

Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols

J.-M. GODFRIN(*)
R. VAN BLADEL(*)

RESUME

L'influence du pH sur l'adsorption des métaux lourds cuivre et zinc a été étudiée sur 10 sols (horizons de surface). Les isothermes ont été réalisées aux pH 4, 5, 6 et 7 en milieu CaCl_2 0,0033 M et pour un rapport sol/solution de 1/125. Les métaux lourds ont été appliqués sous forme de chlorure, les concentrations initiales s'échelonnant de 2 à 20 ppm. L'adsorption a été quantifiée suivant le modèle de Freundlich et les résultats montrent qu'il existe une relation linéaire entre $\ln K_F$ et le pH dont les pentes sont respectivement de 1,24 et 1,75 pour le cuivre et le zinc. L'analyse de régression indique qu'au pH d'équilibre 6,4, la matière organique pour le cuivre et la CEC pour le zinc expliquent à elles seules plus de 95 % de la variabilité de l'adsorption. A partir des relations précédentes, on a établi un modèle prédictif de l'adsorption faisant intervenir l'une ou l'autre de ces propriétés avec le pH.

MOTS CLES : métaux lourds - sols - adsorption - pH - pollution.

INFLUENCE OF pH ON THE ADSORPTION OF COPPER AND ZINC BY SOILS

This paper presents data on the adsorption of heavy metals Cu and Zn by 10 soils (top horizons, table I).

Adsorption isotherms were determined at pH 4, 5, 6 and 7 in a saline (CaCl_2 0.0033 M) media and at a soil/solution ratio of 1/125 (Fig. 1). Heavy metals were applied as chloride species, the metal concentrations ranging from 2 to 20 ppm.

Adsorption was quantified by the Freundlich coefficient, K_F , which represents the amount of copper and zinc adsorbed for a unit equilibrium concentration of the heavy metal (Fig. 2).

It must be noted that by increasing pH to 7, the Freundlich coefficient for Cu, on most of the soils studied, was higher than their respective CEC (Table II). It seems therefore that other species of Cu, in addition to the free ions, must be adsorbed at this pH. Statistical analysis on the adsorption of heavy metals at a given pH, as related to other physico-chemical properties of soils, point out the significant role of organic matter and CEC for Cu and Zn, respectively (Table III, Fig. 3).

Moreover, a linear relationship exists for each soil between $\ln K_F$ and the equilibrium pH (Fig. 4), the slope mean of these relationships being 1.24 and 1.75 for Cu and Zn, respectively (Table IV).

These results allowed to establish a predictive model, taking into account organic matter or CEC with pH, for describing the adsorption of heavy metals. It may be observed (Fig. 5) that the estimated K_F values compare favourably with the experimental ones.

KEY WORDS : heavy metals - soils - adsorption - pH - pollution.

(*) Centre de Recherches des Eléments Traces dans les Sols. Unité des Sciences du sol. Université Catholique de Louvain, place Croix du Sud 2-B - 1348 Louvain-la-Neuve.

Tableau I: Propriétés physico-chimiques des sols

Table I: Physico-chemical properties of soils

Sol	Origine	Classe belge	pH Sol 1:2 (1)	Carbone %	CEC (2) meq/100 g	Cations échangeables meq/100 g			
						Na	K	Mg	Ca
1	Profond Val 0-15	Sable limoneux	5.4	1.28	4.0	0.05	0.18	0.28	3.57
16	On	Limon	6.1	0.72	8.3	0.07	0.29	0.26	6.95
19	Rencheux	Limon	6.1	4.07	21.5	0.07	0.55	1.51	13.75
23	Metzert-Tontelange	Limon sableux	5.6	1.14	9.1	0.10	0.63	0.74	6.11
25	Etalle	Sable limoneux	5.2	0.64	5.1	0.06	0.57	0.17	1.89
31	Stookrooie	Sable	4.2	2.33	6.6	0.03	0.20	0.10	0.25
33	Stookrooie	Sable	4.4	0.05	2.8	0.03	0.11	0.10	0.16
34	Michamps	Argile légère	5.8	1.40	11.1	0.07	0.47	0.31	6.70
37	Sainte-Marie	Argile lourde	5.3	5.01	40.3	0.16	0.51	1.10	24.79
38	Beauvechain	Limon	6.9	0.85	10.5	0.11	0.53	1.00	11.35

