

PARAMETRE TRANSPORTU ZASOĽUJÚCICH IÓNOV
V UPRAVENEJ ZASOLENEJ PÔDE

Anežka Čelková

Predložený príspevok sa zaoberá vyhodnotením parametrov transportu zasolujúcich iónov sodíka, vápnika, horčíka a chlóru (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^-) v upravenej pôdnej vzorke v pôdnych kolónach. Boli sledované priebehy zmien koncentrácií jednotlivých iónov z binárnych elektrolytov pri rôznej koncentrácii iónu a pri rôznom pomere inertného materiálu (sklárskeho piesku) k pôdnej vzorke. Boli vyhodnotené prienikové krivky a určené migračné parametre jednotlivých iónov, t.j. disperzný koeficient (D_i), retardačný faktor (R_{fi}) a distribučný koeficient (k_i), pre každý ión a každý sledovaný prípad.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: inertný materiál, transport iónov, parametre migrácie

TRANSPORT PARAMETERS OF IONS OF SALINIZED SOLUTES IN MODIFIED SALINE SOIL. The present paper deals with the evaluation of transport parameters of ions of salinized solutes of sodium, calcium, magnesium and chlorine (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cl^-) in the modified saline soil in soil columns. The courses of changes of individual ion concentrations from binary solutions at various ion concentrations and at various proportions of inert material (glass sand) to the soil sample in the soil columns has been studied. Breakthrough curve was evaluated and the migration parameters i.e. dispersion coefficient (D_i), retardation factor (R_{fi}) and distribution coefficient (k_i) for each observed ion and each of case were determined.

KEY WORDS: inert material, ion transport, migration parameters

Úvod

Medzi poľnohospodársky využívané pôdy patria aj pôdy s rôznym stupňom zasolenia. Procesy migrácie iónov, ktoré v nich prebiehajú, majú svoje zvláštnosti. Zvýšením obsahu solí, hlavne iónov alkalických kovov, dochádza k zníženiu úrodnosti pôd vzhľadom na znižujúcu sa priepustnosť týchto pôd pre pôdne roztoky. Na zmiernenie týchto následkov je potrebné vykonať melioračné zásahy, ktorými by sa znížila koncentrácia zasolujúcich iónov v koreňovej zóne pôdneho profilu, resp. zvýšila priepustnosť pôd. Zasolené pôdy so zníženou priepustnosťou môžu byť „riedené“ a upravované podľa potreby rôznymi materiálmi typu pieskov, expandovaného perlitu, organickej hmoty, sadry. Takto upravené pôdy vykazujú odlišné hodnoty migračných a hydraulických parametrov, závisiacich od pomeru pôdnej vzorky a pridaného materiálu. Migráciu iónov,

t.j. pohyb pôdneho roztoku v pôdnom koloidnom komplexe môžeme kvantifikovať na základe definovania prevládajúcich dielčích procesov, medzi ktoré patrí adsorpcia, precipitácia, rozpúšťanie, disperzia a difúzia, kinetické transformácie a i., ktoré sú ovplyvňované vo veľkej miere hydraulickými vlastnosťami sorpčného materiálu, obsahom jednotlivých pôdnych zložiek (organická hmota, uhličitan vápenatý – CaCO_3 , ílové minerály, rozpustené soli) a pôdnej vody (Li, Keren, 2009; Jalali, Ranjbar 2009; Mati et al., 2004; Kováčová, Velísková, 2012; Burger et al., 2005; Gomboš et al., 2000; Gomboš et al., 2008).

Cieľom práce bolo zistiť a porovnať parametre charakterizujúce proces migrácie zasolujúcich látok (sodíka, vápnika, horčíka a chlóru) z binárnych elektrolytov pri rôznej koncentrácii iónu a s rôznom prídavku inertného materiálu (sklárskeho piesku) v porušenej pôdnej vzorke v pôdnych kolónach.

Metodika práce

Transportné a adsorpčné schopnosti iónov sodíka, vápnika, horčíka a chlóru (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^-) boli zisťované na porušenej pôdnej vzorke odobratej z hĺbky 0 – 0,40 m, ktorá predstavuje lužnú pôdu slancovanú z lokality Jatov. K pôdnej vzorke bol pridaný inertný materiál – sklársky piesok v pomere 1:0; 1:1 a 1:5 (pôda: piesok). Fyzikálno – chemické charakteristiky pôdnej vzorky sú uvedené v tabuľke 1. Údaje o chemizme vodného výluhu pôdy v pomere 1:5 (pôda: destilovaná voda) sú uvedené v tabuľke 2.

Migračné procesy boli sledované v podmienkach nenasýteného ustáleného toku vody, resp. elektrolytov vo fyzikálnych modeloch, ktoré predstavujú pôdne kolóny umiestnené vo vertikálnej polohe. Bola použitá pôdna kolóna s vnútorným priemerom 0,06 m a dĺžkou 0,30 m. Jej vtokový a výtokový koniec bol uzavretý perforovanou platňou z plexiskla a silonovou sieťou (zabránenie úniku pôdnych častíc) a zátkou z plexiskla s ventil-

mi. Fyzikálne modely s definovanou geometriou boli naplnené „čistou“ pôdnou vzorkou, resp. upraveneou pôdnou vzorkou v pomere pôda: piesok 1:1 a 1:5.

