

Pb의 흡착에 영향을 미치는 토양의 특성

박 상 원
계명대학교 환경과학과
(1998년 4월 7일 접수)

Soil Properties Affecting the Adsorption of Lead

Sang-Won Park
Dept. of Environmental Sci. & Eng., Keimyung Uni., Taegu, Korea
(Manuscript received 7 April 1998)

Soil properties which affect the retention of Pb(II) were investigated in the laboratory. It was determined, through selective removal, that organic matter and Fe-oxides are of lesser importance in influencing Pb retention than are soil clay minerals. The following trend : clays > organic matter > Fe-oxides represents the relative importance of each constituent in the adsorption of Pb by soils. The consistently greater Pb uptake by surface over subsurface samples was apparently due to differences in organic matter content, inasmuch as organic matter removal from both resulted in similar adsorption characteristics.

All five soils studied exhibited a pH-dependent trend of adsorption. The extent of Pb adsorption was least at low pH values(4~5), was maximum in the neutral pH range, and leveled off or diminished under more alkaline conditions.

There was no strong correlation between Pb uptake and soil cation exchange capacity as routinely measured by the NH_4OAc method. A knowledge of clay mineralogy in conjunction with soil pH is suggested as being the most reliable guide to predicting Pb retention by soils.

Key words : Soil properties, Pb adsorption, Adsorption characteristics

1. 서 론

토양은 유해한 화합물 중 많은 양이 궁극적으로 존재하게 되는 곳이며 환경오염의 주된 경로이다. 그러므로 잠재적으로 유해한 물질의 토양환경에서의 거동특성을 이해하는 것은 매우 중요하다. Pb는 일차적으로 야금공정과 연소와 같은 산업공정에서 발생한다. Pb의 유해성은 이미 잘 알려진 것과 같이 저농도에서도 폐기물, 빈혈, 장질환, 고혈압에 의한 심장병을 일으킬 수 있다¹⁾.

토양은 무기성과 유기성 고형물, 공기, 물 그리고 미생물의 불균질 혼합물(heterogeneous mixture)로서 이들 모두가 화학적 반응에 관여 한다. 따라서 토양의 현상에 대한 연구는 많은 상호현상을 이해하는데 필요한 과정이다. Pb의 흡착에 영향을 주는 토양의 특성을 설명하기 위해서는 지화학적 환경조건과 토양 구성성분 등을 연구해야 한다.

1.1 pH의 영향

몇몇 연구자들이 중금속과 토양과의 흡착 반응에 대한 pH의 영향에 관한 연구를 하였다^{2~5)}. 양이온교환에 영향을 주는 pH 의존 반응은 functional exchange

group의 protonation과 deprotonation, 미립자의 표면 전하 특성, 이온의 용해도 그리고 이온의 분율 등이 있다. 점토, 산화물, 다른 미립자에 의한 용존 금속이온의 흡착은 용해성 금속의 농도를 결정하는데 중요한 역할을 한다⁶⁾. 토양 수용액의 pH를 변화시키면 가수분해물질이 형성되는데 이 물질들은 흡착에 대하여 각각 다른 potential을 가진다. 그러므로 토양 현탁물에서 흡착질의 활동도와 금속이온의 pH의존성은 금속의 흡착거동을 결정하는 중요한 요소이다.

Cavallaro와 McBride³⁾는 토양에 의한 Pb의 흡착이 비교적 pH에 적게 의존한다고 설명한다. 이것은 Pb이 Al^{3+} 의 가수분해/침전에 의한 site freed에 대해 다른 양이온에 비해 경쟁력이 낮고 가수분해에 제한된 경향을 나타내기 때문이다. 그러나 소화 슬러지 고형물에 의한 Pb의 착물형성은 pH에 매우 의존한다고 Gould와 Genetelli⁷⁾는 보고하였다. pH가 증가하면 금속착물이 더 많이 생기므로 토양의 pH를 높게 유지하면 Pb가 착물을 형성하는데 유리하다고 제시하였으며, 이 이론은 Lagerweff의 데이터⁸⁾에 의해 증명되었다. 중금속으로 오염된 토양의 pH가 높을 경우, 그렇지 않은 경우보다

식물에 함유된 Pb의 농도는 더 낮다.