(1) : Sol:eau = 1:2

(2) : CEC : Capacité d'échange cationique

Sol	Origine	Classe belge	Granulométrie			Al et H échangeables meq/100 g		Analyse totale			Surface spécifique m ² /g
			Sable (> 50 µm)	Limon (2-50 µm)	Argile (0-2 µm)	Al	H	Fe (% Fe ₂ O ₃)	Mn (% MnO ₂)	Fe ₂ O ₃ %	
1	Profond Val 0-15	Sable limoneux	83.3	15.4	1.3	0	0	1.00	0.07	0.70	25
16	On	Limon	6.6	80.5	12.9	0	0	2.63	0.14	1.20	46
19	Rencheux	Limon	41.9	39.1	19.0	0	0	5.00	0.21	2.61	73
23	Metzert-Tontelange	Limon sableux	45.3	41.2	13.5	0	0	2.26	0.14	1.53	36
25	Etalle	Sable limoneux	82.7	11.7	5.6	0.10	0.09	1.23	0.13	0.96	19
31	Stookrooie	Sable	89.8	6.5	3.7	3.23	0.15	1.01	0.03	0.65	30
33	Stookrooie	Sable	86.6	8.7	4.7	1.68	0.08	0.97	0.02	0.15	21
34	Michamps	Argile légère	26.2	45.5	28.3	0	0	4.39	0.23	1.76	40

J.M. GODFRIN - R. VAN BLADEL

INTRODUCTION

La production de lisier et de boues résiduaires de stations d'épuration est en net accroissement depuis quelques années. L'application aux sols de ces déchets biologiques constitue une alternative intéressante quant à leur élimination, étant donné leur richesse en éléments fertilisants minéraux et organiques. Néanmoins, ces résidus peuvent également contenir des quantités non négligeables de métaux lourds ; ainsi, pour le lisier de porc, COTTENIE (1977) a mesuré des teneurs en cuivre et en zinc allant de 50 à 1030 ppm et de 190 à 2650 ppm, respectivement. Bien que ces métaux lourds soient des oligo-éléments indispensables à la croissance des végétaux, ils peuvent, à partir de certaines concentrations dans les sols, devenir phytotoxiques et potentiellement dangereux pour la chaîne alimentaire.

Il apparaît donc indispensable d'étudier le comportement des métaux lourds dans les sols, de manière à prévoir les risques d'une utilisation intensive des déchets biologiques pour l'environnement. A ce sujet, il faut souligner que la teneur totale en métal lourd d'un sol renseigne relativement peu sur les risques de pollution, ceux-ci étant liés davantage à la fraction soluble potentiellement disponible pour les plantes. Or, parmi les nombreux facteurs qui contrôlent les équilibres entre l'immobilisation (par adsorption, précipitation, complexation, etc.) et la solubilisation des métaux lourds, le pH apparaît comme un paramètre de première importance (BARROW, 1986 ; CHRISTENSEN, 1984 ; ELLIOT *et al.*, 1986 ; HARTER, 1983 ; SANDERS, 1982). Toutefois, peu d'auteurs ont essayé, jusqu'à présent, d'établir une relation entre ce paramètre et l'adsorption des métaux lourds par les sols. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié plus particulièrement le comportement du cuivre et du zinc à différents pH sur une série de sols, ce qui doit permettre d'évaluer la variation de l'adsorption, suite à une modification du pH.

I. MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. Sols

Les horizons de surface de 10 sols provenant essentiellement des régions limoneuse et sablo-limoneuse de Belgique ont été choisis pour cette étude. Les propriétés physico-chimique des échantillons de sol séché à l'air et tamisé à 2 mm sont présentées au tableau I.

La teneur en carbone a été calculée d'après la méthode de Walkley et Black (JACKSON, 1958). La capacité d'échange cationique et les cations échangeables ont été déterminés par la méthode à l'acétate d'ammonium M pH 7. La distribution granulométrique a été établie suivant la méthode de la sédimentation, et la surface spécifique a été estimée par adsorption d'éthylène glycol monoéthyl éther (CARTER *et al.*, 1965). L'aluminium et l'hydrogène échangeables ont été extraits au KCl M et dosés par titrimétrie (McLEAN, 1965). Les teneurs totales en fer et en manganèse, après digestion des sols à l'acide fluorhydrique, et celle du Fe₂O₃, après extraction au dithionite de sodium, ont été déterminées par absorption atomique. L'eau utile a été calculée par différence entre les teneurs en eau des sols aux pressions de 1/3 et 15 atm. Il faut encore souligner qu'aucun des sols ne contient de calcaire pouvant être extrait avec de l'acide sulfurique 0,25 M.

2. Isothermes d'adsorption

Les expériences ont été réalisées aux pH 4, 5, 6 et 7 en milieu Ca Cl_2 0,0033 M. Les métaux lourds ont été appliqués sous forme de chlorure, les concentrations initiales s'échelonnant de 2 à 20 ppm. A 0,4 g de sol tamisé à 0,5 mm, on ajoute 50 ml de solution et le pH des suspensions est ajusté et maintenu à la valeur désirée (par addition d'HCl ou de NaOH) durant une heure au moyen d'un titrateur automatique (pH stat). Après agitation mécanique dans une enceinte thermostatique stabilisée à 20°C pendant 16 heures, les suspensions sont centrifugées (15 min., 15 000 g). Des expériences préliminaires avaient montré que l'équilibre était atteint en moins de 2 heures. Après quoi, on détermine la teneur en métal lourd, par absorption atomique, et le pH du surnageant. La quantité adsorbée par les colloïdes du sol s'obtient par différence entre les concentrations initiales et d'équilibre.

