



KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

Tápelemek és toxikus elemek kationjainak megkötődése talajon

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

RÉTHÁTI GABRIELLA
Gödöllő
2018

A doktori iskola

megnevezése: Szent István Egyetem Környezettudományi Doktori Iskola

tudományága: Környezettudomány

vezetője: Csákiné Dr. Michéli Erika

egyetemi tanár

SZIE, Mezőgazdaság-, és Környezettudományi Kar,

Környezettudományi Intézet

Témavezető: Dr. Füleky György †

professzor emeritus

SZIE, Mezőgazdaság-, és Környezettudományi Kar,

Környezettudományi Intézet

Az iskolavezető jóváhagyása

A témavezető jóváhagyása

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések és rövidítések jegyzéke	5
1. Bevezetés és Célkitűzés	6
2. Irodalmi összefoglaló	8
2.1. A talaj többfázisú rendszerében lejátszódó, anyag visszatartási folyamatok	8
2.1.1. Adszorpció	9
2.1.2. Ioncsere	10
2.1.3. Csapadékképződés	11
2.2. A talaj adszorpciós komplexuma	12
2.2.1. Szerves frakció - SOM	13
2.2.1.1. Humuszvegyületek	15
2.2.1.2. Pirolizált szerves anyag, Bioszén	17
2.2.2. Ásványi frakció	19
2.2.2.1. Primer szilikátok.....	19
2.2.2.2. Agyagásványok	20
2.2.2.3. Oxidok és oxid-hidroxid típusú vegyületek	20
2.3. Megkötődést befolyásoló külső tényezők	23
2.3.1. pH.....	23
2.3.2. Ionerősség.....	24
2.3.3. Hőmérséklet	24
2.3.4. Redox potenciál.....	25
2.3.5. Idő	26
2.4. Szorpciós technikák.....	26
2.4.1. Sztatikus egyensúlyi mérés (Batch technika).....	26
2.4.2. Oszlop technika	27
2.4.3. Keveréses áramlásos módszer (Stirred flow chamber)	27
2.5. Megkötődés leírására alkalmas modellek, izotermák típusai	29
2.5.1. Talajban lejátszódó megkötődési folyamatokra leggyakrabban alkalmazott izotermák.....	31
2.5.1.1. Megoszlási hányados (Kd) / Henry típusú izoterma	32
2.5.1.2. Freundlich / van Bemmelen-Freundlich- izoterma (1888-1906).....	33
2.5.1.3. Langmuir-izoterma (1916):	35
2.5.1.4. Sips- vagy Langmuir-Freundlich- izoterma (1948).....	38
2.6. Esszenciális mikroelemek (Cu, Zn, Co) és toxikus elemek (Cd, Pb) ionjai a talajban	39
2.6.1. Zn	39
2.6.2. Cu	41

2.6.3. Cd	42
2.6.4. Co	43
2.6.5. Pb.....	44
2.7. Megkötődést befolyásoló tényezők az adszorptívum részéről	44
3. Anyag és Módszer	48
3.1. Alkalmazott talajok	48
3.2. Alkalmazott adalékanyagok	48
3.3. Talajvizsgálatok.....	49
3.4. Talajinkubáció	49
3.5. Adszorpciós kísérlet	50
3.6. Deszorpciós kísérlet.....	51
3.7. Forró vizes extrakció (HWP módszer)	51
3.8. A kísérleti adatok statisztikai elemzése	52
4. Eredmények	53
4.1. Talajvizsgálati eredmények	53
4.2. Adszorpciós izotermák alkalmazhatósága.....	53
4.2.1. A megoszlási hányados (K_d) alkalmazhatósága	62
4.3. Esszenciális- (Cu, Zn, Co) és toxikus (Cd, Pb) kationok megkötődésének vizsgálata különböző talajokon és különböző adalékanyaggal kezelt talajokon	68
4.3.1. pH változás és előzetes cinkterhelés hatása a talaj cink megkötő képességére.....	68
4.3.2. Fa és csontszén rövidtávú hatása a talaj Cu és Zn megkötő képességére.....	73
4.3.2.1. Faszén hatása a talaj Zn és Cu megkötő képességére	73
4.3.2.2. Csontszén hatása a talaj Zn és Cu megkötő képességére.....	76
4.3.3. A faszén hosszú távú hatása a talaj Zn és Cu megkötő képességére	78
4.3.4. Glicerín melléktermék hatása a talaj Zn megkötő képességére.....	86
4.3.5. Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) és Co(II) kompetitív megkötődésének értékelése különböző korú talaj - faszén rendszerekben	92
5. Következtetések, javaslatok	100
5.1. Új tudományos eredmények	109
6. Összefoglalás	111
7. Summary	116
8. Köszönetnyilvánítás	120
9. Mellékletek	121
M1 Irodalom.....	121
M2 Szabványok	134
M3 WEB helyek.....	134
M4 Kiegészítő táblázatok ábrák	135

Jelölések és rövidítések jegyzéke

CEC	kation csere kapacitás
SOM	talaj szerves anyag (soil organic metter)
DOM	oldott szerves anyag (dissolved organic matter)
k	sebességi állandó
K_d	megoszlási hányados
q	szilárd fázisban kötött adszorptívum mennyisége (mg/kg, mmol/kg) -számolt
q_{max}	maximálisan megkötött adszorptívum mennyisége a szilárd fázisban – mért
c	adszorptívum koncentrációja az oldat fázisban (mg/dm ³ , mmol/ dm ³)
K_F	Freundlich- konstans
b	Freundlich- exponens
A_{max}	maximális megkötési kapacitás
L	Langmuir (izoterma)
A_L	maximális megkötési kapacitás (Langmuir-izoterma alapján)
K_L	egyensúlyi állandó (Langmuir-izoterma alapján)
S	Sips (izoterma)
A_S	maximális megkötési kapacitás (Sips-modell alapján)
K_S	egyensúlyi állandó (Sips-modell alapján)
tfr	talaj-faszén rendszer
y	szilárd fázisból extrahálható/deszorbeálódó adszorptívum mennyiség (mg/kg)
A_d	maximálisan extrahálható/deszorbeálódó adszorptívum mennyiség (mg/kg)
k_d	sebességi állandó (deszorpció folyamatra)
k_d'	kinetikai állandó (deszorpció folyamatra)
SzD _{5%}	5% -s szignifikáns differencia
T_{max}	maximális hőmérséklet (Rock-Eval pirolízis)
TOC	Összes szerves szén mennyisége
HI	hidrogén index (Rock-Eval pirolízis)
OI	oxigén index (Rock-Eval pirolízis)
HWP	forró vizes extrakció (hot water percolation)
gly	glicerín (biodízel gyártás melléktermék)
vsz. vagy ch.	laboratóriumi vegyszer
tfr.	talaj-faszén rendszer
F...%	faszénnel ...% -ban érlelt talajt
Cs...%	csontszénnel ...% -ban érlelt talajt
OM	szerves anyag
M	mért érték
Sz	számolt érték
Lo	oldhatósági szorzat
Szp	Szárítópusztá (Gödöllő)
S	Talaj ásványi alkotóinak kation megkötésre képes felülete
Om	Talaj szerves anyagának kationmegkötésre képes felülete
F ⁰	Frissen pirolizált apoláros feülettel rendelkező faszén
F ⁻	Faszén kation megkötésre képes felülete

1. BEVEZETÉS és CÉLKITŰZÉS

A talajok szerepe az elemek vegyületek visszatartásban, nagy jelentőséggel bír, mind a potenciálisan toxikus (esszenciális mikroelemek) tápelemek mind a toxikus elemek szemszögéből, hiszen szabályozzák azok mobilitását felvehetőségét a talajban. Ez a talaj egyik legfontosabb ökoszisztéma szolgáltatása (Alloway, 2013).

Az esszenciális mikroelem kationok⁽¹⁾ (pl. Cu, Zn) és toxikus elemek⁽¹⁾ (pl. Cd, Pb) szorpciós viselkedése a talajban igen eltérő, sokat vizsgált jelenség. Élettani szempontból különbözőek, így talaj béli mobilitásuk ismerete elengedhetetlen. Ennek megismerésére irányuló vizsgálatok, valós környezeti körülmények között, pénzügyi illetve környezetvédelmi szempontból etikai kérdéseket vethet fel, így eddigi ismereteink ezzel kapcsolatban leginkább környezeti szennyezések/katasztrófák illetve laboratóriumi kísérletek tapasztalatain alapulnak.

A fent említett kationok talajban történő megkötődése jelentősen befolyásolható a talaj szerves anyag tartalmával. A talaj szerves anyag tartalmának visszapótlására, kondíciójának javítására alkalmazott bioszenek (pirolizált magas szervesanyag tartalmú biomassza) napjainkban a kutatás középpontjába kerültek. Hosszú távú kísérleti adatok (~100év) életidejüket, hatékonyságukat illetően még nem állnak a tudomány szolgálataiban, így az ide vonatkozó tudományos kutatások történelmileg dokumentált erdőtüzek helyszínének vizsgálatain alapulnak.

(1) Az említett csoportok együttes megnevezésére a gyakorlatban a leggyakrabban használt fogalom a „nehézfém”, ami gyakran a toxicitás fogalmával is társul. Emiatt a tudományos irodalom próbálja kerülni, -a IUPAC nevezéktanában nem is szerepel. Megjegyzendő azonban, hogy az egyéb megnevezések (pl. nyomelemek/trace elements, átmeneti fémek) használatával nem minden esetben lehetséges lefedni a vizsgált elemek összességét. Dolgozatom során így a „nehézfém” megjelölést alkalmazom, mely kizárólag a kérdéses elemek sűrűségén alapul!

Az elemek terjedését leíró leggyakrabban használatos modellek a valós környezeti körülményektől igen távol álló peremfeltételekre építenek, így létjogosultságuk a tudományos irodalomban sokszor vitatottak. Felvetődik azonban a kérdés, hogy ragaszkodunk –e a peremfeltételek teljesüléséhez, vagy terjedésük modellezésekor megelégszünk azokkal a sokszor empirikus modellekkel, amelyekről évtizedek óta számos tudományos vizsgálódás során bebizonyosodott, hogy megfelelő, valósághoz közeli képet adnak adott anyag szorpciós viselkedésével kapcsolatban, egy olyan bonyolult, többfázisú rendszerben, mint például a talaj.

Vizsgálódásaim során célul tűztem ki, hogy

- minél több esetben megvizsgáljam elsősorban esszenciális mikroelemek (*Cu Zn Co*) illetve toxikus elemek (*Cd, Pb*) kationjainak szorpciós viselkedését különböző talajokban, továbbá összefüggéseket találok a talaj tulajdonságaira (*pH, előzetes terhelés*) jelentős hatással bíró adalékanyagok (*biodízel melléktermék glicerin, faszén, csontszén*) jelenléte és a tapasztalható szorpciós tulajdonságok megváltozása között.
- Vizsgálni kívánom a tudományos irodalomban leggyakrabban használt modellek/izotermák (megoszlási hányados, Freundlich izoterma, Langmuir izoterma, Sips izoterma) illeszkedését, alkalmazhatóságát a fenti szorpciós folyamatok esetében.

2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

2.1. A talaj többfázisú rendszerében lejátszódó, anyag visszatartási folyamatok

A talajban lejátszódó anyag visszatartási folyamatok mögött valójában a talaj három fázisa és az azt alkotó anyagfélések között lejátszódó, külső körülmények által (hőmérséklet, nyomás, ionerősség, redox potenciál stb.) erősen befolyásolt, időben állandóan változó megoszlási folyamat áll. Ennek során a megkötött ion vagy molekula része a talajban lejátszódó igen összetett (fizikai, kémiai, biológiai stb.) folyamatsornak.