Migrujúce elektrolyty predstavovali binárne elektrolyty s koncentraciami: 0,1 mol l^{-1} NaCl; 0,01 mol l^{-1} NaCl; 0,05 mol l^{-1} NaCl; 0,05 mol l^{-1} $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 0,05 mol l^{-1} $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Pôdna kolóna bola sýtená destilovanou vodou cez dolný otvor. Po dosiahnutí konštantnej rýchlosti bol tok vody nahradený tokom impulzu konkrétneho elektrolytu (200 ml), po pretečení ktorého bol opäť pustený tok vody do nulovej hodnoty koncentrácie sledovaných iónov Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- . Stálosť prietoku, hydraulický sklon a pretečený objem elektrolytu bol kontrolovaný systémom Mariottových nádob a eluát určený k rozborom bol zachytávaný frakčným kolektorom. Počas toku vody kolónou dochádzalo k vymývaniu vodorozpustných iónov (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-), ktorých koncentrácia bola určovaná v eluáte až do nulovej hodnoty. Základné parametre pôdnych kolón sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 1. Fyzikálno – chemické charakteristiky pôdnej vzorky (Jatov)

Table 1. Physico – chemical characteristics of soil sample (Jatov)

Zrnitostné zloženie (obsah frakcií v %)					Org. uhlík [%]	Humus [%]	pH/ H_2O [-]	pH/KCl [-]	T [mmol/100g]	S [mmol/100g]
0,001 [mm]	0,001-0,01 [mm]	0,01-0,05 [mm]	0,05-0,25 [mm]	0,25-2,0 [mm]						
23,7	15,4	32,7	25,4	2,8	1,59	2,74	7,73	7,6	43,4	40,1

T – sorpčná kapacita

S – stupeň sorpčného nasýtenia

Tabuľka 2. Chemizmus vodného výluhu pôdnej vzorky (pôda: destilovaná voda 1:5)

Table 2. Chemical composition of the water extract of soil (soil: distilled water 1:5)

pH [-]	EC [mS m^{-1}]	Odparok 105°C [mg/100g]	Na^+ [mg/100g]	K^+ [mg/100g]	Ca^{2+} [mg/100g]	Mg^{2+} [mg/100g]	SO_4^{2-} [mg/100g]	Cl^- [mg/100g]
7,75	43,2	345	94,59	6,68	2,68	6,49	36,5	15,6

EC – špecifická elektrická vodivosť vodného výluhu pôdy

Tabuľka 3. Základné parametre pôdnych kolón

Table 3. The basic parameters of soil columns

Elektrolyt	Pomer pôda: piesok	$v \cdot 10^{-6}$ [m s^{-1}]	$\rho \cdot 10^{-3}$ [kg m^{-3}]	θ [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$]
0,01 mol l^{-1} NaCl	1:0	0,60	1,40	0,45
	1:1	1,78	1,42	0,41
	1:5	5,62	1,47	0,37
0,1 mol l^{-1} NaCl	1:0	0,59	1,38	0,45
	1:1	1,82	1,43	0,42
	1:5	5,85	1,48	0,37
0,05 mol l^{-1} NaCl	1:0	0,60	1,39	0,43
	1:1	1,75	1,43	0,41
	1:5	5,69	1,45	0,37
0,05 mol l^{-1} $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1:0	0,57	1,38	0,44
	1:1	2,36	1,43	0,40
	1:5	7,80	1,49	0,36
0,05 mol l^{-1} $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1:0	0,55	1,37	0,44
	1:1	2,28	1,42	0,41
	1:5	6,40	1,47	0,37

v – rýchlosť toku kvapalnej fázy cez pôdnu vzorku

ρ – objemová hmotnosť pôdnej vzorky

θ – objemová vlhkosť pôdnej vzorky

Z experimentálnych údajov boli zostrojené prienikové krivky, t.j. závislosti $c/c_0 = f(t)$, kde c_0 je vstupná koncentrácia i-iónu, c – koncentrácia i-iónu v eluáte (i-ióny: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-). Z prienikových kriviek boli následne výpočtom získané disperzné koeficienty D_i pre každý ión a pre každý sledovaný prípad. Vzhľadom až na difúzny charakter migračných procesov iónov v zasolených pôdach, v našom prípade pri rovnovážnych podmienkach, pre výpočet D_i bola použitá rovnica:

$$D_i = v \cdot x [(\lambda_{90} - \lambda_{10})/3,625]^2, \quad (1)$$

kde

D_i – disperzný koeficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$],

v – rýchlosť toku kvapalnej fázy cez pôdnu vzorku [m s^{-1}],

x – dĺžkový úsek [m], λ_{10} , λ_{90} sú hodnoty $(\beta - 1)/\beta^{1/2}$, pri pretečení 10 %, 90 % elektrolytu pôdnou kolónou.