3. Aspects théoriques

Parmi les équations couramment utilisées pour quantifier l'adsorption des métaux lourds, on peut citer celle de Freundlich (ELRASHIDI et O'CONNOR, 1982 ; JARVIS, 1981 ; KUO et MIKKELSEN, 1979). La représentation linéaire de cette équation s'écrit :

$$\log q = \log K_F + n \log C \quad (1)$$

dans laquelle, q est la quantité de métal adsorbé par unité de masse de sol (mg/Kg) ;

C , la concentration dans la solution d'équilibre (mg/l) ;

K_F , le coefficient de Freundlich, qui représente la quantité de métal lourd adsorbé pour une concentration unitaire de ce dernier dans la solution d'équilibre

$$\left(\frac{\text{mg}}{\text{Kg}} / \frac{\text{mg}}{1} \right)$$

et n , la pente de l'isotherme de Freundlich reflétant le degré auquel l'adsorption est fonction de la concentration.

Lorsque $n = 1$, l'isotherme est linéaire et il existe une relation de stricte proportionnalité entre l'adsorption et la concentration d'équilibre. La valeur des paramètres, K_F et n , se calcule par régression linéaire entre les valeurs expérimentales de $\log q$ et $\log C$.

II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les isothermes d'adsorption du cuivre et du zinc à différents pH, présentées à la figure 1 pour le sol de Profond Val (1), font ressortir l'importance que revêt ce paramètre sur l'adsorption des métaux lourds. Ainsi, pour une concentration de 1 ppm dans la solution d'équilibre, la quantité de métal lourd adsorbé passe de 160 à plus de 2 000 ppm pour le cuivre et de 2 à 140 ppm pour le zinc entre les pH 4 et 7, respectivement. On peut également noter la forte adsorption du cuivre comparativement à celle du zinc qui s'explique par des mécanismes d'adsorption spécifique davantage prépondérants pour le cuivre (VAN BLADEL *et al.*, 1988), et dus probablement à ses propriétés complexantes (STEVENSON et ARDAKANI, 1972 ; VAN DIJK, 1970). Les résultats expérimentaux ont été analysés en appliquant le formalisme de Freundlich (équation 1) et la variation de K_F , en fonction du pH d'équilibre, est montrée sur la figure 2.

Etant donné le pouvoir tampon des sols, le pH d'équilibre est en général quelque peu différent du pH initialement ajusté (durant 1 heure), cette différence étant plus ou moins marquée suivant le type de sol. Toutefois, ces

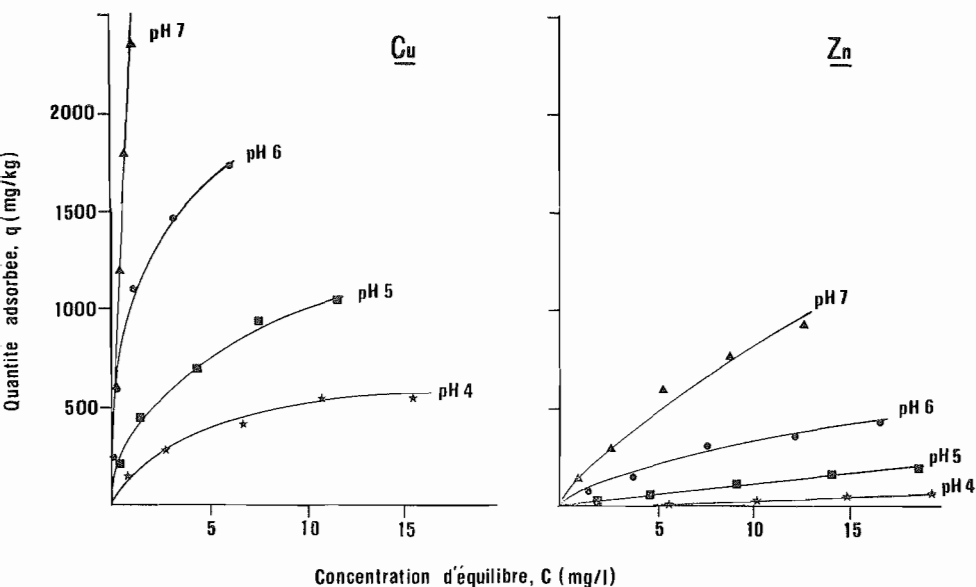


Figure 1 : Isothermes d'adsorption du cuivre et du zinc sur le sol de Profond Val à différents pH.

Copper and zinc adsorption isotherms on the soil of Profond Val at different pH.

différences ne sont jamais supérieures à une demi-unité de pH. Ce graphique met particulièrement en évidence l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des sols, principalement entre les pH 6 et 7. De nombreux auteurs ont également observé un effet analogue du pH sur l'adsorption des métaux lourds par le sol (CHRISTENSEN, 1984 ; HARTER, 1983 ; JARVIS, 1981) ou par ses principaux constituants comme la matière organique (KERNDORFF et SCHNITZER, 1980), les oxydes de fer, d'aluminium, et de manganèse (BARROW, 1986 ; MCKENZIE, 1980 ; PADMANABHAN, 1983) ainsi que les minéraux argileux (GARCIA-MIRAGAYA et DAVALOS, 1986 ; McLAREN *et al.*, 1981).