A szorpciós folyamatok kifejezés használható olyan esetben mikor nem ismert pontosan mely folyamatok állnak a megkötődés mögött. Ezek a folyamatok erősségüket és kialakulásukat illetően sokfélék lehetnek, a kötődés létrejöhet fizikai illetve kémiai kötőerők által (Sparks, 2003). A fizikai erők közzé soroljuk a *van der Waals* féle kötőerőt, illetve az elektrosztatikus erők által összetartott, külső szférás komplexeket. A kémiai kötőerők közé soroljuk a kis hatótávolságú belső szférás komplexeket, melyek létrejöhetnek ligandumcsere illetve kovalens- és hidrogénkötés útján (Stumm and Morgan, 1981; Apak, 2002; Sparks, 2003)

A folyamatot szorpciós izotermákkal jellemezhetjük legjobban, melyek arra hivatottak, hogy egy anyagfelhalmozódást két fázis határán leírjanak úgy, hogy matematikai kapcsolatot teremtsenek a megkötött és nem megkötött anyag (oldott formában jelenlévő) mennyisége között, a dinamikus egyensúly (steady-state) kialakulása után. Jogosan vetődik fel a kérdés, hogy mikor jön el az az idő, amikor a talajban dinamikus egyensúlyi állapot kialakulásáról beszélhetünk.

Egy rendszerre akkor mondjuk, hogy egyensúlyban van környezetével, ha a körülmények infinitézimális változása, állapotának ellentétes irányú változását eredményezi (Atkins, 1992). Természeti rendszerekben ez lehetetlen, hiszen ha csak az élő rendszerekre gondolunk, azok igen messze vannak egyensúlyi állapotuktól.

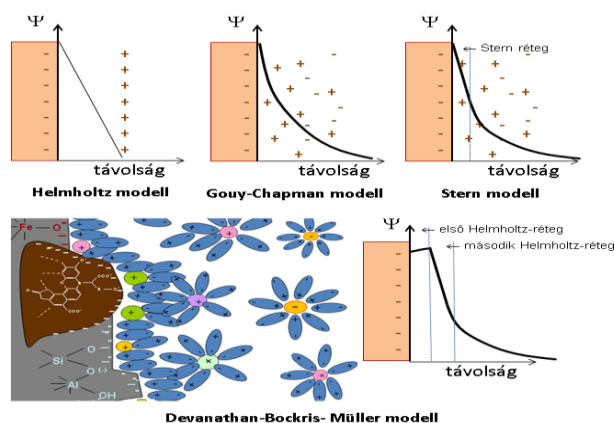
Egy talajoldatban, amíg valamilyen változás történik (pl. egy lecserélt ion „eltűnik” a rendszerből csapadékképződés miatt), az egyensúly beállása nem lehetséges. Ha az egyensúly beáll, az mindaddig megmarad a *Le Chatelier-Braun elv* értelmében, amíg valamilyen zavaró hatás nem éri a rendszert.

A talajban lejátszódó megkötődési folyamatokért elsősorban a kolloidális mérettartományba tartozó szerves és szervetlen talajalkotók felelősek. Ez a frakció, nagy összfelületén (külső + belső) kialakult töltések miatt, jelentős mennyiségű kation megkötésére teszi képessé a talajt.

A talajkolloidok felületén található töltések elhelyezkedésének és a potenciál változásának leírására többféle modell létezik (1. ábra). A felületen kialakult kettősréteg modellek közül *Helmholtz*

feltételezése szerint az ionok elhelyezkedése a felületen és a felület közelében a síkkondenzátor fegyverzetein kialakult töltéseloszláshoz hasonló. A két fegyverzet közötti potenciálkülönbség a felülettől távolodva lineárisan csökken. A *Gouy-Chapman* modell szerint az ionok hőmozgása miatt csak a felületen kialakult töltéstöbblet tekinthető lokalizáltnak. A felülettől távolodva, az ellenionok (kationok) koncentrációja a távolsággal exponenciálisan csökken, az anionok koncentrációja növekszik, létrehozva egy diffúz réteget. A diffúz réteg külső határvonalán a felületi potenciál zérus, vagyis ebben a rétegben az anionok és kationok azonos valószínűséggel fordulnak elő. A diffúz réteg vastagsága függ a hőmérséklettől továbbá az ellenionok koncentrációjától és töltésszámától.

A *Stern* elmélet figyelembe veszi az ionok véges kiterjedését (ionsugár), így feltételez egy belső réteget (Stern-réteg), melyben az ionok nagy energiával (Coulomb-erő) kötődnek. Ebben a rétegben ugrásszerű potenciálesés van, majd ezt követően az ellenionok a diffúz rétegben rendezetlenül, kisebb potenciálesést eredményezve kompenzálják a felület teljes töltését.



1. ábra: A kolloidok felületén található töltések jellemzése különböző modellek segítségével

A három réteget feltételező modellek szerint létezik egy specifikusan kötődő belső (első) - és elektrosztatikusan kötött külső (második) Helmholtz-réteg, majd ehhez csatlakozik a diffúz ionréteg. *Devanathan-Bockris-Müller* elmélete alapján közvetlenül a felületre egymással párhuzamosan orientált vízmolekulák kötődnek (belső), melyen csak a specifikusan kötődő ionok tudnak áthatolni. A külső rétegben az ellenionok a primer hidrátburkot megtartva helyezkednek el, míg a diffúz réteg a gyengén kötődő ionokat tartalmazza (Filep, 1988; Stefanovits et al. 1999).

2.1.1. Adszorpció

Az adszorpció a felületi erők által előidézett gáz illetve oldott anyag koncentráció növekedése a kondenzált (szilárd) – fluid (gáz vagy folyékony) fázis határfelületen (Sparks, 2003). Az adszorpció során az adszorbeált részecskék (adszorptívum) elfoglalják a *szabad helyeket* az adszorbens felületén. Kettő vagy több különböző anyag megkötődésekor kompetitív adszorpcióról

beszélünk (Nagy és Kónya, 2010). Vizes oldatokban minden esetben vízmolekulák illetve vízben oldott ionfészeségek borítják a szilárd fázis felületét. Szabad helyek így a talaj talajoldattal érintkező felületén nagy valószínűséggel nincsenek. Ha a korábban már vitatott egyensúlyi állapot termodinamikai megfontolásait figyelembe vesszük, ezáltal jogosnak tartjuk a később részletezett adszorpciós izotermák használatát, akkor a talajokon adszorpciónak nevezett megkötődési folyamatot is reverzibilisnek tekintjük, amely a külső körülmények megváltozásának hatására (pl. oldat koncentrációjának csökkentésével), deszorpcióvá változtatható. Ekkor az oldatfázisban vissza kell kapnunk az előzőleg megkötött anyagmennyiséget és a két folyamatot leíró izoterma is megegyezik. Ez az esetek többségében nem teljesül, hiszen a talajokban számtalan kinetikailag és termodinamikailag kontrollált reakció (adszorpció/deszorpció, ioncsere, csapadékképződés) játszódik le, amit makroszkopikusan szorpciós folyamatnak látunk (Sparks, 2012).

Kijelenthetjük azonban, hogy a talajban egymás mellett játszódik le az oldott anyag oldat fázisból szilárd fázisba kerülése (megkötődés, adszorpció), illetve ennek fordított folyamata, melynek során a vizsgált anyag szilárd fázisból kiszakadva, annyi energiára tesz szert, hogy oldatfázisba kerül (oldódás, deszorpció). Ahhoz, hogy a vizsgált anyag a szilárd fázis kötelékéből kiszabaduljon, energiára van szüksége, melyet az oldatba kerülésekor (pl. hidratációs energia) felszabadult energia vagy fedez, vagy nem. A gyakorlatban ez úgy jelentkezik, hogy különböző alakú izotermagörbét kapunk egy anyag „adszorpciójakor” és „deszorpciójakor”. Másképpen, a megkötődés során (adszorbens vizsgált anyaggal való terhelés), ugyan akkora egyensúlyi oldat koncentrációhoz kisebb megkötött mennyiség tartozik, mint a deszorpciós folyamatokban (a már adszorptívummal terhelt adszorbenst egymás utáni - vizsgált anyagot nem tartalmazó oldattal - „mosásnak” vetjük alá.)

Ez az eltérés az adszorpciós izotermák között az ún. **pseudo-hiszterézis** (ld. 2.3.5. és 2.5. fejezet) vagy kinetikai hiszterézis (Selim, 2011).

2.1.2. Ioncsere

Talajok esetében egy igen fontos felületi folyamat az ioncsere, amikor egy ion a rétegek közötti térben vagy a külső felületen lecseréli az ott kötődő másik iont. Ez a szilárd folyadék határfelületen a folyékony fázis összetételének megváltozásakor játszódik le. Az ioncsere során - elsősorban az agyagásvány rétegek közötti térben - ha a kation megtartja a hidrátburkát, külső szféra komplexképződésről beszélünk. A különböző kationok különböző számú vízmolekulával együtt kötődnek. Ha ennek következtében víz beférkőzni az agyagásvány rétegek közé, a megduzzadt rétegeknek extrémén lecsökken a vízáteresztő képessége. Az egyértékű kationok (pl. Na^+) jobban csökkentik a vízáteresztő képességet, mint a kétértékű kationok. Minél nagyobb a töltése és minél kisebb a mérete a hidratált kationnak, annál

kedvezőbb az ioncsere. A belső szférás komplexképződés során a kation elveszti a hidrátburkát, erősebben (specifikus kötés) kötődik a felülethez (Sposito, 1989; McBride, 1994; Nagy és Kónya, 2010; Selim, 2013).

A talajok kation csere képessége (CEC= Cation Exchange Capacity) fontos, adszorpcióval összefüggő tulajdonság. A mérsékelt égövi talajok állandó töltése általában negatív. A CEC az állandó és a pH függő változó töltések semlegesítéséhez szükséges kation mennyisége, amely az ásványi összetétel és a humusztartalom függvénye. Mivel ezeket a kationokat többnyire gyenge elektrosztatikus erők tartják fogva, ezért a kialakult kötés reverzibilis, vagyis a jelen lévő ionok kiszoríthatják egymást ezekről az aktív helyekről. Fontos megjegyezni, hogy a meghatározás a pH változására és a pH körülményekre igen érzékeny, hiszen a kation és a H^+ kompetícióban van egymással az ioncsere folyamatok során (Stefanovits, 1999; Nagy és Kónya, 2010).

A talajban lévő szerves anyagok funkciós csoportjai a pH-tól függően protonálódnak illetve deprotonálódnak, vagyis jelentős mennyiségű pH függő töltést hordoznak. A funkciós csoportok döntő többsége a pH 6-8 tartományban deprotonált állapotban van, így kationok megkötésére képes. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy a talajok CEC értéke 20-70%-ban a talajok szervesanyag tartalmának köszönhető. Megközelítőleg a talaj szerves anyagának tulajdonítható CEC érték 100-200 cmol/kg, az ásványi frakció 5-30 cmol/kg nagyságrenddel jellemezhető. (Stevenson, 1982; MacCarthy et al. 1990; Nagy és Kónya, 2010).

2.1.3. Csapadékképződés

Megkötődés jelenségével járnak a talajokban lejátszódó különböző csapadékképződési folyamatok is. Ennek egyik formája, mikor egy adott komponensnek a koncentrációja meghaladja azt az értéket, amit az oldhatósága lehetővé tesz. Ilyen esetben az oldat túltelítetté válik, és egy új szilárd fázis válik ki csapadék formájában. A csapadék kiválásához nincs szükség szilárd fázis jelenlétére, de ha szilárd fázisként közet vagy talajszemcse van jelen a csapadék azon kiválva teljesen megváltoztatja annak sajátságait.

Előállhat a csapadékképződésnek az a formája is, amikor az oldat nem telített, a csapadék mégis kiválik a felületen. Ez a felületi csapadékképződés jelensége, melynek több formája ismeretes: (I) A csapadék a felületet egyszeres rétegben borítja be. (II) Koprecipitáció, amikor a kis koncentrációban lévő anyag kiválik egy másik, nagy koncentrációban jelenlévő anyaggal, ha be tud épülni annak kristályrácsába. (III) A kation képes megkötödni a törésfelületen, megindítva egy kristálynövekedési folyamatot. Ennél a folyamatnál elengedhetetlen a szilárd fázis jelenléte (Nagy és Kónya, 2010; Selim és Sparks, 2001; Selim, 2013).

A csapadékképződés során elsősorban hidroxidok, karbonátok és foszfátok képződésével kell számolnunk.