Symbol β predstavuje pórový objem a platí:

$$\beta = v \cdot t/x, \quad (2)$$

kde

t – čas [s],

v – rýchlosť toku kvapalnej fázy cez pôdnu vzorku [m s^{-1}],

x – dĺžkový úsek [m], (Harmsen, 1982; Taylor, 1987; Perkins, Johnston, 1963).

K štúdiu adsorpcie iónov Na^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} a Cl^- v pôdných vzorkách boli použité binárne elektrolyty NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, pričom bola sledovaná adsorpcia každého iónu v „čistej“ pôdnej vzorke a vo vzorke „riedenej“ so sklárskym pieskom v pomere 1:1 a 1:5. Adsorpčné merania prebiehali v statických podmienkach premiešaním vzoriek pôdy s elektrolytom v pomere 1:5 (pôda: elektrolyt). Grafickým vyjadrením závislosti:

$$S_i = k_i \cdot c_i, \quad (3)$$

kde

S_i – adsorbované množstvo i-iónu [mg kg^{-1}],

k_i – distribučný koeficient i-iónu [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$],

c_i – koncentrácia i-iónu v kvapalnej fáze [mg l^{-1}], boli získané adsorpčné izotermy, z ktorých boli následne určené distribučné koeficienty (Arora, Singh, 1980; Gupta, Greenkorn, 1974; Bond, Phillips, 1990; Agbenin, Yakubu, 2006).

Distribučné koeficienty k_i boli použité na určenie retardačného faktora R_{fi} pre každý sledovaný ión pri jeho transporte v pôdnej kolóne. Jeho hodnoty boli vypočítané pomocou rovníc:

$$R_{fi} = 1 + \frac{k_i \rho}{\theta}, \quad (4)$$

kde

θ – objemová vlhkosť pôdnej vzorky [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$],

ρ – objemová hmotnosť pôdnej vzorky [kg m^{-3}],

k_i – distribučný koeficient i-iónu [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$] (Lai, Jurinak, 1971; Lai, Jurinak, 1972; Lai, Jurinak, Wagenet, 1978; Šimůnek, 1989; Voegelin et al., 2000).

Fyzikálno – chemické parametre pôdných vzoriek boli získané nasledujúcimi metódami: mechanické zloženie – pipetovacia metóda, objemová hmotnosť a objemová vlhkosť – gravimetricky, koncentrácia Na^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} – atómová adsorpčná fotometria v emisnom resp. adsorpčnom chode, Cl^- – potenciometricky a pH – elektrometricky.

Výsledky a diskusia

Laboratórnymi experimentami na porušenej pôdnej vzorke bola sledovaná migračná a adsorpčná schopnosť iónov Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^- z nasledujúcich binárnych elektrolytov: 0,1 mol l^{-1} NaCl; 0,01 mol l^{-1} NaCl; 0,05 mol l^{-1} NaCl; 0,05 mol l^{-1} $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 0,05 mol l^{-1} $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Vybraná pôdna vzorka sa vyznačuje zasolenosťou (lužná pôda slancová z lokality Jatov), nízkou priepustnosťou pre vodu resp. pre pôdny roztok. Na zlepšenie jej hydraulických vlastností bol k nej pridávaný inertný materiál (sklársky piesok), charakterizovaný nízkou adsorpčnou kapacitou, v pomeroch pôdna vzorka: inertný materiál 1:0; 1:1 a 1:5. Všetky experimenty prebiehali pri pH podmienkach v alkalickéj oblasti (pH > 7).

Z experimentálnych údajov boli zostrojené prienikové krivky, t. j. závislosti $c/c_0 = f(t)$ pre všetky sledované ióny a všetky systémy (pomer pôdnej vzorky k inertnému materiálu (1:0; 1:1; 1:5) (obr. 1). Z prienikových kriviek boli následne výpočtom získané disperzné koeficienty.

Maximálne hodnoty pomeru koncentrácií pre jednotlivé ióny $(c/c_0)_{\max}$ v eluáte a čas, kedy bola dosiahnutá maximálna hodnota koncentrácie iónu sú uvedené v tabuľke 4. Z obrázku 1 a tabuľky 4 vyplýva, že zmenou pomeru obsahu pôdy k piesku od 1:0 do 1:5, hodnoty $(c/c_0)_{\max}$ pre všetky ióny (okrem Cl^-) narastajú a platí nasledujúci rad:

$$(c/c_0)_{\max} (1:0) < (c/c_0)_{\max} (1:1) < (c/c_0)_{\max} (1:5).$$

Tento rad platí pre ióny Na^+ aj v prípade, ak boli použité rôzne koncentrácie elektrolytu NaCl, t.j. $c_{\text{NaCl}} = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$; $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ a $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Ak porovnávame hodnoty $(c/c_0)_{\max}$ pre jednotlivé sledované ióny Na^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} z $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ elektrolytov v kolónach s čistou pôdnou vzorkou a s prídavkom

sklárskeho piesku, platia rady:

$(c/c_0)_{\max}$ (1:0): $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

$(c/c_0)_{\max}$ (1:1): $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

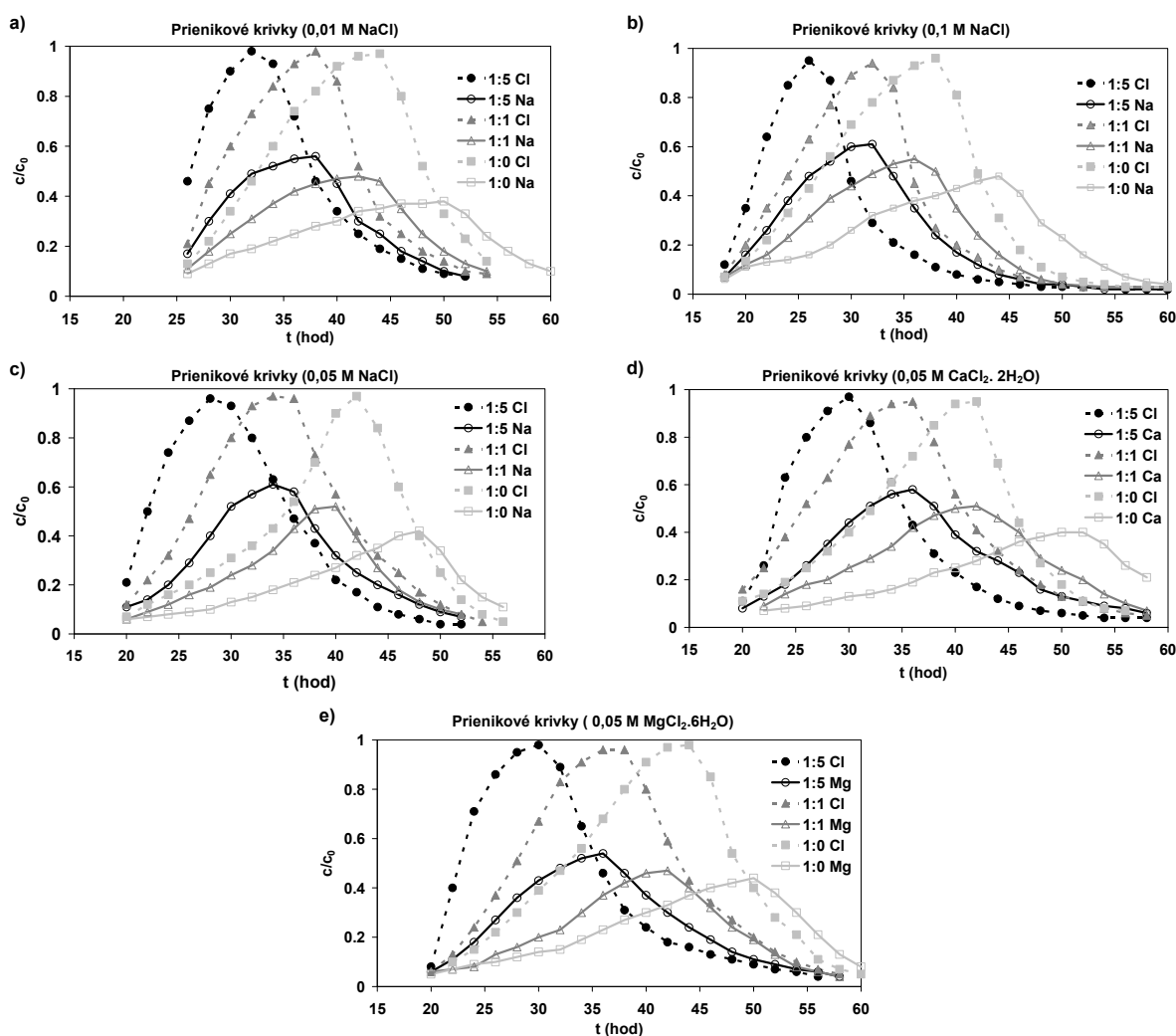
$(c/c_0)_{\max}$ (1:5): $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Údaj o čase, kedy bola dosiahnutá maximálna hodnota koncentrácie sledovaného iónu v eluáte $t(c/c_0)_{\max}$, je udávaný kvôli prehľadu o prieniku a zachytávaní jednotlivých iónov na vzorke pôdy v pôdnej kolóne, t. j. adsorpčnej schopnosti iónu.

Pre ióny Cl^- je maximálna hodnota pomeru koncentrácie $(c/c_0)_{\max}$ prakticky rovnaká pri všetkých experimentoch, t. j. pri experimentoch s použitím rozdielnych koncentracií elektrolytu NaCl aj pri experimentoch s rôznym pomerom pôdy k inertnému materiálu. Ióny Cl^- prenikajú pôdnou vzorkou najrýchlejšie zo všetkých sledovaných

iónov a ich adsorpcia je minimálna. Hodnoty $(c/c_0)_{\max}$ (Cl^-) sú najvyššie a pohybujú sa v rozmedzí 0,95 – 0,98 a rýchlosť ich migrácie pôdnou vzorkou je najvyššia (tabuľka 4 a obr. 1).