L'augmentation de l'adsorption avec le pH s'explique par l'accroissement du nombre de sites d'adsorption dépendant du pH (groupements carboxyles de la matière organique, groupements hydroxyles des oxydes et des minéraux argileux) de même que par la diminution de la compétition des ions H^+ et l'adsorption préférentielle des espèces hydrolysées ($CuOH^+$, $ZnOH^+$). La proportion de ces espèces est cependant relativement faible, inférieure à 10 % aux pH considérés ($pH \leq 7$). D'après LOGANATHAN *et al.* (1977) et CAVALLARO et McBRIDE (1980), il pourrait y avoir une précipitation du métal lourd à la surface des constituants des sols avant que le produit de solubilité de $Cu(OH)_2$ et $Zn(OH)_2$ en solution ne soit atteint, cette surface agissant comme site de nucléation en réduisant le produit de solubilité apparent des hydroxydes.

Il faut noter (tableau II), à l'exception de quelques sols (19, 37, 38), que la quantité de cuivre adsorbé à pH 7, pour une concentration de 1 ppm dans la solution d'équilibre, est supérieure à la CEC du substrat. Ceci signifie que l'adsorption des espèces Cu^{2+} libre n'est pas le seul phénomène responsable

de l'immobilisation de ces métaux lourds. La forme hydrolysée du métal, de même qu'éventuellement des polymères hydroxycuivriques, seraient également adsorbés dans ces conditions de pH. En plus des réactions d'échange, une fraction importante du cuivre peut être retenue sous forme de complexes organo-métalliques très stables.

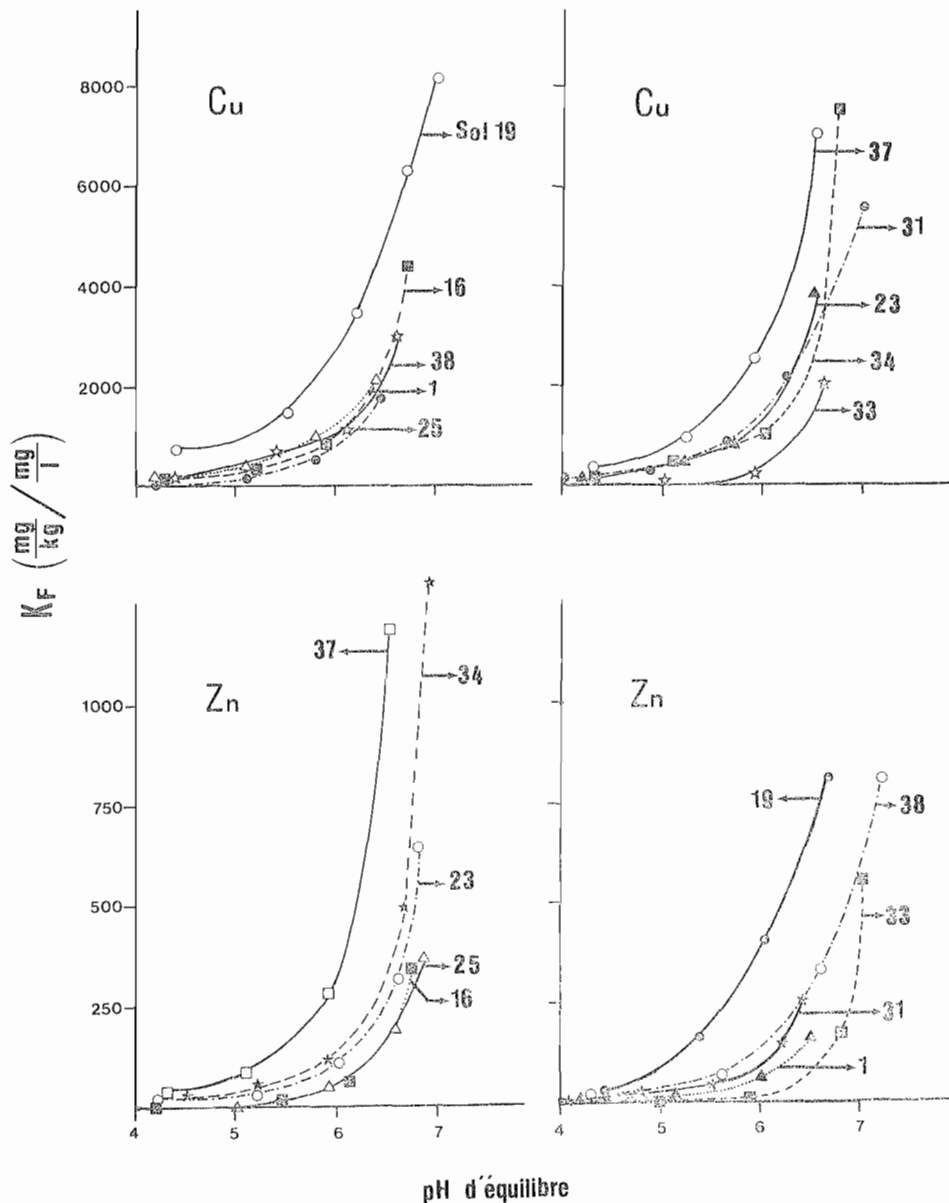


Figure 2 : Influence du pH sur le paramètre d'adsorption K_F des sols.