A előzőekben tárgyalt folyamatok, melyek a retenciós jelenségek háttérében állnak, jelentősen különböznek tehát egymástól. Az adszorpció a felületi energia csökkentésére irányuló folyamat, szabad egyenrangú helyeken való megkötődést jelent. Az ioncsere kompetitív folyamat egy már borított rétegen, melyet az oldat ionösszetétele befolyásol. A csapadékképződés kolloidális jelenség, melynél irányadó a folyadékfázis összetétele (telítettsége) illetve a jelenlévő szilárd fázis (Nagy és Kónya, 2010).

A tudományos irodalom számos esetben a fent említett három folyamatot az adszorpció témakörébe sorolja és leírására adszorpciós izotermát (Freundlich, Langmuir) használ. Ennek létjogosultsága elsősorban termodinamikai szempontból vitatható, azonban alkalmazhatóságát a talajban zajló retenciós folyamatok leírására - mind elméleti mind gyakorlati úton - többen igazolták (Cavallaro and McBride, 1978; Amacher et al. 1986; Filep, 1988; Atanassova, 1995; Houg and Lee, 1998).

2.2. A talaj adszorpció komplexuma

A Föld kérge kőzetekből és talajokból épül fel. A talaj a kőzetek mállásának eredményeképpen jön létre, így a talajokat hasonló vegyületek alkotják, mint a kőzeteket. A kőzetek mállását azok adott körülmények közötti termodinamikai instabilitása okozza. A kőzet a felszínre kerülésével, termodinamikailag instabillá válik, reakcióba lépve az atmoszférával, hidroszférával illetve bioszférával átalakul. A talaj eme folyamatok során alakul ki, de nem tekinthető végterméknek, csupán egy átmeneti állapota annak a termodinamikailag vezérelt folyamatnak, melynek során a kőzet adott körülmények között egyre stabilabb anyaggá változik (McBride, 1994; Nagy és Kónya, 2009).

A talaj összetételét tekintve 50-60% szilárd és 40-50% folyékony illetve gázállapotú. A szilárd rész minimum 90%-a szervetlen alkotókból áll, kivéve a tőzegek ahol a szerves anyag tartalom gyakran 50%-nál több (Sposito, 1989; Filep, 1987). Mind a szervetlen, mind a szerves frakció szerepet játszik a talajok ion és molekulamegkötő képességében. Mivel mérsékelt égövi talajok esetében a negatív töltések jelentősége nagyobb, mint az anion megkötésre alkalmas pozitív helyek száma, a talajtulajdonságokra elsősorban a megkötött kationok fejtenek ki jelentős hatást (Stefanovits et al. 1999).

A talajok adszorpciós komplexumának szerves és szervetlen alkotói számos - egymással összefüggő - tulajdonság alapján (oldhatóság, részecskenyagyság, kémiai szerkezet) alcsoportok létrehozását teszi lehetővé.

A kationok megkötésében a talaj felülete, és azon elhelyezkedő, megkötés szempontjából fontos aktív helyek játszanak szerepet. A felület tekintetében definiálunk egy külső és egy belső felületet. A talajok külső felülete (external surface) a talajszemcsék felületét jelenti. Ez determinálva van a talajszemcsék mérete és azok méret szerinti megoszlása által. A talajok belső felülete alatt elsősorban a humuszanyagok óriásmolekulái által körbefogott belső üregeket és a talajásványok kristályrácsára jellemző, kristálysíkok közötti, talajoldat és talajgázok számára átjárható üregeket értjük. A humuszanyagok esetében az összfelület több mint 90%-a belső felület, az agyagásványok esetében ez 5-20% -ot jelent. Mind a külső mind a belső felület rendelkezik felületi töltéssel (Nagy és Kónya, 2010).

A felület tekintetében a talajok homok és porfrakciójába tartozó ásványi alkotók mellett kiemelt jelentőséggel bírnak a kolloidális mérettartományba eső talajalkotók (humusz frakció, Fe-Al-, Mn- oxihidroxidok; szilikát agyagásványok és néhány kis vízdoldhatósággal rendelkező só, pl. CaCO_3). Kationmegkötés szempontjából a 0,002 mm-től nagyobb mérettel rendelkező ásványok esetében felületi csapadékképződéssel (karbonátok, foszfátok) számolhatunk, a szilikátok esetében pedig a törésfelületen megjelenő -OH csoportok pH-tól függő töltései képesek a kationok megkötésére.

A fentiekből kitűnik tehát, hogy a talajba került fém kationok a talaj számos komponensén képesek megkötődni, melynek eredményeképpen a talaj oldatfázisa elszegényedik, a talaj szilárd fázisának koncentrációja pedig növekszik az adott elemet illetően. A megkötődés erőssége és az elem mobilitása alapján az elem az inert formától a könnyen felvehető formáig igen széles skálán mozog.

2.2.1. Szerves frakció - SOM

A SOM (soil organic matter) Baldock és Broos (2011) definíciója szerint magába foglalja a talajban található élő, holt vagy a lebomlás valamely fázisában lévő szerves anyagot, függetlenül a forrástól, vagyis hogy természetesen vagy mesterségesen került-e a talajba. A termálisan átalakított szerves anyagra is külön kitérnek a definícióban, egyedül az élő növényi részek föld feletti részét nem tekintik a SOM részének (Huang et al. 2012).

A talajok szerves frakciója a talaj szárazanyag tartalmának csupán néhány százalékát teszik ki, kiemelt jelentőségük mégis vitathatatlan mind mezőgazdasági mind környezetvédelmi

szempontból. Ennek háttérében a kiváló szorpciós képessége áll, mely sok esetben felülmúlja a talaj ásványi frakciójának anyagvisszatartásban betöltött szerepét (Than, 2014).

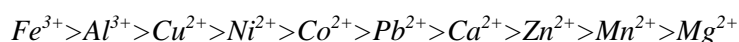
A talaj szerves anyaga tehát nem egységes, hanem sok különböző kémiai összetételű és fizikai viselkedésű szerves anyag keveréke. A talajba kerülő szerves maradvány a lebontó-építő mikrobiális folyamat során, CO₂ és H₂O keletkezése mellett kisebb egységekké alakul, miközben a heterotróf mikroflóra és fauna ezeket a szerves vegyületeket energiaforrásként hasznosítja (Stefanovits et al. 1999). A nehezebben bontható vegyületek polimerizálódnak és N-tartalmú anyagokkal összekapcsolódva nagy molekulájú sötét színű vegyületekké, humuszanyagokká alakulnak. (Németh, 1996).

A szerves anyag különböző méretű molekuláinak funkciós csoportjai és a kationok között kialakult kölcsönhatások fontos szerepet játszanak a kationok megkötésében, tápelemek körforgásában, és a környezetbe került toxikus elemek sorsában. A kisméretű szerves savak (citromsav, borkósav, fulvósavak) komplexképződés révén képesek oldatban tartani a fémionokat, míg a nagyméretű humuszsavak bonyolult kelátkomplexek kialakulása következtében csökkentik oldhatóságukat, így mobilitásukat.

A szerves anyag makromolekulái többféle funkciós csoportot tartalmazhatnak, a fémionok egyszerre több funkciós csoporttal is kialakítanak koordinációs kötést, gyűrűket, kelátokat létrehozva. A szerves anyagokban előforduló funkciós csoportok affinitási sorrendje a fémionokhoz (Spark, 2003; Nagy és Kónya, 2010):

enolát > amin > azo vegyületek > gyűrű N > karboxilát > éter > karbonil

A fémionok részéről is létezik stabilitási sorrend egy-egy szerves molekulákra vonatkozóan. A fémion-fulvósav komplexek stabilitás sorrendje:



Mindezekon felül a talaj szerves anyaga komplexet képezhet agyagásványokkal és fém-oxidokkal oly módon, hogy beboríthatják - akár teljesen - az agyagásvány vagy fém-oxid felületét, módosítva annak kation megkötő képességét (Stevenson, 1982; Filep, 1988; Sparks, 2003; Tombác, 2003; Nagy és Kónya, 2010).

Az élő mikrobiális szerves anyag anyagvisszatartási folyamatokban betöltött szerepével (kation/anion megkötés) a *bioszorpció*, míg a többnyire toxikus kationok megkötésére képes (hiperakkumuláló), elsősorban magasabb rendű növényi szervezetekkel a *fitoremediáció* tárgykörébe tartozó tudományterületek foglalkoznak.

2.2.1.1. Humuszvegyületek

A humuszanyagok összetételük alapján 50-60% szén, 30-40% oxigén és 5-5% részarányban hidrogénből és nitrogénből állnak. Kémiai szerkezetüket illetően 20-30% alifás, 10-20 % szénhidrát és 20-40%-ban aromás kémia struktúrával jellemezhetők. Elkülönítésük frakcionáláson alapuló kémiai módszerekkel lehetséges. A lúggal és savval történő frakcionálás alapján három nagy csoportba oszthatók: fulvósavak, huminsavak és huminanyagok (Filep, 1988; Alloway, 2013; Tan, 2014).

A *fulvósavak* a talaj szerves anyagából alkáliákkal (0,1M NaOH) oldható ki, majd az így kapott oldat megsavanyítása után is oldatban maradnak. Molekulatömegük kicsi (~2000 Da), színük világossárga. Sóik vízben jól oldódnak. Viszonylag kevés nitrogént tartalmaznak, a humuszanyagok közt a legmagasabb az oxigéntartalmuk. Savi karakterük a legerősebb, redukáló hatásuk és komplexképző képességük az egyes elemek (kationok) talajban való mozgásában jelentős szerepet játszik.

A *huminsavak* a fulvosavakhoz képest sötétebb színű anyagok, csak egyértékű ionokkal alkotott sói oldódnak jól vízben. A talajból 0,1M NaOH-al oldható ki, de az oldat megsavanyításakor kicsapódnak. Szerkezetét tekintve kondenzált aromás gyűrűkből áll. A huminsavak és fulvósavak hasonló felépítésűek, az alapvető különbség közöttük a molekulák nagyságában, kondenzáltságában rejlik. Méretüket tekintve a kolloidális és a molekuláris mérettartományba sorolhatók. A talajokban a fulvó- és huminsavak mindenkor megtalálhatóak, csak egymáshoz viszonyított arányuk változik a talajban lejátszódó folyamatok és a kiindulásul szolgáló szerves anyag szerint.

A *huminanyagok* nem oldódnak híg lúgokban, forró lúggal illetve hidrogén-fluoridos feltárással vihetők oldatba. Talajhoz való kötöttségük a legerősebb. Kémiai szerkezetüket illetően a legmagasabb a polimerizációs fokuk és nitrogén tartalmuk. Oxigéntartalmuk a legkevesebb a humuszanyagok között. Savas jellegük a fent említett csoportok közül a leggyengébb, ennek köszönhetően kationmegkötés szempontjából kisebb jelentőséggel bírnak (Filep, 1988; Német, 1996; Nyilas, 2009).

A talaj szerves anyagának geokémiai osztályozás elkülönít egy ún. *kerogén* vagy *ROM* (refractory organic matter) frakciót, mely a szervesanyag szénülésének terméke. A lignin és különösen a lipidek degradációja a talajban korlátozott. Gyakran olyan mértékben megőrzik alapvázukat, hogy még idős üledékekben is azonosíthatóak maradnak. A szénülés folyamata - megfelelő környezeti feltételek mellett - a szerves óriásmolekulák oldalláncainak leszakadásával, az oxigén és hidrogéntartalom csökkenésével jár, így biológiailag és kémiailag kevéssé aktív, gyakorlatilag már csak szénből álló vegyület képződik (Hetényi, 2008 in Nyilas, 2009). Mivel

funkciós csoportot, felületi töltést kevésbé tartalmaz, jelentős kationmegkötő képességével nem számolhatunk.

A fém kation tehát, mint elektronhiányos Lewis sav típusú részecske, a szerves anyag felületén található funkciós csoportokkal különböző típusú és erősségű kötés kialakítására képes.

