

**ADSORPCIA A JEJ VPLYV NA TRANSPORT IÓNOV OLOVA A KADMIA
V PÔDE V NEKONKURENČNÝCH A KONKURENČNÝCH PODMIENKACH**

Anežka Čelková

V článku sú prezentované výsledky meraní adsorpcie a transportu iónov olova (Pb^{2+}) a kadmia (Cd^{2+}) v pôdnej vzorke (orničná vrstva černozeme) v nekonkurenčných podmienkach a v podmienkach ich vzájomnej konkurencie. Na experimenty, ktoré prebiehali pri definovaných fyzikálno – chemických podmienkach v rovnovážnych (batch experiments) a v dynamických podmienkach (kolónové experimenty) boli použité elektrolyty $CdCl_2$ a $PbCl_2$, ktoré boli aplikované samostatne (nekonkurenčná adsorpcia) a zmes týchto elektrolytov v pomere 1:1 (konkurenčná adsorpcia). Výsledky meraní boli vyhodnotené pomocou lineárnej, Freundlichovej a Langmuirovej adsorpčnej izotermy a z prienikových kriviek. Získané adsorpčné a transportné parametre iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} potvrdili preferenciu sorpcie iónov olova pred iónmi kadmia v konkurenčných aj nekonkurenčných podmienkach. Táto preferencia sorpcie platí tak v rovnovážnych ako aj dynamických podmienkach.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: olovo, kadmium, adsorpcia, transport, izotermu, distribučný koeficient

INDIVIDUAL AND COMPETITIVE ADSORPTION OF LEAD AND CADMIUM ON SOIL AND ITS IMPACT ON THEIR TRANSPORT. In this paper a set of single species adsorption and competitive adsorption measurements of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} are presented under equilibrium (batch experiments) and dynamic conditions (columns experiments). The adsorption of these ions in selected soil sample of chernozem was evaluated by the linear isotherm, Freundlich and Langmuir adsorption isotherm in linearized form, and their transport was evaluated from breakthrough curves. The adsorption and transport parameters for Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were estimated. The obtained results indicate the preference of sorption of Pb^{2+} ions in comparison to Cd^{2+} ions during the adsorption processes in both non-competitive and in competitive conditions. This preference is valid in both in equilibrium and dynamic conditions. The sorption of both ions was higher and their movement through the soil profile was slower in the case of non-competitive conditions as compared in competitive conditions.

KEY WORDS: lead, cadmium, adsorption, transport, isotherm, distribution coefficient

Úvod

Intenzifikácia priemyselnej a poľnohospodárskej výroby vedie k značnému znečisťovaniu životného prostredia ťažkými kovmi. Je nevyhnutné poznať oblasti znečistenia ťažkými kovmi, ich pôvod a riziko ich vstupu do potravinového reťazca (kontaminácia pôd a podzemných vôd). Ťažké kovy sa môžu dostať do poľnohospodárskych pôd priemyselnými emisiami, rôznymi poľnohospodárskymi postupmi vrátane hnojenia, vápnenia z čistiarenských kalov a kompostov atď. Akumulácia kovov v ornej pôde spôsobuje jej degradáciu a straty pôdnej úrodnosti. Nebezpečenstvo, ktoré predstavujú

tieto kontaminanty pre rastliny a podzemné vody závisí od ich pôvodu a koncentrácie v pôdnom roztoku. Riziko prieniku kontaminantov cez pôdny profil do podzemných vôd je možné stanoviť matematickou simuláciou prenosu vody a chemikálií. Na kvantifikáciu ich migrácie je potrebné poznať okrem hydrofyzikálnych charakteristík aj disperzno – difúzne a adsorpčné parametre. V procesoch migrácie ťažkých kovov v pôdnom profile zohrávajú dôležitú úlohu sorpčné a desorpčné procesy. Najvýraznejšie sa prejavuje adsorpcia, charakterizovaná ako väzba na dvojrozmerné fázové rozhranie (Chang a kol., 2000; Vidal a kol., 2009; Fonseca a kol., 2011; Kováčová, 2000; Murali, Aylmore, 1981). V pôde sa

vyskytuje viac ľažkých kovov spolu (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) a z tohto dôvodu je nutné uvažovať o konkurenčnej adsorpции týchto kovov. Konkurenčná adsorpcia medzi chemickými látkami v pôdnom roztoku je závislá od kvality a kvantity voľných povrchových sorpčných miest na sorbente. Aj keď sa vyskytuje takmer vždy vo viaczložkových systémoch, pre zjednodušenie je možné uvažovať o konkurenčii v binárnych systémoch kationov alebo aniónov. Konkurenčná adsorpcia v binárnych systémoch je určovaná experimentálne pri rôznej koncentrácií iónov prvého druhu v roztoku a pri konštantnej koncentrácií iónov druhého druhu (konkurenčných iónov) na sorbente a to bud' v rovnovážnych alebo v dynamických podmienkach (Chotpantarat a kol., 2011a; Serrano a kol., 2005; Vega a kol., 2008; Basta, Tabatabai, 1992).

Článok sa zaobera sledovaním adsorpcie vybraných iónov ľažkých kovov (Cd^{2+} , Pb^{2+}) samostatne a v podmienkach ich vzájomnej konkurenčie (v binárnom systéme) a jej vplyvu na migráciu týchto látok v pôdnom profile.