Influence of pH on the adsorption parameter K_F for soils.

Analyse statistique

Il était intéressant de relier, à un pH déterminé, l'adsorption des métaux lourds par les sols à leurs caractéristiques physico-chimiques. Comme les pH d'équilibre sont différents d'un échantillon à l'autre, on a estimé, par intrapolation, les valeurs de K_F aux pH d'équilibre de 4,4, 5, 6 et 6,4.

Sol	K_F ($\frac{\text{meq}/100 \text{ g}}{\text{mg/l}}$)	CEC (meq/100 g)
1	6,6	4,0
16	13,8	8,3
19	19,7	21,5
23	11,9	9,1
25	5,5	5,1
31	17,0	6,6
33	6,3	2,8
34	23,6	11,1
37	22,2	40,3
38	9,4	10,5

Tableau II : Coefficient de Freundlich (pH 7) pour le cuivre et CEC des sols étudiés.

Freundlich coefficient (pH 7) for copper and CEC of the soils studied.

La très faible variation du paramètre n (pente de l'isotherme de Freundlich) pour les sols étudiés n'a pas permis d'établir des corrélations significatives entre ce dernier paramètre et les propriétés des sols. Les résultats (tableau III) mettent en évidence le rôle prépondérant de la matière organique pour expliquer la variabilité de l'adsorption du cuivre à pH constant alors que, sans ajustement du pH, cette propriété présentait une corrélation nettement plus faible avec l'adsorption ($r = 0,55$) (VAN BLADEL *et al.*, 1988). Ceci s'explique par l'effet du pH sur l'ionisation des groupements fonctionnels de la matière organique (COOH, OH), responsables de l'adsorption des métaux lourds et par la forte affinité du Cu pour la matière organique. En ce qui concerne le zinc, tous les constituants du sol générateurs de sites d'adsorption (matière organique, argile, oxyde de fer) et leur résultante, la CEC, manifestent une corrélation élevée avec K_F indiquant que l'adsorption est principalement due à des réactions d'échange ionique. Comme l'illustre très bien la figure 3, à un pH donné, les coefficients de Freundlich des sols peuvent être directement estimés à partir de la teneur en matière organique et de la CEC, respectivement pour le cuivre et le zinc. Ainsi, pour un pH d'équilibre de 6,4, les relations s'écrivent :

$$K_F \text{ pH } 6,4 \text{ (cuivre)} = 1140 + 826 \text{ MO} ; r = 0,98 \quad (2)$$

$$K_F \text{ pH } 6,4 \text{ (zinc)} = 21,0 + 22,6 \text{ CEC} ; r = 0,98 \quad (3)$$

où MO = teneur en matière organique (% C)

CEC = capacité d'échange cationique (meq/100 g).

Pour l'ensemble des sols, on observe, dans le domaine de pH étudié, une relation linéaire entre $\ln K_F$ et le pH d'équilibre. Ceci est illustré sur la figure 4 pour le sol de Profond Val.

Il ressort du tableau IV que les pentes des droites de régression sont relativement semblables, à l'exception, toutefois, de celles calculées pour le sol de Stookrooie (33), sol sablonneux très pauvre. Sans tenir compte de ce dernier, la valeur moyenne de la pente reliant $\ln K_F$ au pH s'établit à 1,24 ($\pm 0,20$) et 1,75 ($\pm 0,26$), respectivement pour le cuivre et le zinc.

