	نينوى
213.70	213.69	54.04	-12.85	-9.65	141.09	49.51	أربيل

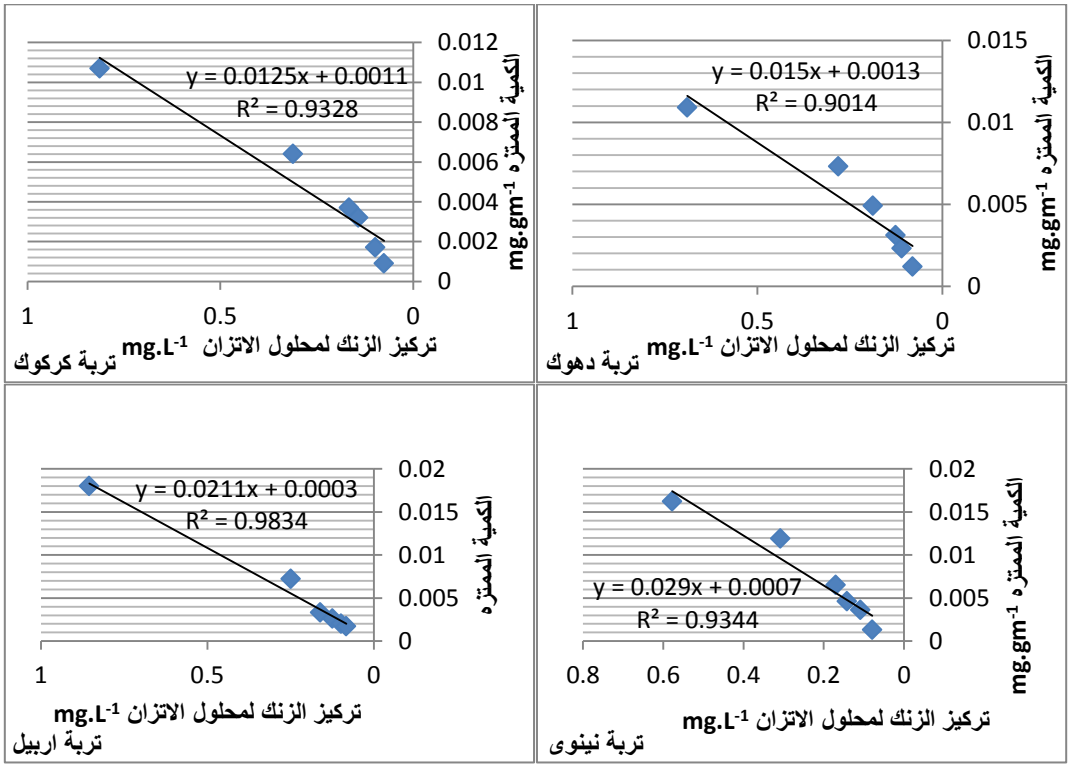
جدول (4) قيم معامل التحديد الاحصائي R^2والخطأ القياسي S.E

Freundlich				Langmiur				نوع التربة
40Cº		25Cº		40Cº		25Cº		
S.E	R_2	S.E	R_2	S.E	R_2	S.E	R_2	
0.234	0.83	0.108	0.90	0.0006	0.92	0.0016	0.93	كركوك
0.153	0.85	0.108	0.90	0.0002	0.93	0.0011	0.90	دهوك
0.126	0.91	0.125	0.89	0.0005	0.91	0.0014	0.93	نينوى
0.099	0.92	0.057	0.97	0.0004	0.95	0.0008	0.98	أربيل