Materiál a metódy

Na určenie parametrov adsorpcie a transportu iónov Cd^{2+} , Pb^{2+} bola použitá vzorka pôdy černozeme z orniečného horizontu z lokality Dvory nad Žitavou. Fyzikálne a fyzikálno – chemické charakteristiky pôdnej vzorky sú v tabuľke 1. Adsorpčné experimenty boli vykonávané v rovnovážnych (tzv. batch experimenty) a v dynamických podmienkach (kolónové experimenty) pri aplikácii jedného elektrolytu ($PbCl_2$ resp. $CdCl_2$) – nekonkurenčná adsorpcia alebo zmesi dvoch elektrolytov súčasne ($PbCl_2 + CdCl_2$) – konkurenčná adsorpcia. Z laboratórnych experimentov boli získané údaje, pomocou ktorých boli zistené adsorpčné a transportné parametre pre obidva sledované kovy.

Adsorpčné experimenty v rovnovážnych podmienkach boli vykonané mechanickým premiešavaním vzorky pôdy s elektrolytom $PbCl_2$ resp. $CdCl_2$ s hodnotou pH=6,5. Pomer pevnej a kvapalnej fázy v sériach bol 1:5, t.j. do 10 g pôdnej vzorky bolo pridaných 50 ml elektrolytu zvolenej súrie koncentrácií iónov. Pri nekonkurenčných podmienkach boli použité elektrolyty s koncentráciami Cd^{2+} resp. Pb^{2+} : 100, 300, 500, 700, 1000 $mg \cdot l^{-1}$ pre každý ión zvlášť (adsorpcia iónov samostatne). Pri konkurenčnej adsorpции, ak bolo olovo konku-

renčným iónom, pomer koncentrácie Pb^{2+} : Cd^{2+} bol nasledovný: 1000 $mg \cdot l^{-1}$ Pb^{2+} : (100, 300, 500, 700, 1000) $mg \cdot l^{-1}$ Cd^{2+} a naopak, ak bolo kadmium konkurenčným iónom, pomer Cd^{2+} : Pb^{2+} bol 1000 $mg \cdot l^{-1}$ Cd^{2+} : (100, 300, 500, 700, 1000) Pb^{2+} $mg \cdot l^{-1}$. Analýzy iónov kovov a chloridov boli vykonané iónoselektívnu potenciometrickou metódou.

Na kvantitatívne vyhodnotenie nekonkurenčnej a konkurenčnej adsorpcie iónov Cd^{2+} , Pb^{2+} v pôde bola použitá lineárna adsorpčná izoterma (rov. 1), Freundlichova adsorpčná izoterma (rov. 2) v linearizovanom tvare (rov. 3) a Langmuirova izoterma (rov. 4) v linearizovanom tvare (rov. 5) (Diatta a kol., 2003; Chaturvedi a kol., 2006; Salim a kol., 1996; Anderson, Christensen, 1988; Vega a kol., 2008).

Lineárna izoterma:

$$S = K_D \cdot c_e \quad (1)$$

kde

S je koncentrácia iónu sorbovaného na povrchu pôrovitého média [$mg \cdot kg^{-1}$],

K_D je distribučný koeficient [$l \cdot kg^{-1}$],

c_e je rovnovážna koncentrácia i-teho iónu v kvapalnej fáze [$mg \cdot l^{-1}$].

Freundlichova izoterma:

$$S = K_F \cdot c_e^n \quad (2)$$

kde

K_F je distribučný koeficient Freundlichovej izotermy [$mg^{1-n} \cdot l^n \cdot kg^{-1}$] (jednotky distribučného koeficienta sa menia podľa hodnoty koeficienta n),

n je empirický bezrozmerný koeficient.

Freundlichova izoterma v linearizovanom tvare:

$$\log S = \log K_F + n \log c_e \quad (3)$$

Langmuirova izoterma:

$$S = \frac{a_{max} \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad (4)$$

Tabuľka 1. Fyzikálno – chemické charakteristiky pôdnej vzorky (Dvory nad Žitavou)
Table 1. Physico – chemical characteristics of soil sample (Dvory nad Žitavou)

Zrnitosné zloženie [%]						
< 0,01 mm		0,01 – 0,05 mm		0,05 – 0,25 mm		0,25 – 2,00 mm
37,2		30,8		21,4		10,6
pH/H ₂ O	pH/KCl	CaCO ₃ [%]	C _{ox} [%]	Humus [%]	CEC [mmol/100g]	P [%]
7,55	7,10	0,54	1,65	2,87	37,8	49,95

pH/H₂O – aktívna pôdna reakcia, pH/KCl – výmenná pôdna reakcia, C_{ox} – organický uhlík, CEC – katiónová výmenná kapacita, P – pôrovitost'

Langmuirova izoterma v linearizovanom tvarе:

$$\frac{c_e}{S} = \frac{I}{a_{max}b} + \frac{c_e}{a_{max}} \quad (5)$$

kde

b je afinitný člen v Langmuirovej adsorpčnej izoterme [$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$], t.j. člen, ktorý sa vzťahuje ku konkrétnemu iónu a jeho väzbovej energii vzhľadom k povrchu adsorbenta,

a_{max} je kapacitný člen v Langmuirovej adsorpčnej izoterme [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] a predstavuje adsorpčné maximum iónového druhu.