1.2 유기물질의 영향

유기물질은 중금속 흡착에 영향을 미치는 토양의 주요 요소이다. Himes와 Barber⁹⁾는 토양이 Zn와 착물을 형성하는 것을 막기 위해서 H₂O₂로 유기물질을 산화제거하였다. Gardiner¹⁰⁾와 Pillai et al.¹¹⁾은 해양 퇴적층을 연구하는 동안 유기물질이 중금속 흡착에 주요한 역할을 한다는 것을 발견하였다.

토양 속의 유기물질에 의한 Pb의 흡착에 대해 Cavallaro와 McBride⁴⁾가 조사해 왔다. 그들은 물 속에 존재하는 추출 가능한 유기물질에 의해 Pb가 흡착되고 착물을 형성하는 것이 모든 토양에 의한 Pb의 흡착과 비슷하다고 보고하였다. 이것은 유기물질이 Pb의 흡착에서 제어요소일 가능성을 말해 주고 있다.

1.3 산화물의 영향

Sesquioxides에 의한 양이온의 특이흡착을 통하여 금속산화물이 토양 구조안에서 양이온의 거동을 결정하는데 중요한 역할을 한다는 것을 몇몇 연구자들이 밝혀냈다. Silicate층과 관계하여 oxide coatings의 흡착메커니즘을 OH⁻에 의한 Fe³⁺의 착물형성(pH-dependent)으로 설명하였고, 결론적으로 양이온과 교환되어질 수 있는 negative site를 형성한다고 보고하였다.

Kinniburgh et al.¹²⁾ 등은 이 현상을 Fe와 Al의 수산화물에 대한 Zn와 Cu의 pH 의존성에 대한 설명으로 해석하였다. McBride와 Blasiak¹³⁾은 pH 5.5이상의 토양 수용액에서 Zn의 용해도는 Al 및 Fe산화물과 반응하는 특이흡착과정(Specific Adsorption Processes)이나 핵형성과정(Nucleation Processes)에 의해 결정된다고 보고하였다.

1.4 점토의 영향

점토광물은 흡착능이 높을 뿐 아니라 교환반응에 의한 흡착반응에 있어서 가역적 성질을 나타내므로 환경에서 중요한 의미를 갖는다. 중금속 흡착에 대한 점토의 반응은 다중 상호작용으로 고려되어야 한다. pH와 함께 이온농도는 이러한 반응을 넓은 범위까지 제어하고, 점토의 형태 또한 금속 흡착에 대한 중요한 인자로서 작용한다. 점토에 대한 Cu의 흡착정도는 Montmorillinite, Illite, Kaolinite의 순서로 나타났다¹⁴⁾.

Griffin et al.¹⁵⁾ 또한 위와 같은 흡착 결과를 보고하였으며 폐기물 매립지에서 침출수로부터 Pb를 제거하기 위해 차수제로써 montmorillinite의 사용을 제시하였다. 위와같은 순서를 통하여 점토의 CEC 값을 상대적으로 알 수 있다. 많은 연구자들이 토양에 의한 중금속 흡착을 예측하기 위하여 표준 NH₄OAc 방법에 의한 CEC의 이용 가능성을 조사하였다¹⁶⁾.

이 연구의 목적은 토양환경에서 Pb의 흡착거동에 영향을 미치는 토양의 조건과 특성을 조사하는데 있다. 대구시 달서구 지역의 5개 지점에서 채취하여 순수 토양의 특성을 조사하였고, Pb의 흡착에 pH, 유기물질, Fe-산화물, 점토광물이 미치는 영향을 평가하기 위해 시료

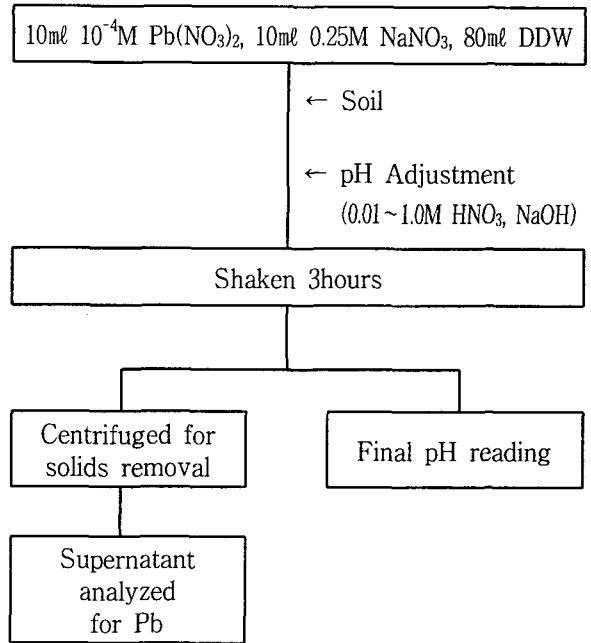


Fig. 1. Flow Diagram of Batch Adsorption Experiments.