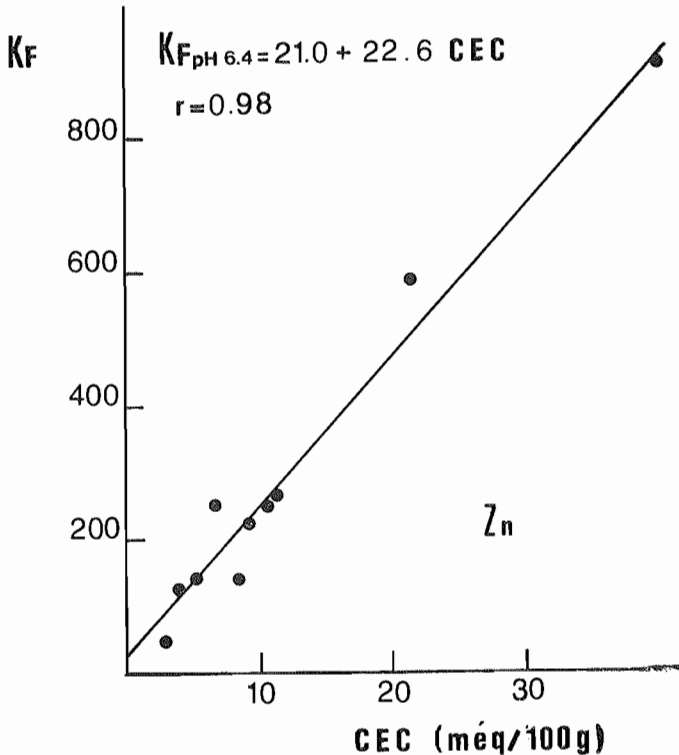
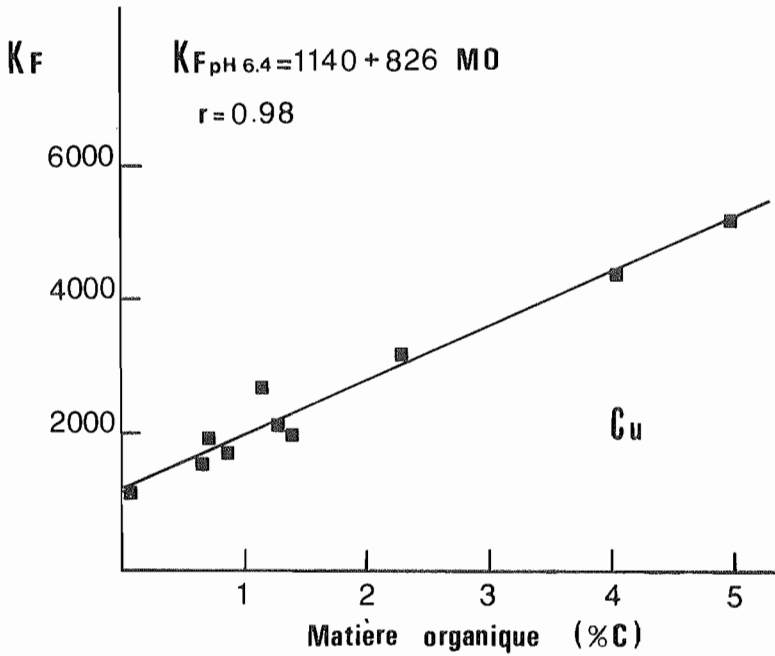


Figure 3 : Variation du K_F pH 6,4 en fonction de la teneur en matière organique et de la CEC des sols, respectivement pour le cuivre et le zinc.
 Variation of K_F at pH 6,4 as a function of the organic matter content and CEC for copper and zinc, respectively.

Propriété	Cuivre				Zinc			
	pH				pH			
	4,4	5	6	6,4	4,4	5	6	6,4
Matière organique	0,82	0,89	0,98	0,98	0,80	0,93	0,93	0,96
CEC	0,64	0,77	0,88	0,89	0,89	0,86	0,89	0,98
Ca échangeable	0,61	0,76	0,81	0,77	0,87	0,82	0,86	0,91
Argile	0,43	0,60	0,67	0,70	0,91	0,72	0,75	0,87
Fer total	0,69	0,79	0,77	0,75	0,91	0,87	0,88	0,89
Mn total	0,56	0,66	0,58	0,53	0,77	0,68	0,73	0,68
Fe ₂ O ₃ libre	0,66	0,77	0,83	0,82	0,88	0,84	0,88	0,92
Surface spécifique	0,43	0,60	0,75	0,78	0,82	0,71	0,75	0,91

Seuils de signification : n = 10

P ≤ 0,05 : r = 0,602

P ≤ 0,01 : r = 0,735

Tableau III : Coefficient de corrélation (r) entre K_F aux différents pH d'équilibre et les propriétés physico-chimiques des sols.

Correlation coefficient (r) between K_F at different equilibrium pH and the physico-chemical properties of soils.