Pomer c_e/S je známy ako Langmuirov distribučný koeficient ďalej označovaný K_{Lg} [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$], pre ktorý platí:

$$K_{Lg} = b(a_{max} - S) \quad (6)$$

Parametre K_D , K_F , n , a_{max} , b a K_{Lg} boli určené z izoteriem vyjadrených lineárnymi závislosťami zvlášť pre každý ión a obidva prípady, t.j. nekonkurenčnú a konkurenčnú adsorpciu. Určenie hodnôt týchto parametrov hrá dôležitú úlohu pri definovaní hmotnosnej bilancie chemických látok zadržaných a prenikajúcich pôdnym profilom.

Experimenty zamerané na určenie adsorpčných a transportných parametrov v dynamických podmienkach boli vykonané v pôdnich kolónach s dĺžkou $x=0,27$ m a vnútorným priemerom 0,0263 m. Rýchlosť prúdenia elektrolytu, resp. zmesi elektrolytov v pôdnej kolóne bola $v=1,16\cdot10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, objemová hmotnosť vzorky pôdy $\rho=1,45\cdot10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a objemová vlhkosť vzorky $\theta=0,43 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$. V prípade nekonkurenčnej adsorpcie bol použitý elektrolyt s koncentráciou $c_{0(\text{Pb})^{2+}}=1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ resp. $c_{0(\text{Cd})^{2+}}=1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (každý elektrolyt aplikovaný samostatne). V prípade konkurenčnej adsorpcie bola použitá zmes elektrolytov s rovnakou koncentráciou $c_{0(\text{Pb})^{2+}}=1000 \text{ mg l}^{-1}$ resp. $c_{0(\text{Cd})^{2+}}=1000 \text{ mg l}^{-1}$ v pomere 1:1. Po dosiahnutí ustáleho toku kvapalnej fázy boli na výтокu pôdnej kolóny v určených časových intervaloch odoberané a následne analyzované vzorky eluátu. Z prienikovej krivky, t.j. závislosti $c/c_0=f(\beta)$, kde c_0 je počiatočná koncentrácia iónu kovu v elektrolyte, a c je koncentrácia iónu v eluáte a pomocou rovnice (8), bol získaný disperzno – difúzny koeficient pre chloridy D_{Cl^-} , ktorý charakterizuje schopnosť prieniku chloridov cez pôdny profil pri definovaných podmienkach toku v pôde. Póravé objemy β boli určené zo vzťahu:

$$\beta = \frac{v\cdot t}{x} \quad (7)$$

kde

t – čas [s],

v – rýchlosť toku kvapalnej fázy cez pôdnú vzorku [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],

x – dĺžka valcovej kolóny [m].

$$D_{Cl^-} = \frac{v_{Cl^-} \cdot x}{4\pi(S_0)^2} \quad (8)$$

kde

D_{Cl^-} je disperzno – difúzny koeficient pre chloridy [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],

S_0 je smernica dotyčnice prienikovej krivky chloridov pri pôrovom objeme 1 [-],

x je dĺžka valcovej kolóny [m],

v_{Cl^-} je póravá rýchlosť [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] pre chloridy totožná s rýchlosťou prúdenia elektrolytu v . Chloridy sú v pôde prakticky neadsorbovateľné. K znižovaniu ich koncentrácie pri transporte cez pôdny profil dochádza hlavne vplyvom disperzie.

Redukované disperzno – difúzne koeficienty D_i^+ [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] pre ióny Cd^{2+} , Pb^{2+} a obidva prípady nekonkurenčnej a konkurenčnej adsorpcie boli vypočítané pomocou rovnice:

$$D_i^+ = \frac{v_i^+ \cdot x}{4\pi(S_0)^2} \quad (9)$$

$$v_i^+ = \frac{v_{Cl^-}}{R_{fi}} \quad (10)$$

kde:

v_i^+ je redukovaná póravá rýchlosť i-iónu [m s^{-1}],

R_{fi} je retardačný faktor pre i-ión vypočítaný pomocou parametrov získaných z Freundlichovej adsorpčnej izotermy [-].

Pre R_{fi} vyjadrený pomocou parametrov z Freundlichovej izotermy platí:

$$R_{fi} = I + \left(\frac{\rho \cdot K_F \cdot n \cdot c_0^{n-1}}{\theta} \right) \quad (11)$$

Retardačný faktor je závislý od koncentrácie látky v pôdnom roztoke a charakterizuje zniženie rýchlosťi transportu iónov nachádzajúcich sa v pôdnom roztoke vplyvom sprievodných fyzikálno – chemických reakcií v pôdnom systéme (Gupta, Greenkorn, 1974; Boast, 1973; Chotpantarat a kol., 2011 b).