를 변형하여 조사하였다. 또한 Pb의 최대 부하량을 결정하는데 CEC나 다른 토양의 특성을 적용하는 것이 가능한지에 대해서도 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

대구 달서구 농경지의 흙에 대한 화학적, 물리적, 광물학적 특징을 알아보기 위하여 5개의 지점을 선정한 후, 각 지점에 대하여 지표와 지표아래에서 시료를 채취하였다. 이 토양에 대한 CEC, 유기물질(%), 점토(%), Fe-산화물(%)의 값을 조사하였다¹⁶⁾.

HNO₃에 Pb(NO₃)₂를 녹이고 증류된 탈염수로 희석하여 Pb용액을 준비하였다. 1M NaNO₃에 10mg의 점토를 넣고 걸러서 점토에 Na⁺를 포화시킨 후 사용 전에 공기 건조시켰다.

2.2 실험방법

Fig. 1과 같이 회분식 흡착실험을 행하였다. 금속용액은 질산염으로 만들었고 불활성 전해질로써 NaNO₃를 사용하였는데 이는 NO₃⁻가 Cl⁻과는 달리 용액에서 Pb와 착물을 형성하는 경향이 낮기 때문에 이것으로 선정하였다.

용액에서 초기의 금속농도와 반응 후 금속농도의 차이를 토양에 의해 흡착된 양이라고 보았다. 토양의 전기영동(electrophoretic mobility)은 zeta master로 측정하였다.

흙 속의 유기물질은 토양과 1N NaOAc의 1 : 1 혼합물에서 30분 동안의 첫 평형에 의해 제거시켰다. 수욕상에서 혼합물을 가열하는 동안 H₂O₂를 첨가한 후 비등

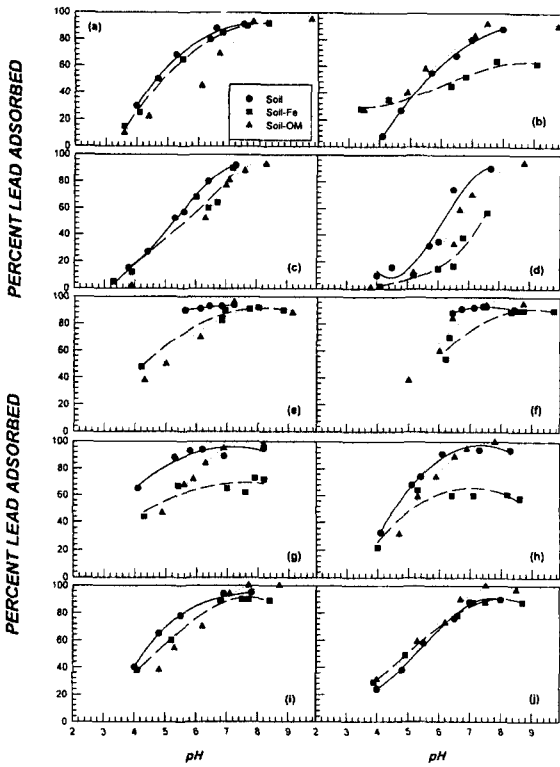


Fig. 2. The pH-dependent adsorption of Pb(II) by under various conditions. (a) : 1(A), (b) : 1(B), (c) : 2(A), (d) : 2(B), (e) : 3(A), (f) : 3(B), (g) : 4(A), (h) : 4(B), (i) : 5(A), (j) : 5(B)

이 발생되면 그 때 유기물이 완전히 제거된다고 본다. 과량의 H₂O₂는 끓여서 날려보내고 토양은 증류수로 반복하여 씻어내었다.

Free iron의 제거실험은 sodium dithionite citrate bicarbonate method로 하였다¹⁷⁾. 토양 25g에 0.3M tribasic sodium citrate를 100ml, 1M NaHCO₃ 12.5ml를 첨가한 후 80℃의 수욕상에서 Na₂S₂O₄ 2.5g을 넣은 후 1분간 교반하였다. 토양 덩어리는 여과하여 제거하고, 남아있는 용해성 염은 증류수로 반복하여 세척함으로써 걸러내었다. 시료에 추출 가능한 Fe₂O₃가 4%이상 존재시 처리를 2회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH의 영향

5가지 흙을 지표(A horizon)와 지표하(B horizon)에서 각각 채취하여 Pb의 흡착실험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Table 1은 pH를 4, 5, 6, 7로 달리하였을 때 처리하지 않은 순수 토양에 대한 Pb의 흡착정도를 요약하였다.