Na základe presne charakterizovaných hodnôt rýchlosti toku kvapalnej fázy cez pôdnu vzorku (v), objemovej hmotnosti pôdnej vzorky (ρ), objemovej vlhkosti pôdnej vzorky (θ) a definovanej geometrie pôdnych kolón boli z prienikových kriviek výpočtom získané disperzné koeficienty D_i . Z adsorpčných izoteriem boli určené distribučné koeficienty k_i a tie boli použité na výpočet retardačného faktora R_{fi} pre každý sledovaný ión pri jeho transporte v pôdnej kolóne. sú uvedené v tabuľke 5. Hodnoty vypočítaných disperzných koeficientov, distribučných koeficientov a retardačných faktorov (D_i , k_i a R_{fi}) sledovaných iónov pre všetky systémy pri definovaných hodnotách v , ρ a θ sú uvedené v tabuľke 5.



Obr. 1. Prienikové krivky iónov Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^- z binárnych elektrolytov: a) $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$; b) $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$; c) $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$; d) $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ a e) $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, pri rôznych pomeroch pôdnej vzorky k inertnému materiálu (1:0; 1:1; 1:5).

Fig. 1. Breakthrough curves of ions of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^- from binary electrolytes: a) $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$; b) $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$; c) $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$; d) $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ and e) $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (the soil in ratio of glass sand 1:0, 1:1 and 1:5).

Tabuľka 4. Časové parametre iónov pri dosiahnutí maximálnych hodnôt ich koncentrácií v eluáte

Table 4. The time parameters of ions when reaching the maximum concentration values in the eluate

Druh elektrolytu	Pomer pôda: piesok	$(c/c_0)_{\max}$				$t (c/c_0)_{\max}$ [hod]			
0,01 mol l ⁻¹ NaCl	1:0	Na ⁺	0,38	Cl ⁻	0,97	Na ⁺	50	Cl ⁻	43
	1:1		0,48		0,97		43		38
	1:5		0,55		0,98		38		32,5
0,1 mol l ⁻¹ NaCl	1:0	Na ⁺	0,48	Cl ⁻	0,96	Na ⁺	44	Cl ⁻	37
	1:1		0,55		0,95		36		32
	1:5		0,66		0,95		31		26
0,05 mol l ⁻¹ NaCl	1:0	Na ⁺	0,44	Cl ⁻	0,98	Na ⁺	48	Cl ⁻	41
	1:1		0,52		0,97		39		35
	1:5		0,61		0,97		34		29
0,05 mol l ⁻¹ CaCl ₂ .2 H ₂ O	1:0	Ca ²⁺	0,40	Cl ⁻	0,96	Ca ²⁺	52	Cl ⁻	43
	1:1		0,51		0,97		42		37
	1:5		0,57		0,97		37		30
0,05 mol l ⁻¹ MgCl ₂ .6 H ₂ O	1:0	Mg ²⁺	0,42	Cl ⁻	0,98	Mg	50	Cl ⁻	44
	1:1		0,47		0,98		41		37
	1:5		0,54		0,97		36		30

c_0 – vstupná koncentrácia i-iónu

c – koncentrácia i-iónu v eluáte

Tabuľka 5. Transportné a adsorpčné parametre iónov v pôdnych kolónach

Table 5. The transport and adsorption parameters of ions in soil columns

Druh elektrolytu	Pomer pôda: piesok	$D_i \cdot 10^{-8}$ [m ² s ⁻¹]		$D_{Cl^-} \cdot 10^{-8}$ [m ² s ⁻¹]	$k_i \cdot 10^{-4}$ [m ³ kg ⁻¹]		$k_{Cl^-} \cdot 10^{-5}$ [m ³ kg ⁻¹]	R_{fi} [-]		$R_{f(Cl^-)}$ [-]
0,01 mol l ⁻¹ NaCl	1:0	Na ⁺	0,73	4,80	Na ⁺	4,02	3,86	Na ⁺	2,25	1,12
	1:1		3,08	40,02		3,56	2,02		2,11	1,07
	1:5		6,35	32,50		2,34	0,76		1,98	1,03
0,1 mol l ⁻¹ NaCl	1:0	Na ⁺	0,76	2,59	Na ⁺	3,55	3,26	Na ⁺	2,09	1,10
	1:1		8,60	83,4		2,79	1,18		1,95	1,04
	1:5		9,05	93,5		2,05	0,25		1,82	1,01
0,05 mol l ⁻¹ NaCl	1:0	Na ⁺	0,74	3,40	Na ⁺	3,59	3,09	Na ⁺	2,16	1,10
	1:1		4,70	53,0		3,14	1,45		2,08	1,05
	1:5		8,30	92,6		2,35	0,51		1,96	1,02
0,05 mol l ⁻¹ CaCl ₂ .2 H ₂ O	1:0	Ca ²⁺	0,63	2,85	Ca ²⁺	4,30	3,51	Ca ²⁺	2,35	1,01
	1:1		4,18	82,2		3,46	1,96		2,22	1,07
	1:5		7,11	96,0		2,63	0,48		2,09	1,02
0,05 mol l ⁻¹ MgCl ₂ .6 H ₂ O	1:0	Mg ²⁺	0,33	2,25	Mg ²⁺	4,18	2,89	Mg ²⁺	2,30	1,09
	1:1		7,50	76,0		3,41	1,44		2,19	1,05
	1:5		9,05	84,4		2,62	0,28		2,04	1,01