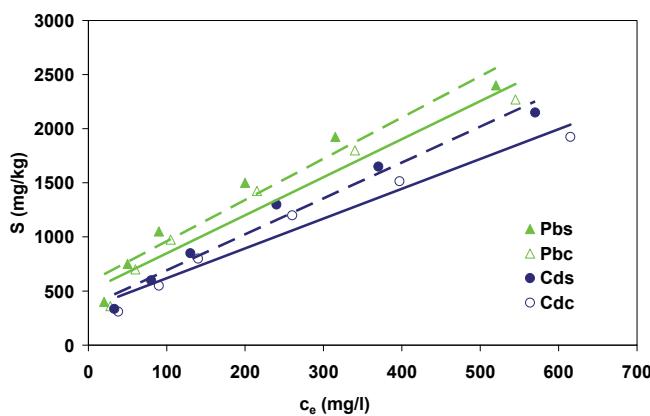
Výsledky a diskusia

Adsorpcia iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} bola sledovaná v laboratórnych podmienkach na porušených vzorkách pôdy z binárnych elektrolytov $PbCl_2$ a $CdCl_2$. Z adsorpčných experimentov v rovnovážnych (batch experimenty) a v dynamických podmienkach (kolónové experimenty) pri aplikácii jedného elektrolytu ($PbCl_2$ resp. $CdCl_2$) –

nekonkurenčná adsorpcia alebo dvoch elektrolytov súčasne ($PbCl_2 + CdCl_2$) – konkurenčná adsorpcia, boli získané údaje, pomocou ktorých boli následne získané adsorpčné a transportné parametre pre obidva sledované kovy a obidva prípady. Experimenty boli vykonané pri definovaných podmienkach systému (teplota, pH, fyzikálno – chemické vlastnosti sorbentu).

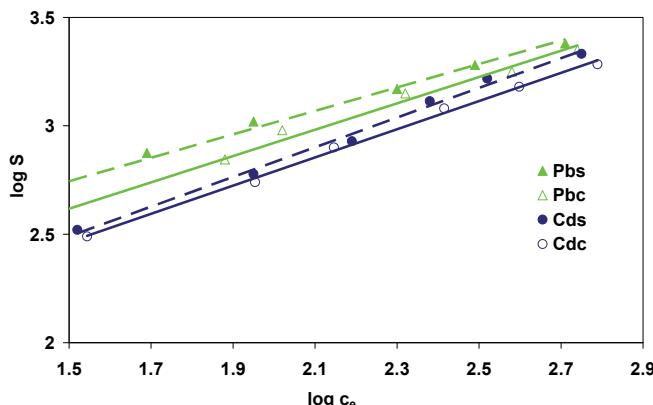
Z experimentálnych údajov získaných z „batch“ experimentov boli zostrojené adsorpčné izotermy t.j. závislosť adsorpcie kovu od jeho vstupnej koncentrácie: $S=f(c_e)$. Boli vyhodnotené tri izotermy: lineárna izoterma (rov. 1), Freundlichova (rov. 3) a Langmuirova adsorpčná izoterma (rov. 5) v linearizovanom tvare (obr. 1, 2 a 3), z ktorých boli zistené distribučné koeficienty a ostatné členy izotieriem: K_D , K_F , K_{Lg} , n , a_{max} , b . Ich hodnoty, uvedené v tabuľke 2, nemôžeme navzájom

porovnať vzhľadom na ich rozdielne vyjadrenia pre rôzne izotermy. V prípade Freundlichovej izotermy by jednotky K_F boli rovnaké ako pre K_D a K_{Lg} , ak by bola hodnota koeficienta $n=1$. Zo zistených hodnôt týchto parametrov vyplýva, že na vybranej pôdnej vzorke boli v obidvoch prípadoch (nekonkurenčná a konkurenčná adsorpcia) ióny olova sorbované silnejšie ako ióny kadmia a zároveň sorpcia iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} bola v podmienkach ich vzájomnej konkurencie nižšia v porovnaní s nekonkurenčnými podmienkami, t.j.: $S(Pb^{2+})_{s,c} > S(Cd^{2+})_{s,c}$ a zároveň $S(Pb^{2+})_c, S(Cd^{2+})_c < S(Pb^{2+})_s, S(Cd^{2+})_s$, kde symbolom s je označená nekonkurenčná a symbolom c konkurenčná adsorpcia. Distribučné koeficienty charakterizujúce sorpciu získané z lineárnej, Freundlichovej a Langmuirovej adsorpčnej izotermy majú vyššie hodnoty pre ióny Pb^{2+} ako pre ióny Cd^{2+} .



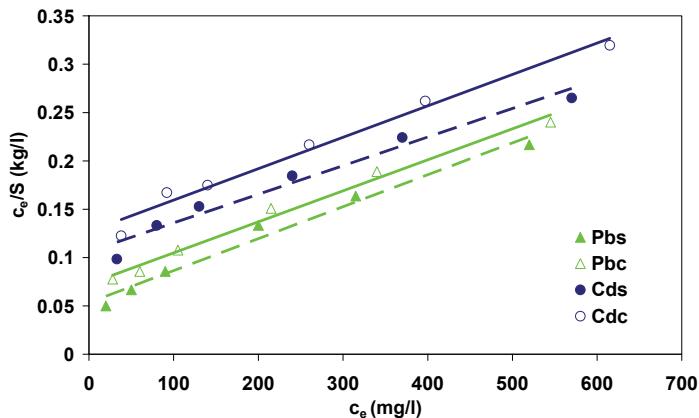
Obr. 1. Adsorpčné izotermy iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} v nekonkurenčných a konkurenčných podmienkach vyjadrené lineárnom indexom s – nekonkurenčná adsorpcia, c – konkurenčná adsorpcia.

Fig. 1. The adsorption isotherms of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} in the non-competitive and competitive conditions expressed by the linear isotherm (subscript s – single species adsorption, subscript c – competitive adsorption).