실험한 모든 흙에 대하여 Pb의 흡착은 pH에 의존성을 나타내었다. pH가 낮을 때 Pb의 흡착정도가 가장 낮았고, pH가 증가할수록 Pb의 흡착도 증가하여 pH가 중

Table 1. Lead Adsorption of Untreated Soils

Soil Series and Horizon	% Lead Adsorbed			
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
1(A)	17	54	76	88
1(B)	6	40	64	82
2(A)	15	43	74	90
2(B)	10	22	37	80
3(A)	65	82	92	96
3(B)	65	77	87	91
4(A)	47	86	94	96
4(B)	17	70	90	95
5(A)	41	70	85	93
5(B)	24	46	65	85

성일 때 흡착이 최대가 되었다. pH가 더 증가하게 되면 흡착정도는 같거나 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 이처럼 Pb의 흡착은 모든 토양에 대해 pH에 강한 의존성을 나타내었다.

토양은 많은 성분들이 균일하게 섞여있는 복잡한 혼합물이므로 Pb의 흡착이 pH에 의존하는 경향을 단일 메커니즘으로 정확하게 정의하기는 어렵다.

어떤 시스템에서 중금속의 흡착이 갑자기 증가하는 것은 용해성 금속이 가수분해 물질을 형성하기 때문일 수도 있다^{18,19)}. 이러한 중들은 침전을 하여 용액에서 나타나지 않게 되므로 이를 토양에 의한 흡착이라고 잘못 이해하기도 한다. Fig. 3은 pH에 따른 Pb의 종을 나타내었다. pH 5에서 Pb는 모두 Pb²⁺로 존재하였고, pH 6.5에서는 Pb₄(OH)₄⁴⁺로 존재 그리고 pH 8 부근에서는 Pb₆(OH)₈⁴⁺로 존재함을 알 수 있다.

pH에 의존적인 흡착거동은 토양의 표면전하(surface charge)가 음전하를 나타내는 것으로 설명할 수 있다. pH가 증가하여 알칼리성일수록 표면은 음전하를 띄게 된다. Fig. 4는 4가지 토양에 대한 pH와 전기영동(electrophoretic mobility)과의 관계를 나타내었다. 전기영동(electrophoretic mobility)은 pH 전 영역에 걸쳐 음전하를 띄었으며, pH가 증가할수록 토양의 표면은 더욱 크게 음전하를 띄게 되므로 토양표면과 양이온 금속(Pb²⁺)사이의 전기적 인력은 더욱 크게 된다.

본 연구에서 pH는 토양의 교환가능한 자리에 대한 Al 이온에 영향을 주었다. 토양의 교환자리에 결합한 Al³⁺은 가수분해를 하며 용액의 pH가 증가하면 침전하거나 중합하게 된다. 이와같이 OH⁻에 의한 Al³⁺의 착물은 토양 표면에 교환가능한 자리를 추가적으로 제공해 준다. 본 연구에서 행한 pH범위에서 Al의 가수분해와 중합이 일어났기 때문에 이로 인하여 Pb의 흡착이 증가하였다고 볼 수 있다.

pH가 5이하의 산성 조건에서 흡착이 적게 된 것은 교환가능한 자리를 두고 H⁺와 자유금속(Pb²⁺)이 경쟁을 하기 때문이라고 볼 수 있다. pH 4에서 H⁺농도는 첨가한 금속농도의 10배이다. ([H⁺]=10⁻⁴M, [Pb²⁺]=10⁻⁵M) pH가 증가하면 이 영향은 감소하는데 이는 pH가 5(Pb의 농도)를 초과하게 되면 교환자리에 대한 경쟁에서 Pb가 농도면에서나 원자가 면에서 H⁺보다 우월하게 되기 때