A kationok megkötése szempontjából elsődleges jelentőségű, fulvó- és huminsavakra jellemző funkciós csoportok a karboxil (-COOH) és a fenolos hidroxil csoport (-Ar-OH). A karboxil csoport pH 2-8 tartományban a fenolos hidroxil csoport pH 7-11 tartományban disszociált állapotban van, vagyis negatív töltéssel rendelkezve kationok megkötésére képes (Alloway, 2013; MacCarthy et al. 1990). Fajlagos felületüket, 800-1000 m²/g (Filep, 1987). Az eddigiek alapján megállapíthatjuk, hogy a talajok természetes pH tartományában a fulvó és huminsavak kationmegkötő képességének jelentős szerep tulajdonítható (Sposito, 1989). A fentiekén túlmenően Lewis bázis típusú, nem kötő elektrópárral rendelkező nitrogén (amin, amid) és oxigén tartalmú funkciós csoportok is szerepet játszanak a bonyolult kation - szerves molekula kelát komplexeinek kialakulásában.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a fent említett komplexek igen különböző oldhatósággal rendelkeznek. A humuszanyagok kelát kötése által körülölelt fém kationok előfordulhatnak mind oldatfázisban, mind a talaj szilárd fázisában (Nagy és Kónya, 2010). Han és Thompson (1999) vizsgálataik alapján megállapították, hogy a kisebb molekulatömegű oldott szervesanyag (DOM) frakció (500-3500 Da) mobilisabb és nagyobb Cu-komplex képzési hajlammal rendelkezik, mint a nagymolekulájú (> 14 000 Da) frakció. A DOM részaránya kb. 57%-a a talaj szerves C tartalmának (Tan, 2014). Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy a legtöbb talaj szervesanyag tartalma elenyésző az ásványi frakcióhoz képest, ennek ellenére a szervesanyag kationok megkötésében játszott szerepe kitüntetett, nagyságrendekkel meghaladja az agyagásványokét. Így erősen savanyú, nehézfémekkel szennyezett talajoknál a toxicitás a szervesanyag-tartalom növelésével csökkenthető. (Brümmer et al., 1986; Covelo et al. 2008; Gustafsson et al. 2003; McBride et al. 1997; Perez-Novo et al. 2008).

Az utóbbi időben egyre jobban kutatott **ásványi-szerves asszociátumok**, melyek a talaj humifikálódott és nem humifikálódott szerves és ásványi alkotói között kialakult kapcsolat termékei. Hasonlóan mind az eddig tárgyalt ásványi és szerves talajalkotókhoz, a kémiai szerkezetükre jellemző S, O és N atomoknak köszönhetően a kationokkal különböző komplexek kialakítására képesek, így jelentős szerepük van azok megkötésében (Covelo, 2008. Tombác, 2002; Tombác et al. 2004; 2007; 2013)

Az előző fejezetben már volt szó arról, hogy a talajok tápelem és toxikus elem pufferoló képessége nagymértékben a talaj szerves frakciójához köthető (Sposito, 1989), így

elengedhetetlen a talajok szervesanyag visszafordítása és a humuszosodás elősegítése. A talajok szerves anyag tartalmának növelésére számos lehetőség kínálkozik. Példaként említhetjük a nagy mennyiségű szerves hulladék és melléktermék aerob kezelésével nyert komposztot, illetve a manapság igen széles körben kutatott pirolizált szerves anyagot /bioszenet (biochar). Mindkét anyag magas széntartalommal rendelkezik. A globális szén ciklus szempontjából azonban, míg a leggyakrabban alkalmazott szerves anyagok trágyák, komposztok mineralizációja illetve átalakulása a talajban gyorsabb (6-20 év), addig a pirolizált szerves anyag (faszén, csontszén) akár száz év alatt is csak kevésbé degradálódik (Lehman et al. 2009).

2.2.1.2. Pirolizált szerves anyag, Bioszén

A talajok természetes körülmények között tartalmazhatnak „elszenesedett” szerves anyagot, azonban ennek a frakciónak a kialakulásához speciális körülmények és hosszú idő szükséges (ld. korábban - karragén).

Napjainkban a talajok szervesanyag tartalmának növelése, a talaj termőképességének javítása és a talajban való szénvisszatartás fokozása („carbon sequestration”) céljából alkalmazott bioszenek és pirolizált szerves anyagok a kutatások középpontjába kerültek.

A bioszén elszenesített szerves anyag, melyet talajjavítás céljából állítanak elő magas szervesanyag tartalmú biomassza pirolízisével. A kialakult termék struktúrájának köszönhetően a talajba juttatva hosszú ideig ellenáll a lebontási folyamatoknak (karbon negatív), miközben jelentősen javítja a talaj szerkezetét, tápanyag szolgáltató képességét (Lehmann és Joseph, 2009; Ladygina és Rineau, 2013.).

Az esetek többségében ez növényi biomasszát jelent, a képződött bioszén leginkább a faszénre jellemző tulajdonságokkal rendelkezik.

A faszének a fa termális pusztulása révén jönnek létre, elégtelen mennyiségű oxigén jelenlétében. Az égési folyamat során 4 fő állomást különböztetünk meg az égési hőmérséklet tekintetében. (I) Dehidratáció 200 °C-ig, (II) szénült faanyagképződés 200-280 °C között, (III) pirolízis vagy karbonizáció 280 °C-tól 500 °C-ig és gyulladás/égés (IV) 500 °C felett. Az első két folyamat endoterm. Ezek során a fa az tömegének 35%-át is elveszíti illóanyagok, nem éghető gázok és szerves anyag formájában. Pirolízis során a cellulóz és a lignin degradációja éghető gázokat produkál. Ezen a ponton az égés exotermmé válik, a hőmérséklet megemelkedik és a fa lángra kap. Az utolsó állomás során, ha elegendő oxigén áll rendelkezésre, akkor a faanyag hamuvá ég (Beall, 1972; Sümegei, 1998; Asouti, 2006a).

A pirolízis különböző hőmérsékletén lejátszódó kémiai és fizikai átalakulásait szilárd fázisú ¹³C-NMR illetve FT-IR spektroszkópiával követve a következő szakaszok különíthetők el: (I) 250 °C –ig a növényi szövetek szárazanyagának fő alkotói, a cellulóz, pektin és lignin dehidratációja. (II) 400-500°C-ig az óriásmolekulák depolimerizálódása, funkciós csoportok

elvesztése (elsősorban oxigén és hidrogén), (III) a szénláncok aromás gyűrűvé záródása illetve poliaromás struktúra kialakulása (Baldoc and Smernik, 2002; Knicker, 2007; Knicker et al. 2008; Keiluweit et al. 2010).

Látható tehát, hogy a kialakult kémiai struktúra, a biotikus és abiotikus lebomlási folyamatokkal szembeni ellenállóság erősen függ az alkalmazott körülményektől. Így a bioszén kategóriába beletartozik a részlegesen szenesedett biomasszától kezdve a turbosztratikus szerkezettel jellemezhető, szinte csak szenet tartalmazó anyag is. A fentiekből adódóan a talajban a különböző bioszenek szorpció szempontjából különböző jelentőséggel bírnak, illetve a bioszén átalakulásával a szorpciós képesség folyamatosan változik.

A bioszenek biotikus és abiotikus lebomlással szembeni ellenállósága és a pirolízis körülményei között fellelhető összefüggések a következők: (I) a magasabb hőmérsékleten illetve hosszabb ideig pirolizált bioszenek ellenállóbbak, (II) az abiotikus lebomlás során a magasabb hőmérséklet és nedvességtartalom, illetve a bioszén struktúrája (szemcseméret, pórusviszonyok) növelik a mineralizációs folyamatok lehetőségét, (III) míg funkciós csoportok elvesztése az aromatiszáció növekedése csökkenti azt (Bruun et al. 2012; Cross and Sohi, 2011; Zimmerman, 2010; Zimmerman et al. 2011).

A bioszenek talajban eltöltött életidejével, átalakulásával kapcsolatban viszonylag kevés ismerettel rendelkezik még a tudomány, hiszen egy igen fiatalnak mondható kutatási terület. Jelenlegi ismereteink főként laboratóriumi kísérleteken illetve erdőtüzek utáni talajvizsgálatokon alapulnak, melyek messzemenő következtetések levonására nem mindig alkalmasak. Az erdőtüzek során képződött elszenesedett szerves anyag nagymértékben különbözhet a bioszenek összetételétől, kémiai struktúrájától. A laboratóriumi kísérletek eredményeinek feldolgozásakor, nem vesznek figyelembe kellő súllyal olyan faktorokat, mint az UV, az évszakos változással együtt járó fagyás/felmelegedés hatása, az esővíz/talajnedvesség átszűrődése a talajon, erózió, lemosódás, oxidatív/reduktív viszonyok váltakozása, a talajban eredetileg jelenlévő szerves és ásványi alkotók hatása, az azokkal képzett asszociátumok eltérő tulajdonsága. Ami pedig az egyik legfontosabb tényező, a talaj biotikus alkotói (gombák, baktériumok makrobióták), melyek az előzőekkel együttesen jelentősen befolyásolhatják a bioszenek átalakulását, életidejét valós környezeti körülmények között (Lehmann et al. 2011; Cravo-Laureau et al. 2011).

A bioszenek degradációját elsőrendű kinetikai összefüggéssel közelítik, mely alapján jósolható a bioszenek féleletideje ($T_{1/2}$) a talajban (k az átlagos elsőrendű degradációs konstans).

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{eq. 1.}$$

Ezek alapján mikrobák jelenlétében 4-587 év életidő, míg steril körülmények között 65-658 év életidő adható meg a bioszenekre laboratóriumi kísérletek eredményei alapján (Hilscher et al. 2009; Nguyn and Lehmann, 2009; Bruun et al. 2012; Zimmerman 2010).

Kevés szabadföldi kísérlet dokumentált ebben a témában, a legtöbbet erdőtüzek által hátrahagyott területen végeztek (Nguyen et al. 2008; Alexis et al. 2010; Nocentini, 2010; Schneider et al. 2011). Az erdőtűzzel sújtott területek vizsgálatakor a legnagyobb problémát az oxigén jelenléte jelenti, hiszen ilyen körülmények között több oxigén van jelen, mint a bioszenek előállításakor alkalmazott pirolitikus körülmények között, ami viszont szoros kapcsolatban áll a kialakult termék kémiai szerkezetével.

Összegzésként megállapítható, hogy a bioszenek talajban történő átalakulást mind a bioszén mind a környezet részéről számos paraméter befolyásolja. Így a bioszén struktúrája (makro és mikropórusok), vízdoldhatóság/nedvesíthetőség, a külső körülményeket illetően a talajban uralkodó pH, redox viszonyok, nedvesség, talajtípus, talajösszetétel és klíma. A tudományos irodalom alapján számos esetben megállapítást nyer, hogy a bioszenek közel sem olyan ellenállóak a mineralizációval szemben, mint ahogyan azt kezdetben gondolták (Knicker, 2012).

2.2.2. Ásványi frakció

A legtöbb talaj ásványi frakciója a szárazanyag több mint 90%-át teszi ki. Ennek nagy része primer szilikát (a talaj fizikai féleségétől függően 50-90%), a fennmaradó rész magába foglalja az talaj szorpciós viselkedésében jelentős szerepet játszó agyag frakciót, Fe-, Al-, Mn-oxid-hidroxid típusú vegyületeket, illetve foszfátokat, karbonátokat (Filep, 1988; Kabata-Pendias és Pendias, 2001).

2.2.2.1. Primer szilikátok

A primer szilikátok a talajképző kőzet főként fizikai mállása során képződik. Leginkább a talaj homok és por frakciójában található. A szilikátok szerkezetét a SiO_4 -tetraéderek jellemzik, melynek kapcsolódási struktúrája képezi csoportosításuk alapját (sziget-, lánc-, szalag-, réteg- és vázsilikátok). Bonyolultabb szerkezetű szilikátokban a tetraéderes rétegek oktaéderes réteggel egészülnek ki, melyben a központi helyet Al^{3+} és Mg^{2+} ionok foglalják el, körülvéve hat OH^- vagy O^{2-} csoporttal (Filep, 1988; Sposito, 1989; McBride, 1994).

A primer szilikátok általában jelentős hányadát teszik ki a talaj szilárd fázisának, azonban a szorpciós folyamatokban csekély szerep tulajdonítható ennek az ásványi csoportnak. Kationok megkötésére csak a felületi szilanol és aluminol csoportokon keresztül van lehetőség,

azonban ezek mennyisége tömegükhöz képest elenyésző (Filep, 1988; Kabata-Pendias és Pendiás, 2001).

Az elsődleges szilikátok fizikai mállása során a csökkenő szemcseméret következtében növekszik a felület, továbbá a kémiai mállás, illetve egyéb folyamatok (pl. biológiai) eredményeként másodlagos szilikátok / agyagásványok képződnek (McBride, 1994).