Obr. 2. Adsorpčné izotermy iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} v nekonkurenčných a konkurenčných podmienkach vyjadrené Freundlichovou izotermom v linearizovanom tvare (index s – nekonkurenčná adsorpcia, c – konkurenčná adsorpcia).

Fig. 2. The adsorption isotherms of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} in the non-competitive and competitive conditions expressed by the linear form of the Freundlich isotherm (subscript s – single species adsorption, subscript c – competitive adsorption).



Obr. 3. Adsorpčné izotermy iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} v nekonkurenčných a konkurenčných podmienkach vyjadrené Langmuirovou izotermou v linearizovanom tvare (index s – nekonkurenčná adsorpcia iónov, c – konkurenčná adsorpcia).

Fig. 3. The adsorption isotherms of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} in the non-competitive and competitive conditions expressed by the linear form of the Langmuir isotherm (subscript s – single species adsorption, subscript c – competitive adsorption).

Distribučný koeficient K_D získaný z lineárnej sorpčnej izotermy je označovaný ako index potenciálnej mobility kovov. Kov s vyššou hodnotou distribučného koeficienta sa vyznačuje silnejšími sorpčnými vlastnosťami a je často používaný na vyhodnotenie pohyblivosti ľažkých kovov. Väčšinou je používaný pri riešení transportu kovov v nižšom koncentračnom rozsahu. Pre vyššie koncentrácie viac vyhovujú koeficienty získane z nelineárnej Freundlichovej alebo Langmuirovej rovnice. Nami namerané adsorpčné údaje vyhovujú Freundlichovej a Langmuirovej adsorpčnej izoterme v linearizovanom tvare, čo je preukázané vysokými hodnotami korelačných koeficientov R^2 (tabuľka 2). Najvyššie hodnoty R^2 boli zistené pri Freundlichovej izoterme.

Pri experimentoch zameraných na sledovanie adsorpcie a transportu iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} v pôdných kolónach, boli použité elektrolyty $PbCl_2$ a $CdCl_2$ samostatne s koncentráciou iónov Pb^{2+} resp. Cd^{2+} 1000 mg l^{-1} a v zmesi elektrolytov pri pomere Pb^{2+} : Cd^{2+} 1:1. Prienikové krivky, t.j. závislosť pomeru koncentrácie c/c_0 od počtu pôrových objemov β (kde c_0 je počiatok koncentrácia iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} v elektrolyte, a c_i je koncentrácia iónu v eluáte), sú na obr. 4. Hodnota disperzného koeficienta pre chloridy bola vypočítaná pomocou smernice prienikovej krivky S_0 zo vzťahu (rov. 8) ($D_{Cl^-}=2,43 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Pomocou rovnice (11) a koeficientov určených z Freundlichovej izotermy boli získané retardačné faktory R_f a následne zo vzťahu (rov. 10) boli vypočítané redukovane pôrové rýchlosťi v_i^+ iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} a pomocou rovnice (9) vypočítané redukovane disperzno-difúzne koeficienty D_i^+ pre ióny Cd^{2+} , Pb^{2+} pre prípad nekonkurenčnej a konkurenčnej adsorpcie. Pre výpočet retardačných faktorov boli použité parame-

etre z Freundlichovej izotermy, nakoľko nami nameenané údaje najviac vyhovujú Freundlichovej izoterme (najvyššie hodnoty R^2). Hodnoty transportných parametrov iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} sú uvedené v tabuľke 3.

Z obrázku 4 a tabuľky 3 vyplýva, že pri transporte iónov bola retardácia olova aj kadmia v podmienkach konkurenčie nižšia a ich transport bol rýchlejší v porovnaní s ich transportom v nekonkurenčných podmienkach. Zároveň ióny Pb^{2+} v obidvoch prípadoch prenikajú pôdnym profilom pomalšie t.j. sú viac sorbované ako ióny Cd^{2+} , o čom svedčia vyššie hodnoty ich retardačných faktorov a nižšie hodnoty redukovanej pôrovej rýchlosťi. Experimenty, sledujúce dynamiku iónov boli vykonávané pri pomerne malých pôrových rýchlosťach, následkom čoho aj hodnoty disperzných koeficientov pre ióny Cd^{2+} a Pb^{2+} sú pomerne nízke (rádovo $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Z experimentov dynamiky týchto kovov vyplýva, že ióny Cd^{2+} sú v pôde mobilnejšie ako ióny Pb^{2+} a to v prípade, ak sú do pôdy aplikované samostatne alebo spolu v zmesi dvoch elektrolytov, pričom platí:

$$R_f(Pb^{2+})_c, R_f(Cd^{2+})_c < R_f(Pb^{2+})_s, R_f(Cd^{2+})_s \text{ a zároveň } R_f(Pb^{2+})_{s,c} > R_f(Cd^{2+})_{s,c}$$

$$v^+(Pb^{2+})_c, v^+(Cd^{2+})_c > v^+(Pb^{2+})_s, v^+(Cd^{2+})_s \text{ a zároveň } v^+(Pb^{2+})_{s,c} < v^+(Cd^{2+})_{s,c}$$