index i – ióny Na⁺, Ca²⁺ a Mg²⁺

D_i – disperzný koeficient i-iónu

D_{Cl^-} – disperzný koeficient chloridov

k_i – distribučný koeficient i-iónu

k_{Cl^-} – distribučný koeficient chloridov

R_{fi} – retardačný faktor i-iónu

$R_{f(Cl^-)}$ – retardačný faktor i-iónu

Pre hodnoty D_i pre všetky experimenty platí nasledujúci rad: $D_i(1:5) > D_i(1:1) > D_i(1:0)$ a naopak pre hodnoty k_i a R_{fi} platí: $k_i, R_{fi}(1:5) < k_i, R_{fi}(1:1) < k_i, R_{fi}(1:0)$.

Ak porovnáme hodnoty D_i pre jednotlivé sledované ióny a pre rôzne pomery pôda: piesok platia nasledujúce rady:

$$\begin{aligned} 1:0: D_{Cl^-} > D_{Na^+} > D_{Ca^{2+}} > D_{Mg^{2+}} \\ 1:1: D_{Cl^-} > D_{Na^+} > D_{Mg^{2+}} > D_{Ca^{2+}} \\ 1:5: D_{Cl^-} > D_{Na^+} > D_{Mg^{2+}} > D_{Ca^{2+}} \end{aligned}$$

Pre hodnoty k_i, R_{fi} pre všetky pomery pôda: piesok platí rad: $k_{Ca^{2+}}, R_{fi(Ca^{2+})} > k_{Mg^{2+}}, R_{fi(Mg^{2+})} > k_{Na^+}, R_{fi(Na^+)} > k_{Cl^-}, R_{fi(Cl^-)}$.

Hodnoty D_i iónov Na^+ a Cl^- stúpajú aj so zvyšovaním koncentrácie použitého elektrolytu v rovnakých podmienkach (rôzne koncentrácie $NaCl$ a rovnaký pomer pôda: piesok) a hodnoty k_i a R_{fi} klesajú.

Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že hodnoty disperzných koeficientov D_i jednotlivých iónov Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} a Cl^- v binárnych systémoch narastajú od pomeru 1:0 k 1:5 a naopak, hodnoty k_i a R_{fi} klesajú, čo svedčí o vysokom vplyve inertného materiálu na hydraulické a disperzné vlastnosti a zároveň aj na adsorpčné vlastnosti pôdneho systému (tabuľka 5).

Záver

Práca predstavuje súbor výsledkov z migračných experimentov zameraných na sledovanie vplyvu prídavku inertného materiálu na transport a adsorpciu zasoľujúcich iónov Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} a Cl^- v pôdnych kolónach. Porovnané sú hodnoty migračných parametrov, t.j. disperzných koeficientov (D_i), retardačných faktorov (R_{fi}) a distribučných koeficientov (k_i), zasoľujúcich iónov pri rôznom prídavku inertného materiálu (sklárského piesku) k vzorke zasolenej pôdy a pri rôznej koncentrácii binárneho elektrolytu. Boli vyhodnotené prienikové krivky a adsorpčné izotermy a následne určené migračné parametre jednotlivých iónov v pôdnom materiáli. Migračné parametre iónov v upravených pôdnych vzorkách vykazujú odlišné hodnoty ako v neupravených a závisia od pomeru pôdnej vzorky a inertného materiálu a od koncentrácie použitého elektrolytu. Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že úpravou zasolenej pôdy pomocou inertného materiálu dochádza k vytvoreniu priaznivejších podmienok pre transport zasoľujúcich iónov v pôde. Získané hodnoty parametrov D_i, R_{fi}, k_i majú informačný charakter a charakterizujú transport, adsorpciu a retardáciu týchto iónov v pôdnej vzorke a naznačujú priebeh procesov a zmeny stavov systému vzhľadom na kvalitu pôdneho profilu, resp. pôdneho koloidného komplexu s definovanými hodnotami objemovej hmotnosti (ρ) a objemovej vlhkosti pôdnej vzorky (θ). Tieto poznatky môžu byť použité v ďalšom výskume týkajúceho sa úpravy zasolených pôd.

Pod'akovanie

Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu ITMS 26240120014 Centrum excelentnosti pre ochranu a využívanie krajiny a biodiverzitu, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA prostredníctvom finančnej podpory grantu 2/0062/16.