2.2.2.2. Agyagásványok

A primer szilikátok átalakulásával képződött szekunder ásványok, a talaj agyagfrakciójának legfontosabb alkotórésze. Adszorpciós és ioncserélő képességük folytán jelentős szerepük van a talajtani folyamatokban. Többségük rétegszilikát, de képződnek lánc- és amorf agyagásványok is. Csoportosításuk az egymáshoz kapcsolódó Si-tetraéder (T) és Al-oktaéder (O) rétegek száma és kémiai szerkezete alapján az 1. táblázatban látható. Mérsékelt égövi talajok esetén a legjelentősebb talajalkotó agyagásványok az illit (hidrocsillám), montmorillonit és vermikulit.

1. táblázat: Agyagásványok kationmegkötés szempontjából jelentős tulajdonságai (Filep, 1988)

típus	rácsköteg közötti tér	töltés (%)*		CEC cmol/kg	Felület%**		jellemző	
		állandó	változó		külső	belső		
TO	kaolinit	hidrogénhid-kötés	40	60	8	100		fixált
TOT	illit	K ⁺ ionok	60	40	19	97	3	fixált
	vermikulit	hidratált kationok 2 molekula H ₂ O	100		120-200	<1	100	duzzadó (illitesedés)
	montmori llonit	hidratált kationok több molekula H ₂ O	95	5	60-120	95	5	duzzadó

*az összes töltés %-ában **az összes felület %-ában (N-cetilpiridinium-bromid, N₂)

2.2.2.3. Oxidok és oxid-hidroxid típusú vegyületek

A talajok szilícium, vas, alumínium, és mangán oxid-, oxid-hidroxid és hidroxid típusú vegyületeinek kiemelten fontos szerepe van a talajban zajló kémiai folyamatok során. A talajok többségében megtalálható, azonban nagyobb mennyiségben csak intenzív mállása során keletkeznek. Ennek ellenére jelentősek a talaj szorpciós tulajdonságainak kialakításában. Kémiai szerkezetüket tekintve a diszkrét kristályokat alkotó oxidoktól (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂) a talajoldatból kicsapódott hidroxid gélekig (Fe(OH)₃·nH₂O; Al(OH)₃·nH₂O) számtalan módosulatuk létezik. A többnyire oxid-hidroxidokként emlegetett módosulatok FeO(OH), AlO(OH) kristályrácsa nem sztöchiometrikus mennyiségű víz jelenlétével

jellemezhető. A fent említett módosulatok egymásba alakulása elsősorban a lassú lépcsőzetes vízvesztéssel történik, mely a talaj pH-jától, redoxpotenciáljától és komplexképző anyagok mennyiségétől és minőségétől függ. Szorpció szempontjából legnagyobb jelentősége a szerves és szervetlen kolloidok felületén kiváló oxid-hidroxid típusú vegyületeknek van. Nedves körülmények között az oxidok könnyen hidratálódnak. A rácsszéli Si/Fe/Al/Mn ionok ligandum környezetüket az oldatból felvett ionok segítségével –OH és –OH₂ ionokkal egészítik ki (Filep, 1988). Kizárólag változó töltéseket hordoznak (Filep, 1988; Sparks, 2003; Yu, 1997).

Szilícium- és mangán-oxidok, hidroxidok

Amorf (opál) és kristályos (kvarc) formájában fordul elő. Polikovasavak dehidratálódásával jön létre. ZPC értékük pH 2-3, amiből adódóan talajban uralkodó pH intervallumban rendelkeznek ugyan negatív töltéssel, azonban ennek mennyisége a vas és alumínium hasonló típusú vegyületeihez képest elhanyagolható. Az amorf SiO₂ kationcsere kapacitása 10-35 cmol/100 g (pH7). Talajoldatban a felületük -OH csoportokkal egészül ki, a kialakult szilanol (Si-OH) csoport azonban könnyen átalakul a hidrofób sziloxán felületté (-Si-O-Si-) (Yu 1997). Vas és alumínium hidroxidokkal kapcsolatba lépve azonban kedvező irányba (kisebb pH felé) tolja el azok ZPC értékét (pH 8-9).

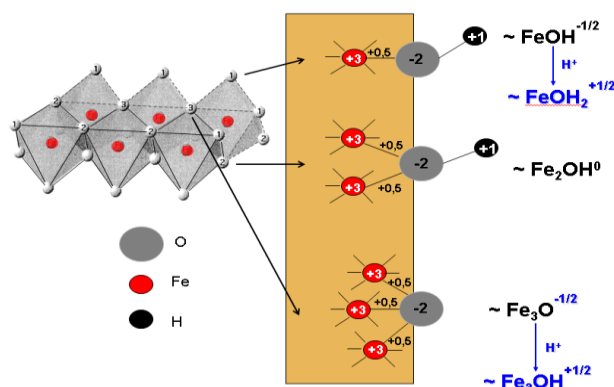
Az amorf Mn(OH)₃-ból alacsony redoxpotenciál esetén kristályos manganit (γ -MnOOH) illetve piroluzit (β -MnO₂) keletkezik (Filep, 1988).

Vas- és Alumínium- oxid-hidroxidok

Bár az oxid hidroxid típusú vegyületek ezen csoportjának mennyisége a mérsékelt égövi zóna talajaiban csekélynek mondható (<50g/kg), kiemelt jelentőségük azonban vitathatatlan, mind a negatív, mint a pozitív változó töltések kialakításban (Yu, 1997).

A talajokban amorf és kristályos formában is előfordulhatnak. Leggyakrabban előforduló vegyületeik a goethit (α -FeOOH), hematit (α -Fe₂O₃), gibbsit (γ -Al(OH)₃) és böhmít (γ -AlOOH). Kristályszerkezetüket tekintve egy Fe³⁺ vagy Al³⁺ iont hat darab OH/O²⁻ ion vesz körül oktaéderes elrendezésben.

A felületi töltésviszonyok kialakulását a goethit esetében mutatom be Tadanier és Eick (2002) nyomán. Talajoldatban a rácsszéli oxigén az oldatból felvett ionok segítségével –OH és –OH₂ felületi csoportokká egészül ki. A felületi töltések kialakulása során fontos hogy a kristályrácsban a felületi oxigén hány Fe/Al ionnal kapcsolódik. Ez alapján megkülönböztetünk a kristályrácsban elfoglalt helye szerint egy- (1), két (2) és három (3) központi fémionnal koordinálódó felületi oxigént (2. ábra)



2. ábra: A goethit felületi töltésének kialakulása a pH változásával, a kristályrácsban különféle pozíciókba lévő oxigének esetében

A ZPC értékénél ($ZPC_{FeOOH, AlOOH} = \text{pH } 7-9$) kisebb pH-n Fe-OH és Al-OH csoportok H^+ ionokat képesek megkötni. A pozitív töltést hordozó vas- és alumínium oxid-hidroxidok kapcsolatba lépve a talaj agyagásványaival leárnnyékolják, csökkentik azok permanens negatív töltéseit. Zhang és Zhao bizonyították, hogy a vas-oxidok eltávolítása különböző felületi töltéssel rendelkező talajokból a pozitív töltések csökkenését illetve a negatív töltések növekedését vonta maga után (Yu, 1997; Agbenin és Olojo, 2014).

Másrésztől azonban „szennyezett” vas és alumínium oxid-hidroxidok (pl. foszfát, szilikát, szerves anionokkal kialakult specifikus kötés, megkötődés) felületén mérhető mennyiségben vannak negatív töltések. Ez abból adódik, hogy természetes állapotú talajokban az imént említett talajalkotók/anionok, negatívabbá téve a felületet, alacsonyabb érték felé tolják el a zérus töltéspontoz tartozó pH-t a tiszta rendszerhez képest (Filep, 1988).

Agbenin és Olojo (2014) kísérleteit egy szavannai Alfiszolon végezve megállapította, hogy az amorf vas-oxid-hidroxidok kation megkötnő képessége többszöröse a kristályos oxid-hidroxidokénak, továbbá eltávolításuk jobban csökkenti a talaj kation megkötnését (Cu^{2+} Zn^{2+}) mint a szerves anyag eltávolítása.

A szervesetlen és szerves talajalkotókkal kapcsolatban összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy a nedves trópusok erősen mállott talajaira a változó, a mérsékelt égövi ásványi talajokra az állandó töltésű felületek túlsúlya jellemző. A töltések felületi eloszlása a kolloid minőségétől függően különböző.

Az agyagásványok, többségében az izomorf helyettesítésből adódóan állandó töltéssel rendelkeznek, változó töltésű helyek csupán a rácsszéli részben koordinált centrális ionoknál (Si, Al, Mg) alakul ki, melyek ligandum környezetüket az oldatból felvett $-OH$ és $-OH_2$ csoportokkal egészítik ki (Filep, 1988). A humuszkolloidok, a vas- és alumínium-oxid illetve oxid-hidroxidjai rendelkeznek elsősorban változó töltésű, ionkötnésre alkalmas helyekkel (Yu, 1997). A fentiekből következően a talajok leginkább vegyes töltésű felületeknek minősülnek.

Míg a táguló rétegrácsú agyagásványoknál (vermikulit, montmorillonit) és humuszkolloidoknál a belső felület alkotja az összes felület 80-95%-át, a kaolinit, illit allofánok, hidroxidgélek, oxid-hidroxidok és oxidok esetében szinte kizárólag csak külső felülete létezik (Filep, 1988).

2.3. Megkötődést befolyásoló külső tényezők

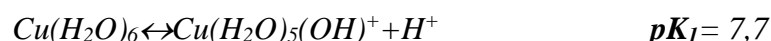
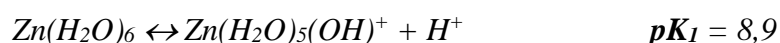
A talajban történő szorpciós jelenségek mögött számos folyamat áll. Így adszorpció/deszorpció, csapadékképződés/oldódás, illetve nem szabad elfelejtkeznünk az adott elem kémiai és biológia transzformációjáról, amely jelentősen módosítja az elem hozzáférhetőségét a talaj különböző fázisaiban. A fenti folyamatok kialakulása a szorpciós közeg (adszorbens- adszorptívum rendszer a közöttük kapcsolatot teremtő fázissal együtt) fizikai és kémiai tulajdonságai által determinált (pH; redoxi potenciál; nedvességtartalom; ionerősség; szerves anyag tartalom; agyagásványok mennyisége milyensége; különböző szorpciós folyamatokat befolyásoló ligandumok -foszfát-, szilikát-, karbonát ionok) (Everett, 1998; Selim, 2013).

2.3.1. pH

McBride (1994) a talaj pH-t tekinti a fő befolyásoló faktornak a fémkationok viselkedését illetően. A talajban uralkodó kémhatás (H^+ koncentráció) jelentősen befolyásolja a fém megjelenési formát (specieszeit) az oldat fázisban (Sposito et al. 1982), továbbá hatással van a szilárd fázis kationmegkötés szempontjából fontos aktív helyeire.

Általában a talaj pH csökkenésével nő a fém kationok koncentrációja a talajoldatban, mivel a növekvő H^+ mennyiség kompetícióba lép a kationokkal az aktív, negatív töltésű kötőhelyekért (pl. szerves anyag funkciós csoportjai). A talaj szilárd fázisában a pH-függő töltések (szerves anyag/humuszvegyületek, oxid-hidroxid típusú vegyületek, szilikátok törésfelületein kialakult - OH csoportok) a pH növekedésével deprotonálódnak, ami lehetővé teszi a kationok megkötődését ezeken a helyeken. A pH további növekedésével tovább nő a fém kationok szilárd fázisban történő megkötődése, azonban ez esetben már rosszul oldódó vegyületek/csapadékok pl. $Zn(OH)_2$ képződése van a jelenség mögött. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a szerves anyaghoz erősen kötődő fém kation oldhatósága is növekedhet a pH növekedésével is (Barrow, 1986b; Anwar et al. 2009; Yin et al. 2002; Sparks, 2003, Alloway, 2013).

A nem megkötődött, hidrolízisre hajlamos kationok (pl. Cu^{2+} , Zn^{2+}) az egyensúlyi oldatban hidrolizálnak (3. és 4. ábra). A talaj pH viszonyai között következő folyamatok játszódhatnak le.