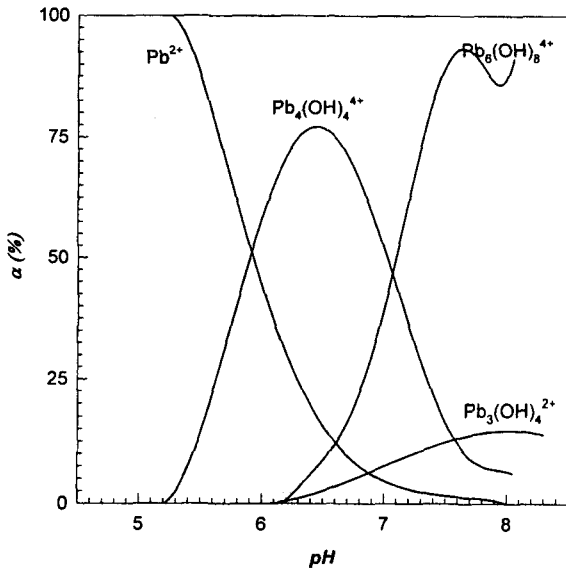


Fig. 3. Species distribution of lead in an aqueous Pb(II) solution $C_{T,Pb} = 0.04$ M.

문이다.

3.2 흡착에 영향을 주는 토양의 특성

중금속 흡착에 대한 토양 구성성분 각각의 영향을 알아보기 위하여 토양시료에 유기물질 또는 Fe-oxide를 넣지 않고 흡착실험을 하였다. 금속의 흡착에 중요한 역할을 한다고 알려진 토양의 주요 구성요소는 유기물질, Fe-산화물, 점토이다. 유기물질과 점토광물은 토양의 양이온 교환능에 기본적으로 영향을 미친다. CEC에 대한 유기물질의 영향은 유기물질이 금속이온과 착물을 형성하는 능력과 점토광물과의 반응에서 비롯된다.

5가지 토양에 대한 3가지 구성요소의 %조성을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2는 토양에서 유기물질과 Fe-산화물을 선택적으로 제거하여 흡착실험 한 결과를 나타낸 것이다. Fe-산화물을 제거한 경우 대부분의 토양은 Pb의 보유에 약간의 영향만 주었다. 이것은 알칼리성 영역에서 silicates-sesquioxides 층이 OH와 착물을 형성함에 의해 발생된 기능기(functional group) 때문이다.

토양에서 Fe-산화물을 제거하였을 때보다 유기물질을 제거하였을 경우가 Pb의 흡착을 저지하는 능력이 더 컸다. 이 결과는 pH 5이상에서 대부분 나타났는데 양이온 착물과 관련된 유기물질 작용기(carboxyls, phenolics, quinonic hydroxyls)의 pKa가 거의 5에 가깝거나 그보다 더 크기 때문이다. 토양에서 유기물질과 Fe-산화물이 둘 다 없더라도 토양에 잔존하는 구성요소에 의해 Pb는 여전히 흡착된다.

표층토양이 내층토양에 비해 Pb흡착이 더 잘 된 것은 유기물질 때문일 수 있다.(Table 1) 두 층 모두 유기물질을 제거하였을 때 흡착곡선이 일치하는 경향을 보였다. 다른 토양들에 대해서(Fig. 2) 이 현상은 A와 B층의 점

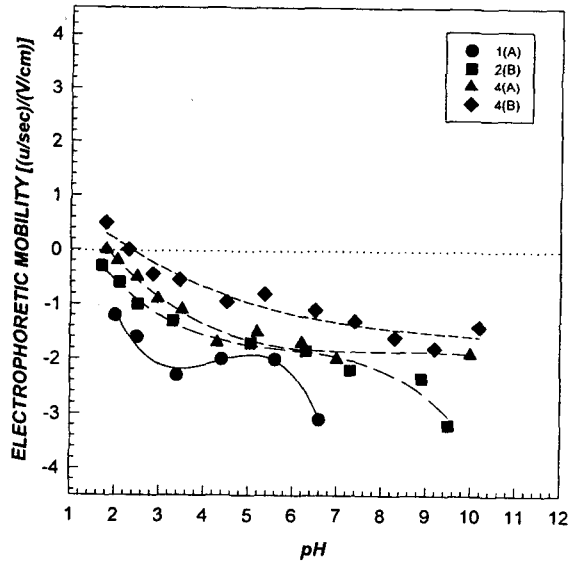


Fig. 4. The electrokinetic behavior of selected soils.