Literatúra

- Agbenin, J. O., Yakubu, S. (2006): Potassium – calcium and potassium – magnesium exchange equilibria in an acid savanna soil from northern Nigeria. *Geoderma*, Volume 136, Issues 3-4, 542-554.
- Arora, Y., Singh, N. T. (1980): A model for prediction of calcium-sodium exchange reactions in sodic soils. *Aust. J. Soil Res.* 18, 225-232.
- Bond, W. J., Phillips, I. R. (1990): Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible – displacement techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 54, 722-728.
- Burger, F., Gomboš, M., Ivančo, J., Látečka, M. (2005): Quantification of the unsaturated zone hydraulic functions of agricultural soils. *Agriculture /Poľnohospodárstvo/*, ISSN 0551-3677, Vol. 51, 8, 402-409.
- Gomboš, M., Mati, R., Ivančo, I., Pavelková, D. (2000): Nenasýtená hydraulická vodivosť ťažkých pôd Východoslovenskej nížiny. *Zborník ved. prác*, OVUA Michalovce, 225-230.
- Gomboš, M., Šútor, J., Nagy, V., Tall, A. (2008): Evaluation of measurement of infiltration ability of soil in Medzibodrožie. *Acta Hydrologica Slovaca*, Vol. 8, No. 2, 193-201.
- Gupta, S. P., Greenkorn, R. A. (1974): Determination of dispersion and nonlinear adsorption parameters for flow in porous media. *Water Resources Research*, vol. 10, No. 4, 839 - 846.
- Harmesen, K. (1982): Theories of cation adsorption by soil constituents. Discrete – site models. In G. H. Bolt (ed.) *Soil chemistry. B. Physico – chemical models*. Elsevier, Amsterdam, 77-139.
- Jalali, M., Ranjbar, F. (2009): Effects of sodic water on soil sodicity and nutrient leaching in poultry and sheep manure amended soils. *Geoderma* 153 (2009), 194-204.
- Kováčová, V., Velísková, Y. (2012): The risk of the soil salinization of the eastern part of Žitný ostrov. *Journal of Hydrology and Hydromechanics.*, 60, 1, 57-63.
- Lai, S. H., Jurinak, J. J. (1971): Numerical approximations of cation exchange in miscible displacement through soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 35, 894-898.
- Lai, S. H., Jurinak, J. J. (1972): The transport of cations in soil columns at different pore velocities. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 36, 730-733.
- Lai, S. H., Jurinak, J. J., Wagenet, R. J. (1978): Multi-component cation adsorption during convective-dispersive flow through soils. *Experimental study*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 42, 240-243.

- Li, Fa-Hu, Keren, R. (2009): Calcareous Sodic Soil Reclamation as Affected by Corn Stalk Application and Incubation: A Laboratory Study. *Pedosphere* 19(4), ISSN 1002-0160/CN32-1315/P, 465-475.
- Mati, R., Gomboš, M., Pavelková, D., Ivančo, J. (2004): The effect of no – tillage system on soil water content of heavy soils of the East-Slovakia lowland. *J. Hydrol. Hydromech.*, Vol. 52, No. 2, 2004, p. 134-138.
- Perkins, T. K., Johnston, O. C. (1963): A review of diffusion and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 3, 70-84.
- Šimůnek, J. (1989): Transport a iontová výměna kationtů v pórovitěm prostředí. *Vodohosp. čas.*, 37, č. 4, 441-454.
- Taylor, S.R. (1987): A comparison of field and laboratory methods for determining contamination flow parameters. *Ground Water*, vol. 25, No. 3, 321-330.
- Voegelin, A., Vulava, V. M., Kuhnen, F., Kretzschmar, R. (2000): Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 46, Issues 3-4, 319-338.

TRANSPORT PARAMETERS OF IONS OF SALINIZED SOLUTES IN MODIFIED SALINE SOIL

Among exploited agricultural farmland pertain also the soils with various degree of salinization. In these soils the processes of ions migration have their peculiarities. Increased level of salts, especially alkali metal and alkaline earth metal ions, decreases the permeability of these soils for the soil solution and decreases the fertility of salinized soils. To mitigate these impacts, it is necessary to carry out the ameliorative interventions which would reduce the concentrations of salinized ions in the root zone of the soil profile and the permeability of these soils. Salinized soils with reduced permeability can be "diluted" and modified, as it is necessary, with various materials such as the sand, the expanded perlite, the organic matter, gypsum. Such modified soils have different values of hydraulic parameters and migration parameters of ions as the pure soil and they dependent on the ratio of soil sample and added material (Li, Keren, 2009; Jalali, Ranjbar, 2009; Mati et al., 2004; Kováčová, Velísková, 2012; Burger et al., 2005; Gomboš et al., 2000; Gomboš et al., 2008).

Migration of ions of salinized solutes (sodium, calcium, magnesium and chloride) in soil colloidal complex can be quantified by defining the prevailing sub-processes such as adsorption, precipitation, dissolution, dispersion, diffusion. The parameters of individual processes are influenced largely by hydraulic sorption properties of adsorption complex and by the content of various constituents of soil (organic matter, CaCO_3 , clay minerals, soluble salts) and soil water.

The paper aimed to determine and compare the parameters characterizing the migration processes of ions of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cl^- in „pure“ soil sample and in soil sample „diluted“ with different addition of inert material (glass sand) from binary compounds with different concentrations in the soil columns.

The migration ability and adsorption of these ions was determined on a disturbed salinized soil sample taken from topsoil horizon of locality Jatov – Slovakia on a laboratory conditions in soil columns. To the soil sample was added an inert material (glass sand) in a ratio of soil: sand of 1:0 (pure soil); 1:1 and 1:5. The binary electrolytes: 0.1 mol l^{-1} NaCl; 0.01 mol l^{-1} NaCl;

0.05 mol l^{-1} NaCl; 0.05 mol l^{-1} $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and 0.05 mol l^{-1} $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ were used for the experiments. Textural characteristics and some of physical and chemical characteristics of soil sample are given in Table 1. Chemical composition of water extract of soil (soil: distilled water 1:5) is given in Table 2.