Megállapítható továbbá, hogy a legtöbb esetben a kationok első hidrolizált formája jobban kötődik, mint maga az ion (Alloway, 2013).

2.3.2. Ionerósség

Az erős elektrolitok (a talaj-talajoldat is ide sorolható a benne lévő nagymennyiségű, vizes közegben elektrolitosan disszociálódó só miatt) számos sajátosságát a jelenlévő összes ion töltése és koncentrációja befolyásolja. Az egyes ionfajták koncentrációjából (c) és vegyértékének (z) négyzetéből alkotott szorzatok összege az ionerósség (J) vagy ionális koncentráció.

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{eq.2.}$$

Az ionerósség hatása a talaj kation megkötésére többoldalú, mivel hatással van a megkötődő kation aktivitására és a felület töltésére egyaránt. Egy negatívan töltött felületen a kation megkötés csökken az oldat ionerósségének növekedésével, mivel a nagymennyiségű indifferens kation leárnyékolja a felület negatív töltését, illetve csökkenti az adszorptívum kation aktivitását (Barrow, 1986 a, b; Weng és Huang, 2004).

Az ionerósség a felületre gyakorolt hatását tekintve pH és ásványi összetétel függő. Ezen esetben a felület PZC (Point of Zero Charge) –jének ismerete irányadó lehet. (PZC: az a pH érték, amelynél a felület nettó töltése zérus, talajoldat ionkoncentrációja nem befolyásolja a változó felületi töltés nagyságát). A felület PZC –je feletti pH tartományban, ha növekszik az oldat ioneróssége, növelve a felület negatív töltését elősegíti további kationok megkötődését a felületen. PZC alatti pH tartományban az ionerósség növelésével a felület pozitívan töltötté válik, ami csökkenti a kationok megkötődését. (Sposito, 1989, Alves és Lavorenti, 2005).

A talajok ioneróssége évszaktól, talajtulajdonságtól függően változik a 0,003-0,016 mol/dm³ tartományban (Edmeades et al. 1985), de többnyire 0,005 mol/dm³ alatti érték képvisel (Black és Campbell, 1982; Dolling és Ritchie, 1985).

2.3.3. Hőmérséklet

A magasabb hőmérséklet megnöveli azon részecskék hányadát melyek megfelelő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy a szorpciós folyamatokhoz szükséges (megkötődés/

kiszakadás a felület kötelékéből) aktiválási energia gátat legyőzzék. Ennek leírására a *Van't Hoff* által is javasolt *Arrhenius* egyenlet alkalmazható.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

eq.3.

k = sebességi állandó; A = preexponenciális tényező; E_a = aktiválási energia;
 R = egyetemes gázállandó; T = hőmérséklet

Továbbá a hőmérséklet növekedésével nő az ionok mobilitása. *Fick* első törvénye értelmében egy anyag fluxusa (diffúziója) arányos a rendszer hőmérséklet gradiensevel, ami igen fontos posztulátum, hiszen az adszorpció az esetek többségében diffúzió kontrolált folyamat. A fentiekből következik, hogy magasabb hőmérsékleten a talaj által fixált kationok mennyisége növekszik (Atkins, 1992; Alloway, 2013). Srivastava és Srivastava (1990) azt tapasztalta, hogy a Zn megkötődés Fe(III) hidroxidon PZC alatti tartományban a hőmérséklettel növekedett, míg PZC feletti tartományban csökkent. A szorpciós folyamatok hőmérsékletfüggésének további értelmezéséhez a *Van't Hoff* egyenlet is értékes információkat hordoz (eq.4.).

2.3.4. Redox potenciál

Azon kationok oldhatóságát, melyek különböző oxidációs állapotú formában fordulhatnak elő a talajban, jelentősen befolyásolhatja az uralkodó redox potenciál vagy éppen a rendszerben jelenlévő oxidáló vagy redukáló ágens. Laboratóriumi szorpciós kísérleteknél ez kevésbé lényeges, hiszen az esetek többségében irreálisan magas oldat/talaj arány van jelen. Természetes körülmények között lejátszódó folyamatok modellezésekor figyelemmel kell azonban arra lenni, hogy a talaj víztartalmától, tömörödöttségétől, mikrobiológiai aktivitásától függően más és más ionszpecieszek fordulhatnak elő, melyek más és más mobilitással, toxicitással (Cr(III) / Cr(IV)) rendelkeznek.

A redukzív körülmények a vas, mangán oxid hidroxid felületekre is jelentős hatással lehetnek, hiszen redukálódva a Fe^{2+} és Mn^{2+} oldhatóvá válik, csökkentve ezzel egyrészt a szilárd fázis felületét, másrészt pedig az oldatba kationként kompetícióba lépve a negatív kötőhelyekért, az esetlegesen toxikusabb kationok megkötődését gátolják. Erősen redukzív körülmények között ($E_h < -100$ mV), szulfid csapadékok kialakulása miatt csökken egyes kationok mobilitása (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}). A közegben uralkodó redox potenciál és pH között szoros összefüggés van, a pH pedig az előzőekben (2.3.1. fejezet) már tárgyalt hatással van a talajoldat összetételére. (Alloway, 2013)

2.3.5. Idő

A kontakt idő jelentősen befolyásolja a megkötött adszorptívum mennyiségét. Az adszorpció kinetikájával kapcsolatban számtalan eredmény található a tudományos irodalomban. Az esetek többségében megkülönböztethető egy gyorsabb, és egy lassúbb folyamat. Ennek során a kation minőségétől függően különböző hányad retardálódik gyorsan, legtöbbször reverzibilisen, míg a lassú, dinamikus egyensúllyal jellemezhető állapotot ritkán sikerül elérni. Erre magyarázat leginkább a diffúzió jelenségében rejlik, mely függvénye az ionméretnek, és a szilárd fázis összetételének (Kuo and Mikkelson, 1980; Barrow, 1986a; Bruemmer et al. 1988; McBride, 1991; Silber et al. 2012).

A másik folyamat, amely a szorpciós hiszterézis mögött áll, a kontakt idő. Chesworth et al. (2008) szerint, ha elegendő idő áll rendelkezésre a szorpció során a dinamikus egyensúly állapotának beálltához, a hiszterézis jelensége minimálisra csökkenthető.

2.4. Szorpciós technikák

A megkötődés/leemosódás vizsgálata talajon egy adott anyagra vonatkozóan, hasznos információkat nyújthat az anyag mobilitásával kapcsolatban. Képet kapunk arról, hogy az adott anyag, az alkalmazott körülmények között, hogyan oszlik meg a szilárd és a fluid fázis között.

A vizsgált anyag megoszlását két fázis között számos körülmény befolyásolja (az vizsgált adszorptívum kémiai/fizikai tulajdonsága, a talaj kémiai/fizikai/biológiai tulajdonságai, klimatikus tényezők) (OECD, 106). Eme hatások összegződésének eredményeként a vizsgált anyag egy része eltűnik a fluid fázisból, koncentrációja csökken, és valamilyen kémia formában a szilárd fázisba kerül. Ennek az összetett folyamatnak egyes részleteire fókuszálva alakultak ki különböző adszorpciós technikák.

2.4.1. Sztatikus egyensúlyi mérés (Batch technika)

Igen gyakran alkalmazott technika talajon történő megkötődés vizsgálatára. A technika során a talajt adott arányban (1:1; 1:5; 1:10 stb.), az adszorptívumra vonatkozóan különböző koncentrációjú, ismert ionerősségű és pH-jú oldatokkal hoznak egyensúlyba, rázatás segítségével. A mérést leginkább állandó hőmérsékleten végzik. Az egyensúly beállta után (általában 24 óra elteltével) a két fázis centrifugálás és szűrés után elválasztásra kerül. A megkötött adszorptívum mennyisége közvetetten és közvetlenül is meghatározható. Az első esetben a folyékony fázisból megfelelő analitikai módszerrel meghatározzák a nem megkötődött adszorptívum mennyiségét, és a kiindulási és egyensúlyi koncentráció ismeretében kiszámítható a talaj szilárd fázisában visszamaradt adszorptívum mennyisége. A közvetett módszer során, a szilárd fázison megkötött

mennyiség kerül meghatározásra, ami egy sokkal bonyolultabb, költségesebb, több időt igénylő módszer (OECD, 106).

A talaj által szilárd fázisban visszatartott adszorptívum mennyiségét (mg/kg, mmol/kg) az egyensúlyi oldatban maradt adszorptívum mennyiségének (mg/dm³, mmol/dm³) függvényében ábrázolva, megkapjuk a vizsgált anyag megoszlását a szilárd és folyékony fázis között. Erre a ponthalmazra különböző megfontolások alapján adszorpciós izotermákat illeszthetünk, melynek megfelelő illeszkedését követően, az izoterma paraméterek segítségével következtetéseket vonhatunk le a megkötődéssel kapcsolatban.

Annak ellenére, hogy a talajon történő anyagok megkötődésének vizsgálatánál a sztatikus egyensúlyi (batch) technika egy igen gyakran alkalmazott módszer, számos kutató előnyösebbnek tartja a talajoszlopon végzett kísérleteket. A megkötődési folyamatoknál a szilárd fázis pórusszerkezete befolyásolja a diffúziót, amire a batch technika nem érzékeny (Maraqa, 1998).

2.4.2. Oszlop technika

A dinamikus módszerek alkalmazása során az adszorbens tartalmazó oszlopon ismert összetételű folyadékot vezetünk keresztül. Az álló (talaj) és a mozgó fázis (ismert koncentrációjú, ionerősségű, pH-jú oldat) között az egyensúly beállása akkor következik be, amikor bemenő és kimenő oldalon a vizsgált komponens oldatbeli koncentrációja megegyezik. Kromatográfias módszerekhez hasonlóan az oldatnak a tölteten való átkényszerítéséhez valamilyen nyomáskülönbségre van szükség. Ezt a nyomáskülönbséget előidézhetjük a folyadék hidrosztatikai nyomásával (az oldatot tartalmazó edény magasba emelésével), de perisztaltikus pumpát is használhatunk erre a célra. Az oszlop technika nagy előnye a batch módszerrel szemben, hogy képes a folyamatos működésre, így nagy mennyiségű oldat vezethető át rajta egyszerre. A szakirodalomban a batch módszer egyszerűsége és reprodukálhatósága miatt jóval gyakrabban alkalmazott módszer adszorpciós kísérletek során. Az oszlopos technika viszont sokkal jobban tükrözi a terepi körülményeket (Allen et al. 1995; Selim és Sparks, 2001).

2.4.3. Keveréses áramlásos módszer (Stirred flow chamber)

A batch és az oszlopos módszer mellett a két (statikus és dinamikus) technika ötvözésével kialakult módszer keveréses-áramlásos kamrát használ a megkötődés vizsgálatára („stirred flow chamber” technika). Alkalmazása során az adszorbens tartalmazó kamrában a batch módszerhez hasonlóan folyamatos homogenizálás valósul meg mágneses keverés segítségével. A vizsgálni kívánt komponenst tartalmazó oldat mindeközben - az oszlopos technikához

hasonlóan - a nyomáskülönbség segítségével jut keresztül az adszorbenst tartalmazó kamrán. A keverékes áramlásos módszer a többivel ellentétben kevésbé időigényes, nem jellemző rá a tölteten való filmképződés, - mint az oszlopos módszer esetében - valamint az oldat koncentrációja kisebb hibaforrás, mint a batch módszernél. A vizsgálatoknál alkalmazott kamra lehet termosztálható, amely biztosíthatja az egységes hőmérsékletet a vizsgálat során (Bar-Tal et al. 1990; Fernández-Calviño et al. 2012).

2.5. Megkötődés leírására alkalmas modellek, izotermák típusai

A talajban lejátszódó anyag visszatartási folyamatok elemzésekor a legfontosabb paraméter a vizsgált anyag megoszlása a fázisok között (szilárd, folyékony, légnemű). Nem illékony anyagok esetében az adszorptívum szilárd és folyadék fázis közötti megoszlását a $Q=f(C)$ függvényekkel írják le. Eme függvények alkalmazása akkor indokolt, ha a következő két feltétel fennáll: (I) a lejátszódó számtalan folyamatnak, mely az anyag visszatartást eredményezi, el kell érnie az egyensúly állapotát, (II) egyes fizikai-kémiai paramétereket állandó értéken kell tartani. A leggyakoribb, ha a folyamat állandó hőmérsékleten játszódik le, leírása adszorpciós izotermákkal történik (Limousin et al. 2007; Cornelissen et al. 1997).