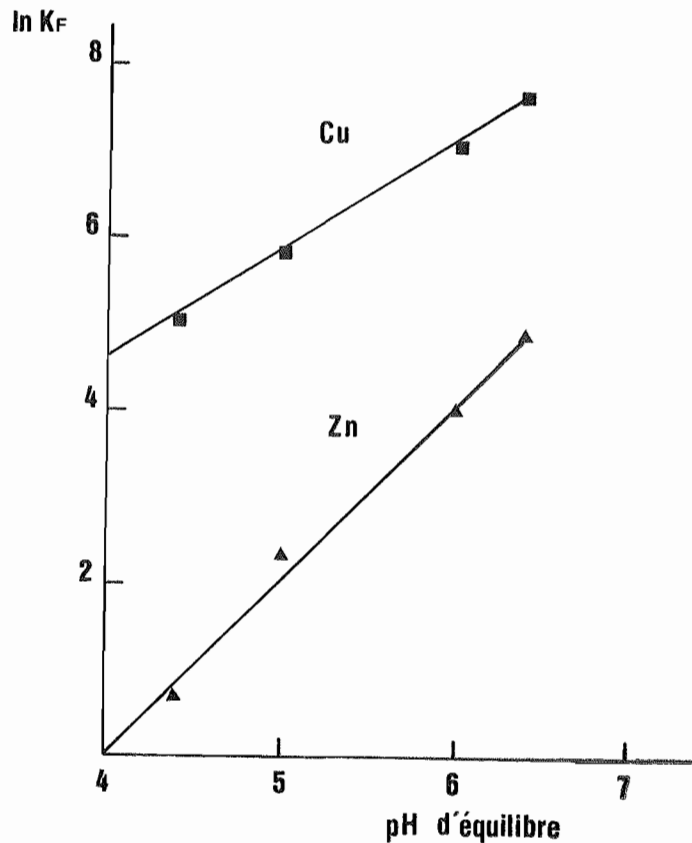


Figure 4 :

Variation du ln K_F en fonction du pH d'équilibre pour le sol de Profond Val.

Relationship between ln K_F and the equilibrium pH for soil of Profond Val.

Sol	Cuivre	Zinc
1	1,23	2,00
16	1,39	1,98
19	1,12	1,65
23	1,24	1,65
25	1,59	2,22
31	1,31	1,63
33	2,35	4,53
34	0,98	1,55
37	1,35	1,39
38	0,99	1,65

Tableau IV : Pente des relations $\ln K_F$ vs pH d'équilibre pour les différents sols étudiés.

Slope of the regression equations giving $\ln K_F$ as a function of the equilibrium pH for the different soils studied.

En combinant les équations 2 et 3 avec ces pentes moyennes, on peut estimer la valeur du K_F d'un substrat (au pH sol) à partir de la relation suivante :

$$\ln K_F = \ln K_F \text{ pH } 6,4 + b(\text{pH sol} - 6,4) \quad (4)$$

dans laquelle $\ln K_F = \ln K_F$ au pH sol où

pH sol = pH mesuré au rapport sol/solution 1/125)

dans une solution CaCl_2 0,0033 M

contenant 10 ppm de métal lourd⁽¹⁾

b = pente de la relation $\ln K_F$ vs pH, soit 1,24 pour le cuivre et 1,75 pour le zinc, $K_F \text{ pH } 6,4$ = valeur de K_F pour un pH de 6,4 calculée d'après les équations (2) et (3).

Afin de tester la validité de cette équation prédictive, des isothermes d'adsorption ont été réalisées, sans ajustement de pH, sur une vingtaine de sols (non calcaires), comprenant ceux utilisés pour l'établissement du modèle (VAN BLADEL *et al.*, 1988).

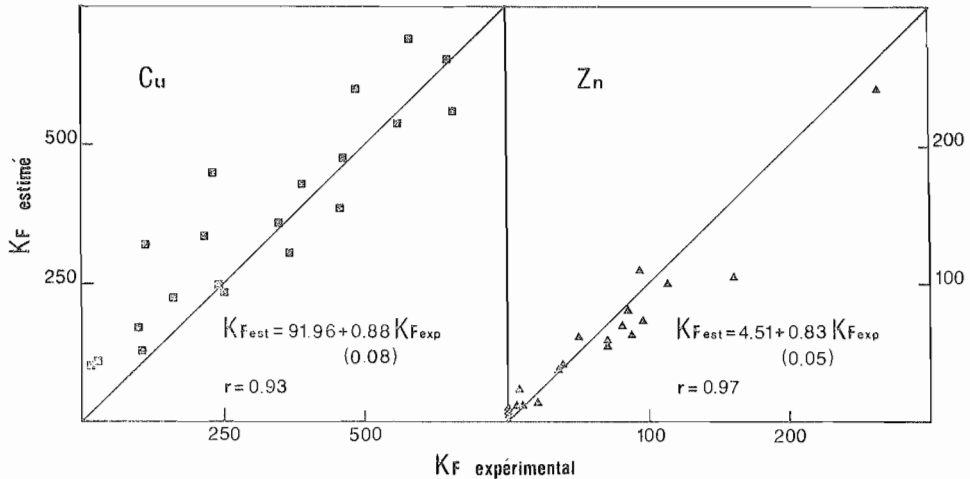


Figure 5 : Relation entre la valeur de K_F estimée à partir de l'équation 4 et celle obtenue expérimentalement.

Regression equation between the predictive values of K_F calculated according to equation 4 and the experimental Freundlich coefficients.

(1) L'ajout du métal lourd assure une meilleure fiabilité aux relations obtenues, étant donné l'influence de l'élément-trace sur le pH des suspensions.