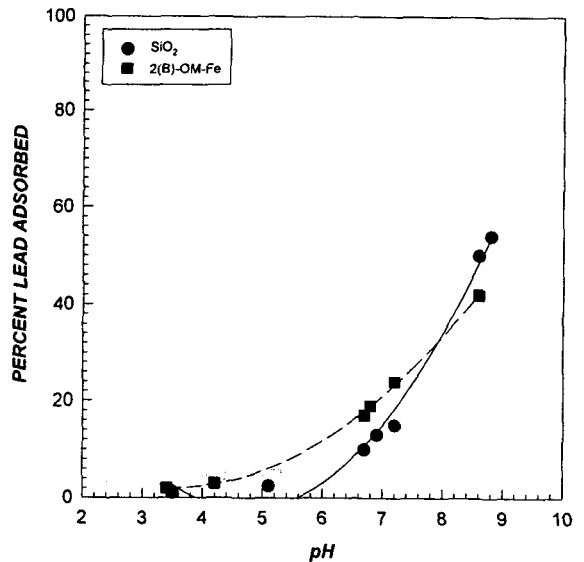


Fig. 5. The adsorption of Pb(II) by pure silica, and 2(B) with organic matter and Iron removed.

토함량이 거의 똑같은 때에만 나타나는 것 같다. (Fig. 2(b), 2(c), 2(d), 2(e), 2(h), 2(i))

규토질의 Pb흡착능력을 시료 1(B)와 순수 silica에 대해 실험적으로 증명하였다.(Fig. 5) 시료 2(B)에서 유기물질과 Fe-산화물을 제거한 경우 순수 silica와 아주 유사한 흡착거동을 나타내었으며 두 가지 모두 실험 pH 조건에서는 낮은 흡착능을 보였다. 이 결과와 다른 연구자들이 이미 발표한 것으로부터 점토광물(clay minerals)이 토양에 의한 Pb 흡착에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있었다.

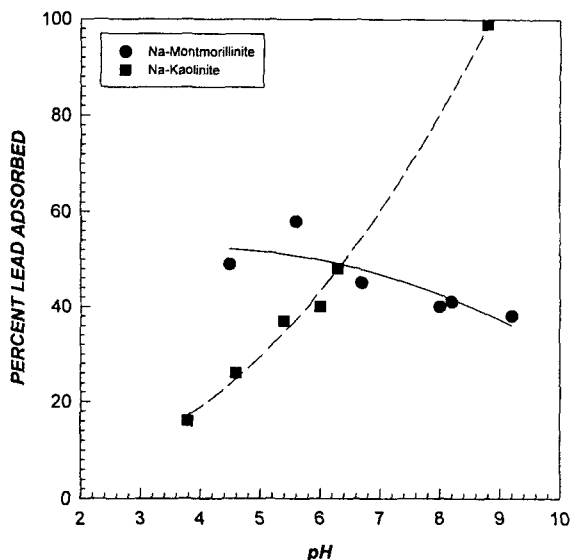


Fig. 6. The adsorption of Pb(II) by Na-Saturated kaolinite and montmorillinite as a func-

Pb의 흡착에 대한 순수 점토광물(clay minerals)의 영향을 조사하기 위한 실험을 하였다.(Fig. 6) 순수 kaolinite와 순수 montmorillinite를 Na로 포화시켰더니 Pb의 흡착능이 아주 높았다. Kaolinite는 pH에 의존적인 교환능을 나타내었고 montmorillinite는 교환능이 거의 나타나지 않았다. Na는 Pb와의 경쟁에 저항이 거의 없기 때문에 포화시키는 양이온으로 선택하였다. 순수한 kaolinite와 montmorillinite가 Pb에 대해 높은 보유능력을 보인 것은 점토광물(clay mineral)이 토양에서 매우 중요함을 말해준다. 따라서 Pb의 흡착에 영향을 미치는 중요성은 점토, 유기물질, Fe-산화물의 순서로 나타났다.

3.3 Pb 흡착의 예측

이 연구의 궁극적인 목적은 토양의 양과 중금속 흡착과의 상관관계를 찾는 것이다. Table 2는 토양의 중금속 흡착을 예측하는데 이용될 수 있는 인자를 나타내었다.