A talajon történő megkötődési folyamatok leírására alkalmas modellek csoportosítása különböző szempontok szerint ismeretes a tudományos irodalomban. Goldberg (2005) és Fontes, (2013) szerint a modelleket empirikus (tapasztalati) és kémiai modellekre oszthatjuk. A talajon vagy egyéb nem homogén anyagon történő megkötődéskor az empirikus modellek közé sorolják a legismertebb izotermákat (megoszlási hányados; Freundlich-, Langmuir-, Temkin- izoterma stb.).

Az adszorpciós izotermák fenomenológikus (mechanizmus független) megközelítései az igen szerteágazó anyag visszatartási folyamatoknak. Formailag a szorpciós vizsgálat mérhető paraméterei között teremt kapcsolatot, matematikai összefüggés segítségével. Olyan összetett rendszerekre, mint egy talaj, az adszorpciós izotermák paraméterei a feltételként szolgáló termodinamikai követelmények teljesülésekor adhatnak csak információt az adszorpció mechanizmusáról (Bulut et al. 2008). Az empirikus izotermák sok esetben nem rendelkeznek elméleti megalapozottsággal. Jelentős elhanyagolásokat végezve vezethetők csak le, így keveset mondanak a lejátszódó folyamatok mechanizmusáról, segítségükkel csak következtethetünk az anyag adott közegben, adott körülmények között jellemző mobilitásával kapcsolatban (Giles et al. 1974; Limoussin et al. 2007). Mégis ezek alkalmazása a gyakoribb, mivel használatuk egyszerűbb és legtöbbször jó illeszkedést mutatnak a kísérleti eredményekre.

Az adszorpciós izotermákon túl léteznek modellek, melyek kémiai, „molekuláris” szinten próbálják leírni a folyamatot, valamely nevesített iterionos, intermolekuláris kölcsönhatáson keresztül, figyelembe véve a termodinamikai és kinetikai megfontolásokat.

A modell kidolgozásához alkalmazott vizsgálati módszer elsősorban potenciometrikus titrálás (Goldberg, 2005). A Felületi Komplexációs Modellek a felületi töltés meghatározásához a felület és az oldatfázisban jelenlévő anyag és ionféleségek pK_a (hidrolízis/savi disszociációs állandó) értékeit használja fel. A három leggyakrabban alkalmazott modell a szilárd-folyadék határfelület feltételezett struktúrájában különbözik. Az állandó kapacitást feltételező modell Helmholtz típusú

töltéseloszláson alapul, a diffúz töltéseloszlást (Gouy-Chapman modell) feltételező modell a határfelületet töltéseloszlás szempontjából két rétegre osztja („Constant Capacitance model” és „Diffuse layer model”). Léteznek három réteget feltételező modellek is (Triple layer model, Stern VSC-VSP model).

A modell megfelelő illeszkedése esetén jó közelítéssel írhatjuk le a lejátszódó mechanizmust, illetve a függvény paramétereinek jól definiált fizikai-kémiai jelentése van. Lehetőséget nyújtanak a felületi töltés/kationmegkötő képesség különböző körülmények közötti (pH, ionerősség stb.) meghatározására, elsősorban tiszta fázisokban (Dzombak és Morel, 1990; Katz és Hayes, 1995; Hayes et al. 1991; Lund et al. 2008). Hátrányuk, hogy sok kísérletes munkát és numerikus feldolgozást igényelnek, továbbá a kapott eredmények nehezen értelmezhetők egy „természetes fázis” (talaj, üledék, környezeti minta stb.) szorpciós viselkedésével kapcsolatban (Goldberg, 2005). Meg kell azonban említenünk, hogy számos esetben alkalmazták talajokra és üledékekre is sikeresen (Ranjbar és Jalai, 2014; Calvet et al. 2006).

A megkötődést leíró modellek két alapvető, kinetikai és termodinamikai megfontoláson alapulnak, többnyire ötvözve azokat (Foo és Hameed, 2010).

A *kinetikai megfontolások* szerint a szorpciós folyamatok időtől függőek. Ez az időintervallum a néhány másodperctől akár hónapokig is eltarthat (Huang et al. 2011). Ez érthető, ha számításba vesszük a megkötődéshez vezető elemi folyamatokat, melyek az adszorptívum kation és az adszorbens anyagi minőségétől függően különböző folyamatok révén kontrolláltak. Így: (I) az adszorptívum ion diffúziója a vizes fázisban illetve a talaj-oldat határfelületen, (II) az adszorptívum diffúziója a szilárd fázis pórusaiba, illetve a belső felület pórusrendszerében.

Egy olyan heterogén rendszerre, mint a talaj az egyes kinetikai modellek nehezen alkalmazhatóak, hiszen a talajban található különböző felületeken történő anyagvisszatartási folyamatok igen sokrétűek, mind az időintervallumot min az intenzitást illetően. A könnyedén megközelíthető kötőhelyeken gyorsan, míg a szilárd fázis belső felületén, - pl. agyagásványok kristálysíkjai közötti tér aktív helyein - hosszabb időt vesz igénybe a megkötődési egyensúly kialakulása (Selim, 2013; Barrow et al. 1989).

A kinetikai megközelítésén keresztül értelmezhető és magyarázható a szorpciós folyamatoknál tapasztalható **hiszterézis** jelensége. Ennek során a szorpciót és a szukcesszív deszorpciót leíró egyensúlyi oldat/megkötött mennyiség adatpárok, illetve azokra illesztett modellek lefutása között különbség áll elő. Ilyen esetben a megkötődés részben vagy teljesen irreverzibilis, illetve a megkötődés során a szilárd fázis felületén vagy annak pórusaiban az adszorptívum metastabil állapottal jellemezhető (Wu et al. 1999; Chesworth, 2008; Vega et al. 2009; Selim 2011).

Valójában ez a megközelítés sok esetben megnehezíti a szorpciós vizsgálatok értékelését, mivel minden esetben felvetődik a kérdés, hogy számolhatunk – e a dinamikus egyensúlyi állapot beálltával. Ennek alapján a tudományos irodalom megkülönböztet egyensúlyi hiszterézist és pszeudo hiszterézist (Selim és Iskandar, 1999; Selim és Sparks, 2001; Selim, 2013,)

A *termodinamikai megfontolások* abból indulnak ki, hogy a spontán változások szabadentalpia csökkenéssel járnak ($\Delta G < 0$). A felület és az adszorptívum között kialakult kötés erősségétől függően ($\Delta H_{\text{fizisorpció}} \approx -20$ kJ/mol; ($\Delta H_{\text{kemisorpció}} \approx -200$ kJ/mol) a megkötődés során az adszorptívum translációs szabadsági fokai lecsökkennek (entrópia csökkenést $\Delta S < 0$), ezért hogy a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ negatív legyen, ΔH -nak is negatívnak kell lenni, vagy legalább is kevésbé endotermnek ($\Delta H < T\Delta S$).

A van't Hoff egyenlet (eq. 4.) - mely összefüggést teremt egy folyamat egyensúlyi állandója (k) és a hőmérséklet (T) között - alapján következtethetünk a folyamat során bekövetkező entalpia (ΔH) és entrópia (ΔS) változásra, ha a szorpciós kísérletet különböző hőmérsékleten hajtjuk végre.

$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{eq. 4.}$$

A megkötődéssel járó folyamatok többnyire exotermnek adódnak. Kivételek előfordulhatnak, ha az adszorbeált anyag disszociál és nagy translációs mobilitásra tesz szert (pl. H_2 megkötődése üveg felületen endoterm, a folyamat entrópia változása kellően nagy ahhoz, hogy kompenzálja a kis pozitív entalpiát). Az adszorpciót kísérő entalpiaváltozás attól is függ, hogy mekkora a felület borítottsága. Ha az adszorbeált részecskék taszítják egymást, az adszorpció kevésbé exoterm amint a borítottság növekszik. A kisenergiájú elektron diffrakciós mérések azt mutatják, hogy a részecskék mindaddig rendezetlenül helyezkednek el a felületen, amíg a felület borítottságának növekedése rendeződésre nem kényszeríti őket. Ha az adszorbeált részecskék vonzzák egymást, akkor szigetszerű képződményekké állnak össze, és a növekedés a klaszterek határán következik be (Erdey-Grúz, 1969; Atkins, 1992).

2.5.1. Talajban lejátszódó megkötődési folyamatokra leggyakrabban alkalmazott izotermák

Az adszorpciós izotermák általában többféle alakot vehetnek fel, amelyekből az IUPAC osztályozása szerint hatféle létezik. Ezek nagy része főleg gázokkal végzett adszorpciós

kísérletek során alkalmazhatóak. A talajok szorpciós viselkedését leíró izotermák leginkább az S, L, H és C típusba sorolhatók (Giles et al. 1974).

A „C” típus izoterma (constant partition) vagy megoszlási hányados (K_d) esetén a görbe egy origóból induló egyenes. Ez esetben az oldatban maradt és a szilárd fázisban kötött adszorbens mennyiségének aránya állandó, vagy az egyenes meredeksége független az oldat koncentrációjától a lehetséges maximális megkötődés eléréséig.

Az „L” és a „H” típus esetén a szilárd fázisnak nagyobb az affinitása az oldott anyaghoz, mint az oldószerhez. Az „L” típus esetén a koncentráció növekedésével a görbe meredeksége csökken, mivel elfogynak a megkötésre képes aktív helyek. A „H” típus az „L” típus speciális esete, attól abban különbözik, hogy nagy kezdeti meredekséggel jellemezhető. Ez köszönhető annak, hogy kis koncentrációknál nagyon erős az adszorbens-adszorbívum kölcsönhatás, vagyis a híg oldatból minden adszorbívum részecske adszorbeálódik. A kötőhelyek telítődését követően az izotermán egy vízszintes plató jelentkezik.

Az „S” típus esetén a görbe szigmoid alakú, inflexiós ponttal rendelkezik. A szilárd fázis nagyobb affinitását mutatja az oldószer molekulákhoz. Egy kezdeti lassú, majd - az adszorbívum koncentrációjának növekedésével – egy intenzív emelkedés után a meredekség újra csökken, és az izoterma a telítődési értékhez konvergál, ami az aktív helyek telítődését jelzi. A már adszorbeált molekula segíti a továbbiak adszorpcióját (kooperatív adszorpció). Az adszorbens és az oldott molekula között kisebb mértékű a kölcsönhatás, mint az adszorbívum molekulák között (Sposito, 1984; Than, 2011).

Az adszorpciós izotermák fontos eszközei a megkötődés leírásának, többnyire az empirikus modellek közé tartoznak. Segítségükkel összefüggés állítható fel egy vizsgált anyag megoszlását illetően a szilárd és egy fluid fázis között (Foo és Hameed, 2010). Ezek a matematikai összefüggéseket előszeretettel alkalmazzák a modellezésben (akár tápelem terjedésről akár szennyezőanyag terjedésről legyen szó), továbbá elméleti alapját képezi a kromatográfiai módszereknek is.

2.5.1.1. Megoszlási hányados (K_d) / Henry típusú izoterma

A legegyszerűbb és transzport modellezéseknél igen gyakran alkalmazott izoterma, mely lineáris kapcsolatot teremt a szilárd fázisban megkötődött (q) illetve az oldatban maradt (c) adszorbívum mennyisége között (eq.5.). Mivel lineáris összefüggést feltételez, ezért csak igen kis koncentráció tartományban használható biztonságosan (Goldberg, 2005). Ha feltételezzük, hogy az adszorbeált anyag mennyisége és a pórusfolyadék egyensúlyi koncentrációja egyenesen arányos egymással, azaz a megkötődés lineáris (Henry féle szorpciós izoterma), akkor a K_d megoszlási hányados (amennyiben a $T=$ állandó) állandónak tekinthető.

$$K_d = \frac{q}{c}$$

eq. 5.