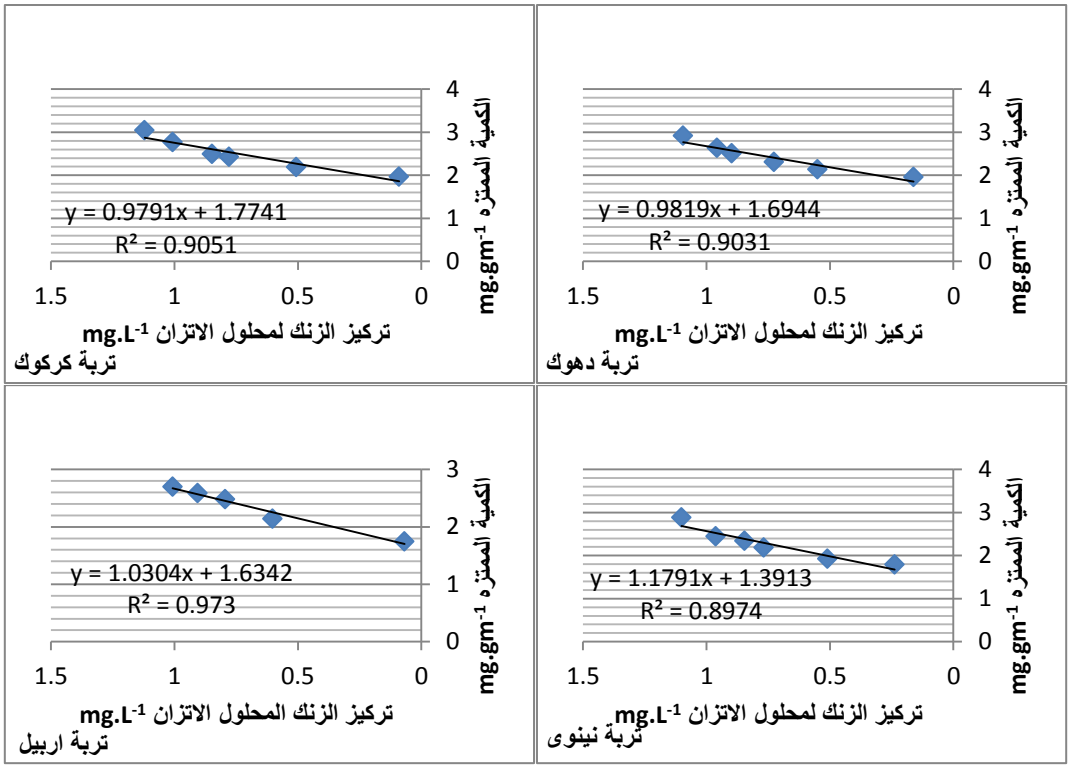
المعايير الثرموديناميكية لامتزاز الزنك :

تعتبر متغيرات الثرموداينمك في التفاعل الكيميائي مهمة جداً لمعرفة خواص واتجاه التفاعل الكيميائي ،حيث تعبر ΔG°عن مقدار التغير في الطاقة الحرة الناتج من انتقال العنصر من المحلول الى منطقة الطبقة المزدوجة (Karak وآخرون ، 2014). ولفهم سلوك عنصر ما في التربة يجب البحث عن المتغيرات الثرموديناميكية مثل ΔS° ، ΔH°_T ، ΔG°_T ، ΔK°_T . ويوضح جدول (3) قيم متغيرات ال Thermodynamic لعملية امتزاز الزنك للترب الاربعة قيد الدراسة حيث يمكن الاستنتاج بأن القيم المرتفعة لـ ΔK°_T تشير الى كميات منخفضة لتركيز العنصر في محلول الاتزان. وقد تراوحت قيم K°_1 للترب الاربعة ما بين (49.51 –