The transport processes were carried out under conditions of unsaturated steady state water flow in plexiglass columns of 0.06 m internal radius and 0.30 m in length (x), which were positioned vertically. The experiments were performed under defined conditions of the system (temperature, $\text{pH}=7.5 \pm 0.05$, physico – chemical properties of sorbent). The values of electrolyte flow rate (v), the bulk density of soil sample in soil column (ρ) and the volumetric water content of soil sample (θ) are given in Table 3.

Using the columns experimental data, the breakthrough curves, i.e. dependencies $c/c_0=f(t)$, were constructed for all observed ions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cl^-) and each of system (the soil in ratio of soil: glass sand of 1:0; 1:1 and 1:5) (Figure. 1). Based on the precise characterized values of ρ , θ , v, the dispersion coefficients D_i were calculated from the breakthrough curves by the equation: $D_i=v \cdot x[(\lambda_{90}-\lambda_{10})/3.625]^2$, where λ_{10} , λ_{90} are the values of $(\beta-1)/\beta^{1/2}$ after flow 10 %, 90 % of electrolyte through the soil column; β – the pore volumes number ($\beta=v \cdot x/t$) (Harmesen, 1982; Taylor, 1987; Perkins, Johnston, 1963).

Adsorption of observed ions under static conditions (batch experiments) was carried out with mechanical stirring of soil sample (the pure soil and the soil modified with glass sand in ratio of 1:1 and 1:5) with binary electrolytes, for each ion separately. The ratio of solid and liquid phases in batch experiments was 1:5. The values of distribution coefficients for each ion and each case were obtained by evaluating of linear adsorption isotherm: $S_i=k_i c_i$, where S_i is the ion concentration sorbed on the surface of a porous medium, k_i is the distribution coefficient and c_i is the equilibrium concentration of i-ion in the solution after adsorption (Arora, Singh, 1980; Gupta, Greenkorn, 1974; Bond, Phillips, 1990; Agbenin, Yakubu, 2006).

These distribution coefficients were used to determine the retardation factors R_{fi} which were calculated by the equation: $R_{fi}=1+k_i\rho/\theta$ (Lai, Jurinak, 1971; Lai, Jurinak, 1972; Lai, Jurinak, Wagenet, 1978; Šimůnek, 1989; Voegelin et al., 2000).

The time parameters, when the maximum concentration values of ions in the eluate are reaching are in Table 4. The values of D_i , k_i and R_{fi} for each observed ion, and for all cases are given in Table 5. The following row is valid for the values of dispersion coefficients D_i for all observed ions: D_i (1:5) > D_i (1:1) > D_i (1:0), and conversely for the values of k_i a R_{fi} this row is valid: k_i , R_{fi} (1:0) > k_i , R_{fi} (1:1) > k_i , R_{fi} (1:5). In the same order the values D_i of Na^+ and Cl^- ions are rising with increasing concentration of used electrolyte under the same conditions (different concentrations of NaCl and identical ratio of soil: sand). The values of k_i , R_{fi} decrease. For the individual monitored ions, the values D_i decrease in the following order: 1:0: $D_{Cl^-} > D_{Na^+} > D_{Ca^{2+}} > D_{Mg^{2+}}$; 1:1: $D_{Cl^-} > D_{Na^+} > D_{Mg^{2+}} > D_{Ca^{2+}}$; 1:5: $D_{Cl^-} > D_{Na^+} > D_{Mg^{2+}} > D_{Ca^{2+}}$. The ions of Cl^- penetrate the soil sample fastest of all monitored ions and their

adsorption is minimal. For the values of k_i , R_{fi} for all ratios of soil: sand, this row is valid: $k_{Ca^{2+}}$, $R_{fi(Ca^{2+})} > k_{Mg^{2+}}$, $R_{fi(Mg^{2+})} > k_{Na^+}$, $R_{fi(Na^+)} > k_{Cl^-}$, $R_{fi(Cl^-)}$.

Based on obtained results we can conclude that the values of dispersion coefficients D_i of each observed ion increase from the ratio of 1:0 to 1:5, while the value of R_{fi} and k_i decrease. It suggests a strong influence of inert material on the hydraulic and dispersion properties, and also on the adsorption properties of soil system. In modified soils with glass sand the migration parameters of ions have different values as in the pure soil and they dependent on the ratio of soil sample and added material and on the concentration of the electrolyte. The obtained parameters have only informative character and they characterized the transport, adsorption and retardation of observed ions in pure and modified soil samples and indicate the course of the processes and changes in the systems with respect to the quality of soil profile with defined values of bulk density (ρ) and volumetric soil water content (θ). These knowledges can be used in further research, which concerns the modification of saline soils.

Ing. Anežka Čelková
Ústav hydrologie SAV
Dúbravská cesta 9
841 04 Bratislava
Tel.: + 421 2 32 293 516
E-mail: celkova@uh.savba.sk