수용액에 존재하는 양이온을 제거시킬 수 있는 토양 미립자의 능력은 토양의 양이온교환능(CEC)을 측정함으로써 알 수 있다. CEC는 간단한 NH₄OAc 방법으로 결정할 수 있는데 만일 NH₄⁺가 교환자리로부터 Pb를 교환시킬 수 있다면 CEC측정은 토양의 금속 흡착능력을 결정하는 실질적인 값이 될 수 있다. 그러나 pH 7에서 NH₄⁺가 Pb를 치환할 수 없으면 토양의 Pb 흡착과 CEC사이에는 상관관계가 없는 것이다. (Table 1 and 2)

중금속 흡착에 점토가 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 점토의 양을 측정하는 것이 흡착정도를 예측하는데 이용될 수 있다. 점토의 %값은 (Table 2) 2 μ m체를 통과한 전체 토양의 %값을 대표한다. 그러므로 점토의 %분

Table 2. Selected Chemical Properties of Soils Studied

Soil Series and Horizon	CEC (meq/100g)	Organic Matter (%)	Clay (%)	Fe-Oxides (%)
1(A)	4.0	0.98	9.9	1.4
1(B)	5.3	0.05	28.4	4.7
2(A)	2.4	0.67	4.1	0.2
2(B)	1.3	0.12	3.2	0.3
3(A)	11.3	1.37	18.8	1.1
3(B)	9.3	0.63	22.6	1.6
4(A)	23.2	4.25	6.6	1.3
4(B)	7.6	0.62	3.7	0.7
5(A)	11.7	1.54	18.9	1.4
5(B)	7.2	0.24	20.8	1.2

율이 토양 입자의 크기 특성을 나타내는 것은 아니다. 점토의 광물학적인 구성요소는 실제로 점토광물을 포함하지만 몇 가지 다른 기본적인 광물종이 포함되어 있을 수도 있다. 예를 들어 Table 2에서 시료 1(A)와 시료 1(B)의 점토 함량(%)은 거의 3배 정도 차이가 나지만 Pb의 흡착능은 거의 비슷하게 나타났다(Table 1).

지금까지 중금속 흡착을 예측하는데 어떠한 단일 구성요소나 토양 특성을 이용하는 것이 적절하다고 판명된 적이 없다. 왜냐하면 땅으로 중금속을 이동시키는 주요 운반자인 폐기물은 가변적인 성질에 대하여 토양과 비슷하기 때문에 만일 한 계(system)에 함께 혼합된다면 두 가지의 특성을 모두 고려해 주어야 한다.

최근 EPA에서는 Pb의 부하율에 대한 결정인자로써 순수 토양의 pH와 CEC를 사용하고 있다. 토양의 pH가 6.5이하로 유지될 수 있다면 총 5kgPb/ha 누적량이 존재할 수 있게 되고, 토양의 pH가 6.5이상으로 유지되면 Pb의 누적량은 다음과 같이 CEC에 의해 결정되어진다.
 CEC < 5 meq/100gm → 5 kgPb/ha
 CEC = 5~15 meq/100gm → 10 kgPb/ha
 CEC > 15 meq/100gm → 20 kgPb/ha

pH에 따른 토양 점토의 광물학적 데이터는 토양에 의한 Pb의 흡착을 예측하기 위한 지표로써 토양의 양을 측정하는 것보다 더 신뢰성이 있을 수 있다.

4. 결 론

대구 달서구 지역에서 5개 지점의 토양을 표층과 내층으로 각각 구분하여 채취한 후 Pb(II)의 흡착실험을 하였다. 흡착정도는 용액의 pH에 강한 의존성을 나타내었는데 산성(pH 4~5)조건에서 흡착정도가 가장 낮았고, 중성 범위에서 거의 100%까지 증가하였으며, pH 8~9에서는 같거나 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 실험한 모든 토양에 대해서 비슷하게 나타났고, pH가 증가할수록 토양미립자의 표면 전하가 더욱 음전하를 많이 띄는, pH 의존 교환 현상(pH-dependent exchange phenomena) 때문이라고 볼 수 있다. 교환 가능한 negative site의 증가는 교환 가능한 Al의 침전 또는 중합, 가수분해 그리고 토양 수용액의

pH가 5이하(H⁺가 우세)에서 Pb²⁺와 H⁺사이의 경쟁 때문이다.

점토광물(clay minerals)은 Pb의 흡착에 영향을 주는 가장 중요한 토양의 구성성분으로 밝혀졌다. 선택적인 제거 실험 결과 유기물질과 Fe 산화물 또한 Pb의 흡착에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌으며 그 중요성은 점토, 유기물질, Fe 산화물의 순서로 나타났다.

표층과 내층 시료에서 유기물질을 제거한 경우 비슷한 흡착특성을 나타내었다. 이는 유기물질의 함량 차이에 의해 표층시료가 내층시료보다 Pb흡착이 더 크게 나타났음을 알 수 있다.