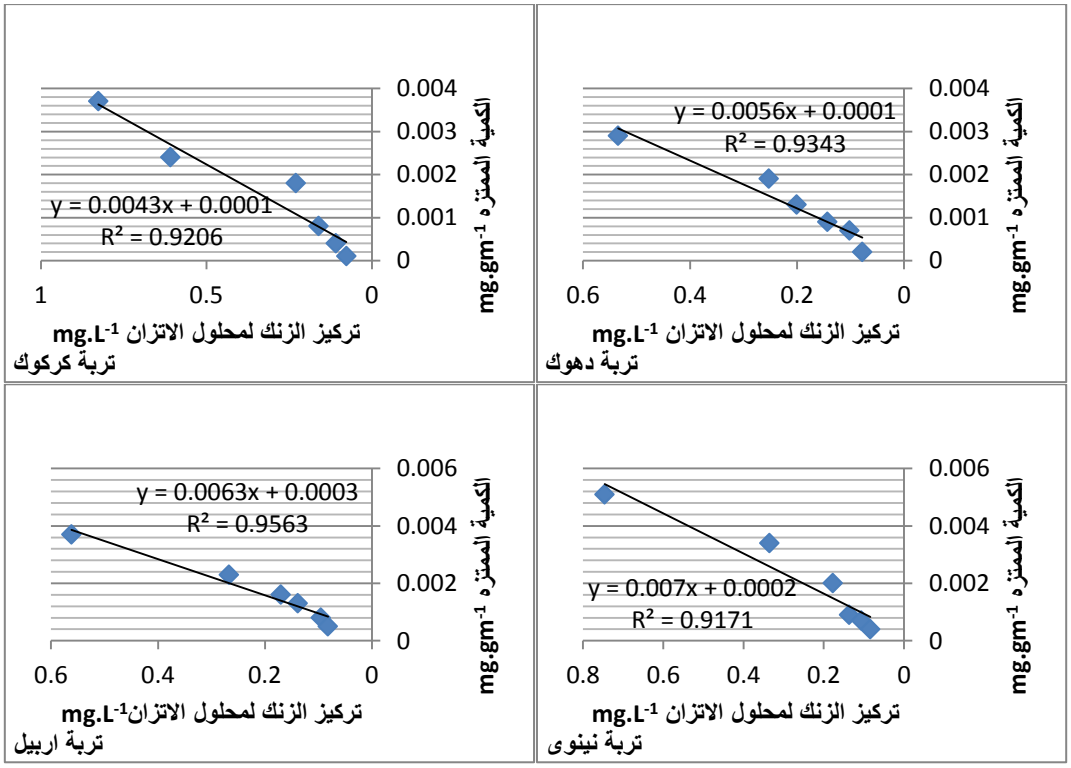
60.44) أما قيم K^{o}_{2} فقد تراوحت ما بين (141.09 – 327.95) كما نلاحظ من نفس الجدول أعلاه بأن قيم الطاقة الحرة لجبس ΔG^{o} كانت سالبة مما يعني بأن تفاعل الزنك مع هذه الترب هو تفاعل تلقائي Spontaneous وأن درجة الحرارة قد ساهمت في زيادة تلقائية Spontaneity تفاعل الزنك مع هذه الترب (Gayathri و Kumer ، 2009). وهذا ما نراه واضحاً في زيادة سعة الأمتزاز (b) عند درجة حرارة 40C° جدول (2). وقد تراوحت قيم الطاقة الحرة لـ Gibbs (ΔG^{o}) ما بين (9.65– 10.68-) أما قيم ΔG^{o}_{T2} فقد تراوحت ما بين (12.85– 16.94–) كيلو.جول.مول$^{-1}$. كما نلاحظ من جدول (3) بأن قيم ΔH^{o} (enthalpy) كانت موجبة وتراوحت ما بين (54.04–113.54) كيلو.جول.مول$^{-1}$ مما يعني أن تفاعل الزنك مع هذه الترب هو من نوع (endothermic) وقد توصل الى نفس النتيجة كل من(Unlu و Ersoz ، 2006) و(Adhikari و Singh، 2003). وقد ذكر Roth وآخرون (2012) الى أن القيم الموجبة لـ ΔH^{o} من النوع الماص للحرارة endothermic ربما تعود الى تكوين مجاميع مائية Hydrated Species مختلفة للعنصر وحركتها من محلول التربة الى الطور الصلب . وذكر أيضاً Dandanmozd و Hosseinpur (2010) بأن قيم ΔH^{o} للعناصر الثقيلة عندما تتراوح ما بين 12.6 - 8.4 كيلو.جول.مول$^{-1}$ فأن هذا يشير الى أن امتزازها في الطبيعة هو عملية تبادل أيوني وبما أن قيم ΔH^{o} في هذه الدراسة أعلى فأن هناك تفاعلات اخرى تعرض لها أيون الزنك في هذه الترب. ومن جدول (3) نلاحظ أيضاً بأن قيم ΔS^{o} كانت متساوية عند درجة حرارة 25C° و 40C° وقيمها موجبة وتراوحت ما بين (213.70–416.86) جول.مول$^{-1}$ مما يعني بأن هناك زيادة في العشوائية Randomness المرافقة لعملية امتزاز الزنك والتي تحصل في منطقة تداخل الطور الصلب بالطور السائل . ومن المعروف بأن انخفاض قيم ΔS^{o} يزيد من عملية امتزاز العنصر على الطور الصلب .