Ceci est illustré sur la figure 5 où les paramètres d'adsorption K_F ainsi obtenus ont été comparés avec ceux calculés à partir de l'équation 4. Sur cette même figure sont également présentées les équations des droites avec les erreurs standard sur les coefficients de régression (9 et 6 %, respectivement pour le cuivre et le zinc). Les corrélations étroites observées entre les K_F estimés et les K_F expérimentaux ($r = 0,93$ et $0,97$, respectivement pour le cuivre et le zinc) semblent indiquer que ce modèle convient particulièrement bien pour décrire l'adsorption des métaux lourds par les colloïdes du sol.

CONCLUSION

Cette étude a permis d'établir une relation quantitative entre l'adsorption des métaux lourds cuivre et zinc par les colloïdes du sol et le pH de ces derniers. A partir de la teneur en matière organique et de la CEC, respectivement pour le cuivre et le zinc, une mesure de pH permet de prédire l'effet d'une variation de cette propriété — suite, par exemple, aux pluies acides ou à un chaulage — sur la capacité d'adsorption des sols.

Les risques de phytotoxicité et de transfert des métaux lourds vers les nappes phréatiques étant principalement fonction du pH, il apparaît primordial de maintenir celui-ci à une valeur suffisamment élevée (> 6) dans les sols recevant des épandages de déchets biologiques riches en métaux lourds. En effet, nos résultats ont montré qu'une diminution du pH 6 au pH 5 entraîne une réduction dans l'adsorption d'un facteur 3 à 5.

Reçu pour publication : Mars 1989

Accepté pour publication : Novembre 1989

REMERCIEMENTS : Cette recherche a été réalisée dans le cadre de l'Etude des Eléments Traces dans les Sols (C.R.E.T.S.). Nous remercions l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) pour l'aide financière accordée à ce travail. Nous remercions également N. DEVILEZ et A. VANDENBOSCH pour leur précieuse collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

- BARROW N.J., 1986. — Testing a mechanistic model VI. Molecular modelling of the effects of pH on phosphate and on zinc retention by soils. *J. Soil Sci.*, 37, 311-318.
- CARTER D.L., HEILMAN M.D., GONZALES C.L., 1965. — Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.*, 100, 356-360.
- CAVALLARO N., McBRIDE M.B., 1980. — Activities of Cu^{2+} and Cd^{2+} in soil solutions as affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 729-732.
- CHRISTENSEN T.H., 1984. — Cadmium soil sorption at low concentrations : 1. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air, Soil, Pollut.*, 21, 105-114.
- COTTENIE A., 1977. — Le sol comme réservoir et tampon naturel dans l'environnement. *Pédologie*, 27, 105-119.
- ELLIOTT H.A., LIBERATI M.R., HUANG C.P., 1986. — Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.*, 15, 214-219.
- ELRASHIDI M.A., O'CONNOR G.A., 1982. — Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 1153-1158.
- GARCIA-MIRAGAYA J., DAVALOS M., 1986. — Sorption and desorption of Zn on Ca-kaolinite. *Water, Air, Soil Pollut.*, 27, 217-224.
- HARTER R.D., 1983. — Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 47-51.
- JACKSON M.L., 1958. — *Soil chemical analysis*. Prentice Hall, Inc. Englewoods Cliffs, New Jersey, 498 p.
- JARVIS S.C., 1981. — Copper sorption by soils at low concentrations and relation to uptake by plants. *J. Soil Sci.*, 32, 257-269.

- KERNDORFF H., SCHNITZER M., 1980. — Sorption of metals on humic acid. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 44, 1701-1708.
- KUO S., MIKKELSEN D.S., 1979. — Zinc adsorption by two alkaline soils. *Soil Sci.*, 128, 274-279.
- LOGANATHAN P., BUREAU R.G., FUERSTENAU D.W., 1977. — Influence of pH on the sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by a hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 57-62.
- McKENZIE R.M., 1980. — The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Austr. J. Soil Res.*, 18, 61-73.
- McLAREN R.G., SWIFT R.S., WILLIAMS J.G., 1981. — The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentration. *J. Soil Sci.*, 32, 247-256.
- McLEAN E.O., 1965. — Aluminium. In *Methods of Soil Analysis*, part 2. C.A. Black *et al.* (ed.). Agronomy n° 9, 978-998.
- PADMANABHAM M., 1983. — Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) and lead (II) at the goethite-solution interface. *Aust. J. Soil Res.*, 21, 515-525.
- SANDERS J.R., 1982. — The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. *J. Soil Sci.*, 33, 679-189.
- STEVENSON F.J., ARDAKANI M.S., 1972. — Organic matter reaction involving micronutrients in soils, 79-114. In *Micronutrients in Agriculture*, Mortevedt J.J. *et al.* (ed.), Soil Sci. Soc. of Am. Inc., Madison, Wisconsin.
- VAN BLADEL R., GODFRIN J.M., CLOOS P., 1988. — Influence des propriétés physico-chimiques des sols sur l'adsorption des métaux lourds cuivre et zinc. *Rev. Agric.*, 41, 729-744.
- VAN DIJK H., 1970. — Cation binding of humic acids. *Geoderma*, 5, 53-67.