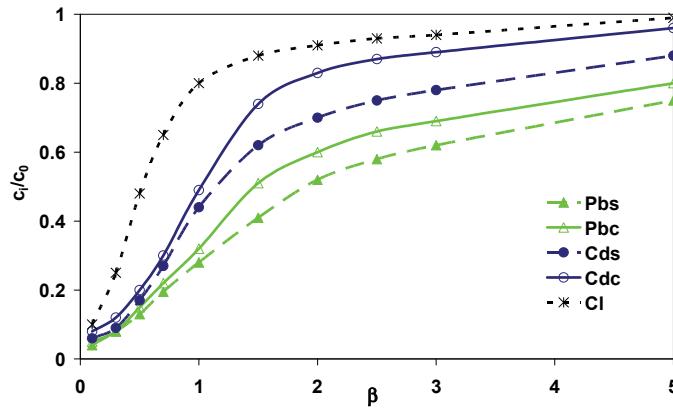
$$D^+(Pb^{2+})_c, D^+(Cd^{2+})_c > D^+(Pb^{2+})_s, D^+(Cd^{2+})_s \text{ a zároveň } D^+(Pb^{2+})_{s,c} < D^+(Cd^{2+})_{s,c}$$

Toto poradie parametrov mobility iónov nie je všeobecne platné. Adsorpcia a transport týchto iónov v pôde je ovplyvňovaná fyzikálno-chemickými a hydrofyzikálnymi charakteristikami jednotlivých druhov pôd a preto je potrebné adsorpčné a transportné parametre zísťovať pre každý ión a pôdny druh zvlášť.

Tabuľka 2. Adsorpčné parametre iónov Pb^{2+} a Cd^{2+}
Table 2. The adsorption parameters of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions

Ión	Parametre lineárnej izotermy		Parametre Freundlichovej izotermy			Parametre Langmuirovej izotermy			
	K_D [l·kg ⁻¹]	R^2	K_F [mg ¹⁻ⁿ ·l ⁿ ·kg ⁻¹]	n	R^2	b [l·kg ⁻¹]	a_{max} [mg·kg ⁻¹]	R^2	K_{Lg} [l·kg ⁻¹]
Pb_s	3,81	0,9451	85,70	0,54	0,9914	$4,82 \cdot 10^{-3}$	3427,5	0,9798	3,87
Pb_c	3,51	0,9493	50,89	0,61	0,9875	$4,40 \cdot 10^{-3}$	3118,2	0,9879	3,73
Cd_s	3,31	0,9755	31,50	0,66	0,9927	$2,79 \cdot 10^{-3}$	3377,2	0,9647	3,42
Cd_c	2,75	0,9655	29,04	0,65	0,9968	$2,55 \cdot 10^{-3}$	3081,7	0,9793	2,91

index s – nekonkurenčná adsorpcia iónu (adsorpcia samostatne),
 index c – konkurenčná adsorpcia,
 K_D – distribučný koeficient určený z lineárnej izotermy,
 K_F – distribučný koeficient určený z Freundlichovej izotermy,
 n – empirický bezrozmerný koeficient určený z Freundlichovej izotermy,
 b – je afinitný člen v Langmuirovej adsorpčnej izoterme,
 a_{max} – kapacitný člen v Langmuirovej adsorpčnej izoterme,
 K_{Lg} – Langmuirov distribučný koeficient,
 R^2 – korelačný koeficient.



Obr. 4. Prenikové krivky chloridov, olova a kadmia (index s – nekonkurenčná adsorpcia iónov, c – konkurenčná adsorpcia).

Fig. 4. The breakthrough curves of chlorides, lead and cadmium (subscript s – single species adsorption, subscript c – competitive adsorption).

Tabuľka 3. Transportné parametre iónov Pb^{2+} a Cd^{2+}
Table 3. The transport parameters of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+}

Ión	R_f [-]	v_i^+ [m·s ⁻¹]	D_i^+ [m ² ·s ⁻¹]
Pb_s	9,45	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$
Pb_c	8,07	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$3,01 \cdot 10^{-9}$
Cd_s	7,69	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
Cd_c	6,67	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$3,64 \cdot 10^{-9}$

R_f – retardačný faktor i-iónu vypočítaný pomocou koeficientov získaných z Freundlichovej izotermy,

v_i^+ – redukovaná pôrová rýchlosť i-iónu,

D_i^+ – redukovaný disperzno – difúzny koeficient i-iónu,

index s – nekonkurenčná adsorpcia iónu (adsorpcia samostatne),

index c – konkurenčná adsorpcia.

Záver

Z údajov získaných z experimentov môžeme konštatovať, že sorpcie iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} v pôdnej vzorke černozeme je v podmienkach vzájomnej konkurencie nižšia a ich transport pôdnym profilom je rýchlejší v po-

rovnaní s nekonkurenčnými podmienkami. Zároveň ióny Pb^{2+} sú v nekonkurenčných aj konkurenčných podmienkach viac sorbované a ich transport pôdnym profilom je pomalší v porovnaní s iónmi Cd^{2+} . Táto preferencia sorpcie platí tak v rovnovážnych ako aj dynamických podmienkach. Zvýšená schopnosť prefe-

rencie sorpcie jedného kovového iónu z iónového páru indikuje možné zvýšenie toxicity daného iónu akumulovaného v pôde a znížená schopnosť sorpcie a zvýšená pohyblivosť druhého iónu kovu indikuje riziko ohrozenia kvality podzemnej vody tăžkými kovmi. Získané adsorpčné a transportné parametre iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} budú ďalej použité ako vstupné parametre pri modelovaní transportu uvedených kontaminantov v orničnej vrstve pôdneho profilu.