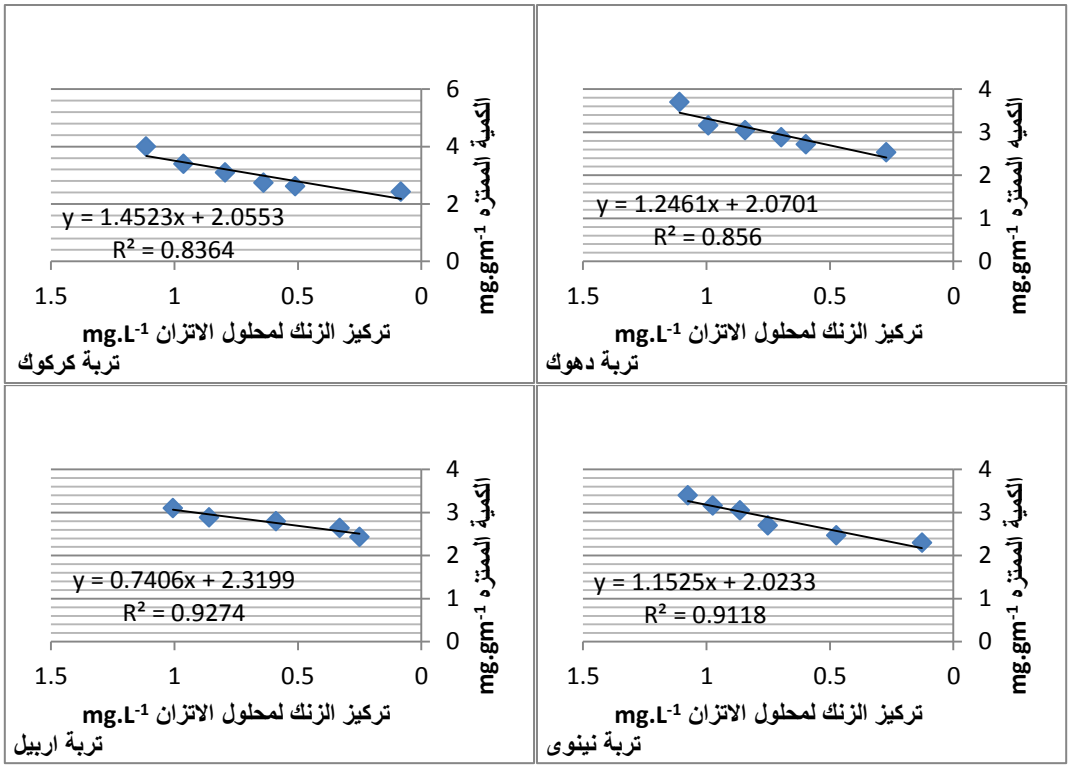
شكل (1) معادلة Langmiur للترب الأربعة عند درجة حرارة 25° C