석영과 같은 기본광물은 상대적으로 토양의 Pb흡착능에 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났고, kaolinite와 montmorillonite를 함유한 점토는 이러한 광물 때문에 높은 Pb 흡착능을 나타내었다.

Pb의 흡착과 일반적으로 측정된 토양의 CEC, % 유기물질, % clay, % Fe-oxide 사이에는 큰 상관관계가 나타나지 않았다. EPA는 Pb의 최대 부하량을 결정하는데 CEC를 기준으로 하였는데, 이는 무리가 있는 것으로 보인다. 이 논문의 데이터에서 pH에 따른 토양 광물의 광물학적 지식이 Pb의 흡착을 예측하는데 신뢰성 있는 인자가 될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 계명대학교 비사연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 이에 대하여 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Lagerwerff, J. V., "Lead, Mercury and Cadmium as Environmental Contaminants", in *Micro-nutrients in Agriculture*(Eds. Mortvedt, J. J., Giordano, P. M., and Lindsay, W. L.) Soil Sci. Amer., Inc. p. 594, 1972.
- 2) Leeper, G. W., "Managing the Heavy Metals on the Land", Marcel Dekker, 1978.
- 3) Cavallaro, N. and McBride, M. B., "Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in Soil Solutions as Affected by pH", Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 729 (1980).
- 4) Cavallaro, N. and McBride, M. B., "Copper and Cadmium Adsorption Characteristics of Selected Acid and Calcareous Soils," Soil Sci. Am. J., 43, 550 (1978).
- 5) Griffin, R. A. and Shimp, N. F., "Effect of pH on Exchange-Adsorption or Precipitation of Lead from Landfill Leachates by Clay Minerals", *Enviro. Sci. & Tech.*, 10, 13, 1256 (1976).
- 6) Elliott, H. A. and Huang, C. P., "Adsorption Characteristics of Some Cu(II) Complexes on Aluminosilicates", *Water Res.*(in press).
- 7) Gould, M.S. and Genetelli, E. J., "Heavy Metal Complexation Behavior in Anaerobically Digested Sludges," *Water Res.*, 12, 505 (1978).
- 8) Lagerwerff, J. V., "Metal Uptake from Soil and Air," U. S. soils Laboratory, Soil and Water Conservation Research Division, Agriculture Research Service, USDA, Beltsville, Maryland (1970).
- 9) Himes, F. L. and Barber, S. A., "Chelating Ability of Soil Organic Matter," *Soil Sci. Am. Proc.*, 21, 368 (1975).
- 10) Gardiner, J., "The Chemistry of Cadmium in National Water II. The Adsorption of Cadmium on River Muds and Nationally Occuring Soils," *Water Res.*, 8, 157 (1974).
- 11) Pillai, T. N. V., Desai, M. V. M., Mathew, E., Ganapathy, S., Ganguly, A. K., "Organic Materials in the Marine Environment and the Associated Metallic Elements," *Current Science* , 4, (1971).
- 12) Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L., and Syers, J. K., "Adsorption of Alkaline Earth Transition, and Heavy Metal Cations by Hyrous Oxide Gels of Iron and Aluminum," *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 40, 776 (1976).
- 13) McBride, M. B. and Blasiak, J. J., "Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil", *Soil Sci. Am. J.*, 43, 866 (1979).
- 14) Riemer, D. N. and Toth, S. J., "Adsorption of Copper by Clay Minerals, Humic Acids and Bottom Muds", *J. Amer. Water Works Assoc.*, 62, 195 (1970).
- 15) Griffin, R. A., Shimp, N. F., Steele, J. D., Ruch, R. R., White, W. A., Hughes, G. M., "Attenuation of Pollutants in Municipal Landfill Leachate by Passage Through Clay", *Enviro. Sci. & Tech.* 10, 13, 1262 (1976).
- 16) Harter, R. D., "Adsorption of Copper and Lead by Ap and B2 Horizons of Several northeastern United States Soils", *Soil Sci. Soc. J.*, 43, 679 (1979)
- 17) Mehra, O. P. and Jackson, M. L., "Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate", *Clays Clay Miner.*, 5, 317, (1960)
- 18) Huang, C. P., Elliott, H. A., Ashmead, R. M., "Interfacial Reactions and the Fate of Heavy Metals in Soil-Water Systems", *J. Water Poll. Control Fed.*, 49, 745 (1977).
- 19) Elliott, H. A. and Sparks, D. L. "Electrokinetic Behavior of a Paleudult Profile in Relation to Mineralogical Composition, *Soil Sci.* (accepted), (1981)