Podčakovanie

Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu ITMS 26240120004 Centrum excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia, 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 2/0152/15.

Literatúra

- Anderson, P.R., Christensen, T.H. (1988): Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *J. of Soil Science*, 39, 15 – 22.
- Basta, N.T., Tabatabai, M.A. (1992): Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I. Single-metal adsorption. II. Simulations of competitive adsorption. III. A review of experimental evidence of competitive adsorption and an evaluation of simple competition models. *Soil Sci.*, 153, 108 – 114, 195 – 204, 331 – 337.
- Boast, C.W. (1973): Modeling the movement of chemicals in soil by water. *Soil Sci.*, 115, 224 – 230.
- Diatta, J. B., Kociakowski, W. Z., Grzebisz W. (2003): Lead and Zinc Partition Coefficients of Selected Soils Evaluated by Langmuir, Freundlich and Linear Isotherms. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34, 17&18, 2419 – 2439.
- Fonseca, B., Figueiredo, H., Rodrigues, J., Queiroz, A., Tavares, T. (2011): Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil. A comparative study. *Geoderma*, 164, 232 – 237.
- Gupta, S.R., Greenkorn, R.A. (1974): Determination of dispersion and nonlinear parameters for flow in porous media. *Water Resour. Res.*, 10, 839 – 846.
- Chang, Ch.M., Wang, M.K., Chang, T.W., Lin, C., Chen, Y.R. (2000): Transport modeling of copper and cadmium with linear and nonlinear retardation factors. *Chemosphere* 43, 1133 – 1139.
- Chotpantarat, S., Ong, S. K., Sutthirat, Ch., Osathaphan, K. (2011 a): Competitive sorption and transport of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , and Zn^{2+} in lateritic soil columns. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 391 – 396.
- Chotpantarat, S., Ong, S. K., Sutthirat, Ch., Osathaphan, K. (2011 b): Effect of pH on transport of Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} through lateritic soil: Column experiments and transport modeling. *Journal of Environmental sciences*, 23, 4, 640 – 648.
- Chaturvedi, P. K., Seth, Ch. Sh., Misra, V. (2006): Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*, 64, 7, 1109 – 1114.
- Kováčová, V. (2000): Určovanie distribučných koeficientov kadmia v hlinitej a piesočnej pôde. *Acta Hydrologica Slovaca*, r. 1, č. 1, ISSN 1335–6291, 173 – 180.
- Murali, V., Aylmore, L.A.G. (1981): Convective-dispersive-sorptive flow model for solute transport in soils: 1. Model description and simulations. *Aust. J. Soil Res.*, 19, 23 – 39.
- Salim, I.A., Miller, C.J., Howard, J.J. (1996): Sorption isotherm–sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 107 – 114.
- Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C.G., García – González, M.T. (2005): Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma*, 124, 91 – 104.
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. (2008): A versatile parameter for comparing the capacities of soils for sorption and retention of heavy metals dumped individually or together: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. *Journal of Colloid and Interface Science* 327, 275 – 286.
- Vidal, M., Santos, M. J., Abrão, T., Rodríguez, J., Rigol, A. (2009): Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma*, 149, 189 – 198.

INDIVIDUAL AND COMPETITIVE ADSORPTION OF LEAD AND CADMIUM ON SOIL AND ITS IMPACT ON THEIR TRANSPORT

The pollutions from heavy metals is a very serious threat to both the environment, and also directly to human health, due to their toxicity and non-degradability. Metal accumulation in arable soils causes degradation of soil and the losses of soil productivity. The risk of ingress of contaminants through the soil profile to groundwater can be determined by mathematical simulation of water and chemicals transport. To quantify the migration of heavy metal ions is necessary to know in addition the physico – chemical and hydro – physical characteristics, also the dispersion characteristics and adsorption parameters of these ions (Chang et al., 2000; Vidal et al., 2009; Fonseca et al., 2011;

Kováčová, 2000; Murali, Aylmore, 1981). In the soil solution exists more heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), and for this reason it is necessary to consider the competitive adsorption of these metals (Chotpantarat et al., 2011a; Serrano et al., 2005; Vega et al., 2008; Basta, Tabatabai, 1992). This article deals with evaluating of adsorption of selected heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+}) individually and in terms of competition with each other and its impact on the migration of these metal ions in the soil profile under equilibrium (batch experiments) and dynamic conditions (columns experiments).

On a laboratory scale the adsorption and transport of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} from electrolyte $PbCl_2$ and $CdCl_2$

on disturbed soil samples of chernozem from topsoil horizon of locality Dvory nad Žitavou – Slovakia was studied. The experiments were performed under defined conditions of the system (temperature, pH, physico – chemical properties of sorbent). Textural characteristics and physical and chemical properties of soil sample are given in Table 1.