شكل (2) معادلة Freundlich للترب الأربعة عند درجة حرارة C 25°



شكل (3) معادلة Langmiur للترب الأربعة عند درجة حرارة C 40°



شكل (4) معادلة Freundlich للترب الأربعة عند درجة حرارة C 40°

References

Abou – Mesalm M. M. .(2003). Sorption kinetics of copper , Zinc , cadmium and Nickel ions on synthesized silico- antimonite ion exchanger . Colloids and surfaces . A physicochemical and engineering aspects . 225:85–94 .

Adhikari T. and M. V. Singh . (2003). Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India . Geoderma . 114:81–92 .

Almas, A. ; B. R. Singh and B. Salbu . (1999). Mobility of cadmium – 109 and Zinc - 65 in soil influenced by equilibrium time , temperature and organic matter . Journal of Environmental quality . 28(6): 1742 - 1750 .

Arias M. ; C. Pere Z-Novo ; E. Lopez and B. Soto . ((2006)). Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils . Geoderma . 133:151 - 159 .

Bouberka Z. ; S. Kasha ; M. Kameche and S. Elmaleh. (2005). Sorption study of an acid aqueous solution using modified clays. Journal of Hazardous materials . 119:117–124 .

Dahiya S.; A. V. Shanwal and A. G. Hedge .(2005). Studies on the sorption and desorption characteristics of nuclear power plants sites in India using a radiotracer technique . chemosphere . 60:1253 - 1261 .

Dali – Yousef N. ; B. Oddane and Z. Drriche .(2006). Adsorption of Zinc on natural sediment of Tafna River . Jour . of . Hazardous materials . 137:1263 - 1270 .

Dandanmozd F. and A. R. Hosseinpur .(2010). Thermodynamic parameters of zinc sorption in some calcareous soils . Journal of American science 6: (7) 298 - 304 .

Gayathri R. and P. S. Kumar .(2009). Adsorption of Pb ions from aqueous solutions onto Bael tree leaf powder : Isotherms kinetics and thermodynamic study . Journal of engineering science and Technology . 4 (4) 381 - 399 .

Gomes P. C. ; M. P. F. Fontes ; A. G. dasilva and A. R. Netto .(2001). Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils . soil sci . soc . Amer . J. 65 : 1115 - 1121 .

Karak T. ; R. K. Paul ; D. K. Das and I. Sonar (2014). Thermodynamic of cadmium sorption on different soils of west Bengal , India . The scientific world Journal . Vol (2014), Article ID 216451 , 11 pages .

Roth E. ; V. Mancier and B. Fabre (2012). Adsorption of cadmium on different granulomere soil fractions : influence of organic matter and temperature . Geoderma , (189): 133 - 143.

Safarzadeh S. ; A. Ronaghi and N. Karimian .(2010). Compartion of cadmium adsorption behavior in selected calcareous and acid soils . Iron agricultural research, (29): 1-2 .

Sparks D. L. .(1995). Environmental soil chemistry. Academic press, New. York . NY , USA .

Sparks D.L. .(1998). Kinetic of sorption / release reactions on natural particles . In ((structure and surface reactions of soil particles)) ((Huang. P. M., N, Senesi and J.Buffle . eds)) P.P 413 - 448 . John waley and sons. New York

Sposito G. .(1984). Surface chemistry of soils. Oxford univ . press , New York USA .

Thajeel A. S. .(2013). Isotherm , kinetic and thermodynamic of adsorption of heavy metal ions on to local activated carbon . Aquatic science and technology . Macro think institute . (29): 1-2 .

Unlu N. and M. Ersoz .(2006). Adsorption characteristics of heavy metal ions on to a low cost bio polymeric sorbent from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials 136 : 272 - 280 .

Wang K. and B. Xing .(2002). Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. Chemosphere, 48 (7): 665 - 670 .