The adsorption experiments under equilibrium conditions (batch experiments) were carried out with mechanical stirring of soil sample with electrolytes PbCl_2 and CdCl_2 , with concentrations of metal ions: 100, 300, 500, 700 and 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ for each ion separately (single species adsorption). The concentration ratio of metal ions from binary mixtures (competitive adsorption) was $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$: $(100, 300, 500, 700, 1000) \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ and $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$: $(100, 300, 500, 700, 1000) \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$. The ratio of solid and liquid phases in batch experiments was 1:5, i.e. to 10 g of soil sample 50 ml of electrolyte was added. In both cases the adsorption of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} was evaluated by the linear isotherm (Eq. 1), Freundlich (Eq. 3) and Langmuir adsorption isotherm in linearized form (Eq. 5) (Diatta et al., 2003; Chaturvedi et al., 2006; Salim et al., 1996; Anderson, Christersen, 1988; Vega et al., 2008) (Figure 1, 2 and 3), and distribution coefficients and other members of the isotherms (K_D , K_F , K_{Lg} , n , a_{max} , b) been detected. Their values are shown in Table 2. The distribution coefficients characterizing the ions sorption, have higher values for Pb^{2+} ions in the comparison to Cd^{2+} ions in all studied cases. The obtained results shown, that the ions of Pb^{2+} are more strongly adsorbed in the soil sample than the ions of Cd^{2+} , i.e.: $S(\text{Pb}^{2+})_{s,c} > S(\text{Cd}^{2+})_{s,c}$, and both metal ions are less adsorbed in case of competitive adsorption: $S(\text{Pb}^{2+})_c, S(\text{Cd}^{2+})_c < S(\text{Pb}^{2+})_s, S(\text{Cd}^{2+})_s$, (subscript s – single species adsorption, subscript c – competitive adsorption). The distribution coefficient K_d obtained from a linear adsorption isotherm is mostly used in solving the transport of metals in a lower concentration range. For higher concentrations more favourable coefficients are based from nonlinear Freundlich or Langmuir equation. The adsorption data measured by us are the most suitable for Freundlich and Langmuir adsorption isotherm in the linearized form. This is proved by the high values of correlation coefficients R^2 (Table 2). The highest values in R^2 were found in Freundlich equation.

The adsorption experiments under dynamic conditions were carried out in the soil columns of 0.27 m length (x) and $2.65 \cdot 10^{-2}$ m (r) inner radius. The flow rate of electrolyte $v=1.16 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, the bulk density of soil sample in soil column $\rho=1.45 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ and the volumetric water content of soil sample $\theta=0.43 \text{ dm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$.

The concentrations of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} were 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ for each ion separately (single species adsorption) and the concentration ratio of metal ions was 1:1 (competitive adsorption). From the measured concentrations of metal ions in the effluent in the time interval, the breakthrough curves ($c_i/c_0=f(\beta)$) for both observed ions (i) and for both cases were drawn (Figure 4). The retardation factors were calculated from the equation (11) with using the coefficients determined from Freundlich isotherms. Consequently, from the equation (10), the reduced pore velocity v_i^+ of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} were calculated, and the reduced dispersion – diffusion coefficients D_i^+ of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} in case of competitive and non-competitive adsorption from the equation (9) were calculated (Gupta, Greenkorn, 1974; Boast, 1973; Murali, Aylmore, 1981; Chotpantarat et al., 2011 b). The values of ion transport parameters of Pb^{2+} and Cd^{2+} are shown in Table 3. The adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions is lower and their transport is faster in case of adsorption in competition conditions, compared to their adsorption in non-competitive conditions. The most adsorbed are ions of Pb^{2+} in case of individual transport, and their pore velocity is the lowest, as evidenced by higher values of their retarding factors and lower values of reduced pore velocity and dispersion – diffusion coefficients. It is possible to write:

$$\begin{aligned} R_f(\text{Pb}^{2+})_c, R_f(\text{Cd}^{2+})_c &< R_f(\text{Pb}^{2+})_s, R_f(\text{Cd}^{2+})_s, \text{ and} \\ R_f(\text{Pb}^{2+})_{s,c} &> R_f(\text{Cd}^{2+})_{s,c} \\ v^+(\text{Pb}^{2+})_c, v^+(\text{Cd}^{2+})_c &> v^+(\text{Pb}^{2+})_s, v^+(\text{Cd}^{2+})_s \text{ and } v^+(\text{Pb}^{2+})_{s,c} \\ &< v^+(\text{Cd}^{2+})_{s,c} \\ D^+(\text{Pb}^{2+})_c, D^+(\text{Cd}^{2+})_c &> D^+(\text{Pb}^{2+})_s, D^+(\text{Cd}^{2+})_s \text{ and} \\ D^+(\text{Pb}^{2+})_{s,c} &< D^+(\text{Cd}^{2+})_{s,c} \end{aligned}$$

These rows are not generally applicable. The adsorption and transport of the ions in the soil is influenced by physico-chemical and hydro-physical characteristics of different soil types and therefore the adsorption and transport parameters is necessary to determine for each ion and soil type separately.

The results from experiments confirm the sorption preference of Pb^{2+} ions in comparison with Cd^{2+} ions, during the adsorption processes in both equilibrium and dynamic conditions. The sorption of both ions was higher and their movement through the soil profile was slower in the case of non-competitive conditions as compared to their sorption in competitive conditions. This preference was valid in both in equilibrium and dynamic conditions. The adsorption and transport parameters of ions of Pb^{2+} and Cd^{2+} obtained from the adsorption experiments will be further used as input parameters for contaminants transport modelling in topsoil layer of the soil profile.