K_d = megoszlási hányados (dm³/kg)

q = szilárd fázisban kötött adszorptívum mennyisége (mg/kg; mmol/kg)

c = oldat fázisban maradt adszorptívum mennyisége (mg/dm³; mmol/dm³)

A gyakorlatban előforduló esetekben (pl. ha az oldott anyag koncentrációja nagy) ez a feltétel nem teljesül, hiszen K_d értéke élesen változik a külső körülmények változásával (pH, adszorbens koncentrációja, oldat fázis ionösszetétele stb). Ezekben az esetekben a megkötött anyag mennyiségét nem-lineáris adszorpciós izoterma segítségével jellemezhetjük (Bethke, 2011; Kovács, 2004; Charalambos és Wooyong, 2001).

Ez a modell nem számol a kötőhelyek véges számával, a potenciális adszorptívumok kompetíciójával, a két fázis határán lejátszódó hidrolízissel, illetve a felület és a töltéssel rendelkező részecskék elektrosztatikus kölcsönhatásával sem. (Bethke, 2011). Így sokak által elismert, hogy talajokban, ionok megkötődését vizsgáló folyamatok leírására korlátozottan alkalmazható. Stumm és Morgan (1996) szerint nem ionos anyagok hidrofób felületen történő megkötődésének leírására jól használható.

A megoszlási hányados alkalmazását illetően számos példa található a tudományos irodalomban: Covelo et al. (2004) átlagolta egy adszorpciós sorra kapott összes megoszlási hányadost, illetve többelemes megkötődésnél átlagolta egy adott koncentrációnál az összes elemre kapott megoszlási hányadosokat. A kapott érték alapján hasonlította össze különböző talajok Zn megkötését.

2.5.1.2 *Freundlich / van Bemmelen-Freundlich- izoterma (1888-1906)*

Az egyik legkorábban született adszorpciós izoterma, szintén empirikus modell (eq. 6.). Nem ideális és reverzibilis adszorpció leírására is alkalmas, használható többretegű adszorpció esetében, nem feltételez homogén energia eloszlású kötőhelyeket. Az adszorptívum az adszorbens felületén lévő különböző helyekhez kötődhet, az erősebben kötő helyek telítődnek először majd sorra következnek a többi kötőhely, miközben a megkötődés energiája exponenciálisan csökken.

Egyes kutatók jól alkalmazhatónak tartják heterogén felületek esetén. Kis koncentrációknál jól közelíti a szorpciós folyamatokat, vagyis jelentős a megkötődés. Az adszorptívum koncentrációjának növekedésével azonban a növekedés mértéke egyre kisebb lesz (Sposito, 1980; Ho et al. 2001; Foo and Hamed, 2010; Than, 2011; Abat et al. 2012).

$$q = K_F \cdot c^{\frac{1}{b_F}}$$

q = megkötött adszorptívum mennyisége (mg/kg) eq. 6.
 K_F = Freundlich- konstans (dm³/kg)
 $1/b_F$ = Freundlich- exponens
 c = adszorptívum egyensúlyi koncentrációja (mg/dm³)

Paramétereikhez a tudományos irodalomban rendelt jelentések a következők: A kitevőben szereplő $1/b$ értéke nem lineáris megkötődést feltételez a koncentráció növekedésével. Nagysága attól függ, hogy az adszorbensnek milyen erős a kation visszatartása és a kialakult komplex stabilitása. Ha $1/b = 1$, az anyag megoszlása a két fázis között független a koncentrációtól, a modell megegyezik egy egyszerű megoszlással. Ha $0 < 1/b < 1$ következtetés vonható le a megkötődés intenzitásáról és a felület heterogenitásáról. Értéke minél kisebb, mint 1, annál nagyobb a valószínűsége a kémiai megkötődésnek, minél heterogénebb a felület annál inkább tart értéke a 0-hoz. Ha $1/b > 1$, akkor kooperatív megkötődést feltételezhetünk. (Buchter, 1989; Anwar et al. 2009; Foo és Hameed, 2010; Haghseresht és Lu, 2010; Than, 2011). Értéke leggyakrabban 0,2 és 0,7 közé esik (Buchter et al. 1989; Welp and Brummer, 1999; Diatta et al. 2003; Singh et al. 2006; Abat et al. 2012).

A talaj minél erősebben köti meg az adott elemet K_F (Freundlich- koefficiens) értéke annál nagyobb. (Cu 760 l/kg; Zn 110 l/kg- trópusi tőzeg) (Abat et al. 2012). Az erősen kötődő átmeneti fémek szorpciója (Cu, Hg, Pb) nagy K_F értékkel jellemezhető (Than, 2011).

Manapság sokat bírált izoterma, nem lévén termodinamikai megalapozottsága, illetve kis koncentrációknál nem követi a Henry törvényt. Az izoterma lefutása nem tükrözi a felület telítődését, paramétereik nehezen értelmezhetők, szorpciós folyamatok összehasonlításánál csupán tendenciák kimutatására alkalmas (Elrashidi és O'Connor, 1982; Ho et al. 2001; Foo and Hamed, 2010; Than, 2011).

A Freundlich izoterma levezethető Cu^{2+} megkötésre egy káliummal telített felületen ioncsere folyamatot feltételezve Tolner et al. nyomán (1995):



$$q = K \sqrt[3]{c} = K \cdot c^{1/3} \quad \text{eq. 8.}$$

William Henry levezette a Gibbs-féle izoterma egyenletéből kiindulva, amiből kiderült, hogy K_F az adott koncentrációnak megfelelő adszorpciós kapacitás, $1/n$ pedig a folyamat szabadentalpia-

változásával áll kapcsolatban. Így az $1/n$ kitevőt szokás adszorpciós intenzitásnak is nevezni (Weber és DiGiano, 1996).

Gyakran használják linearizált formáját, melyről megállapítható, hogy jobb illeszkedést mutat a kísérleti pontokra, mint a Langmuir-izoterma linearizált formája (Kónya és Nagy, 2009).

$$\log q = \log k_F + (1/b) \log C \quad \text{eq. 9.}$$

2.5.1.3. Langmuir-izoterma (1916):

Kétparaméteres modell. Eredetileg gázok üres felületen történő megkötődésére vezette le Langmuir (Langmuir, 1918). Szigorú peremfeltételekkel rendelkezik. Homogén felületet feltételez. Minden molekula ugyanakkora entalpiával és aktiválási energiával rendelkezik (minden helynek ugyanakkora az affinitása az adszorbenshez), nincs oldalirányú elmozdulás a felületen, nincs interakció a megkötött adszorbensek között, egy molekula egy helyen, egy helyen egy molekula helyezkedik el (Goldberg, 2005; Foo and Hameed, 2010).

A Langmuir izoterma alapját a felületen lévő kötőhelyekre (Θ) történő megkötődés és az egyensúly beállta után arról deszorbeálódó részecskék dinamikus egyensúlya adja:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a C(1 - \Theta) - k_d \Theta^2 \quad \text{eq. 10.}$$

Az esetek többségében mind a felület mind a szabad ionok aktivitásával kellene számolni, azonban leginkább a koncentrációkat használják, ami torzíthatja az eredményt. Felület aktivitása számítható Gaines-Thomas konvenció alapján (Bethke, 2011):

$$\beta_{\text{Felület-M}} = \frac{meq_{\text{Felület-M}} / 100g}{CEC} \quad \text{eq. 11.}$$

A Langmuir-izoterma (eq. 12) grafikusán egy telítési görbeként jelenik meg, melynek a telítési értéke az egyensúlyi telítési pont. Itt már további adszorptívum megkötődésével nem számolunk (Foo és Hameed, 2010), csupán dinamikus egyensúllyal a felület és a fluid fázis között.

$$q = \frac{A_L \cdot k_L \cdot c}{1 + k_L \cdot c} \quad \text{eq. 12.}$$

q = megkötött mennyiség (mg/kg, mmol/kg)
 A_L = maximálisan megköthető mennyiség (mg/kg, mmol/kg)
 k_L = egyensúlyi állandó (dm³/kg)
 c = egyensúlyi koncentráció (mg/dm³, mmol/dm³)

A modell igen elterjedt a tudományos irodalomban, ahol gyakran használják paramétereit a mögöttük lévő fizikai tartalommal együtt a megkötődés jellemzésére. Jó illeszkedése ellenére a paraméterek értelmezésével óvatosan kell bánnunk, különösképpen oldott molekulák esetében, lévén hogy sokszor nem gömbszerűek (mint a gázmolekulák), fajlagos felületük nehezen becsülhető, illetve az adszorbeált molekulák helyigénye nagymértékben függ a felületi kötőhelyek kémiai tulajdonságaitól, a molekulák orientációjától, az oldószerrel stb. Továbbá fontos szem előtt tartanunk, hogy az oldott anyag és az oldószer molekulái versengenek a kötőhelyekért (László, 2011).

Kis koncentrációknál lineáris izotermává alakul, mely követi a Henry törvényt. Nagy koncentrációknál jó egyezést mutat sok esetben a kísérleti eredményekkel, és az A_L értéke egy maximális adszorpciós kapacitásra (egyretegű borítottság) enged következtetni (Ho et al. 2002; Alloway, 2013). K_L értéke összefüggésbe hozható a szorpciós folyamat szabadentalpia változásával (Than, 2011).

Itt azonban hangsúlyoznunk kell, hogy K_L értéke a folyamat szabadentalpia változásával van leginkább kapcsolatban, így nem vonhatunk le következtetést csupán a felülettel kapcsolatban. Számos tanulmány azonban alkalmazza az egyensúlyi állandó értékét a felület termodinamikai szempontú jellemzésére.

A Langmuir-izoterma üres felületen történő megkötődésre lett kidolgozva, olyan esetben, amikor az adszorptívum egyedül van jelen, nem számíthatunk két vagy több adszorptívum kompetíciójára. Azonban talajban ez teljesen irreális feltételezés, hiszen még a talajban jelenlévő számos kation jelenlétével nem is számolunk, a vizes oldatban jelenlévő oxonium-ionokat (H^+/H_3O^+) mindenképpen számításba kell vennünk az anionos töltések semlegesítésekor.

Ebben az esetben tehát, az üres felület és a két egymással kompetícióban lévő kation (M_1^+ és M_2^+) /adszorptívum jelenlétére a Langmuir-izoterma a következő alakban áll elő (Kónya és Nagy, 2009):

$$\frac{c_1}{q_1} = \frac{1}{A_{\max}} \left(c_1 + K_1 + \frac{K_1}{K_2} c_2 \right) \quad \text{eq. 13.}$$

K_1 és K_2 a két kompetáló kation szorpcióját jellemző egyensúlyi állandók, A_{\max} a két ionféleségre vonatkozó adszorpciós kapacitás. Ha ezt az összefüggést (eq. 13.) a homogén felületen történő egyrészesecskés adszorpciót leíró Langmuir-izoterma (eq. 12.) alakjára hozzuk:

$$q_1 = \frac{A_{\max} \cdot K_1 \cdot c_1}{1 + K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2} \quad \text{eq. 14.}$$

Látható, hogy üres felület és kompetíció esetén a másik adszorptívumnak is jelentős „szerep” tulajdonítható az egyensúlyi koncentrációk kialakításában (Kónya és Nagy, 2013). Ez a hatás a jelenlévő második ion koncentrációjával (c_2) együtt növekszik.

Ha a továbbiakban figyelembe vesszük azt is, hogy a talaj kationmegkötés szempontjából aktív helyein nem egyszerű adszorpció, nem kompetíció hanem ioncsere játszódik le, a következő levezetés írható le (Czinkota, 2016) nyomán:



A folyamatra felírva az egyensúlyi állandó értékét:

$$K = \frac{[F - Zn] \cdot [Ca^{2+}]}{[F - Ca^{2+}] \cdot [Zn^{2+}]} \quad \text{eq. 16.}$$

Ha az oldat Ca^{2+} koncentrációja kellően nagy (min. 2 nagyságrend), akkor értékét beolvasztva az egyensúlyi állandó értékébe:

$$K' = \frac{[K]}{[Ca^{2+}]} = \frac{[F - Zn]}{[F - Ca^{2+}] \cdot [Zn^{2+}]} \quad \text{eq. 17.}$$

Feltételezve, hogy $A_{\max} = [F - Zn] + [F - Ca]$, így $[F - Ca] = A_{\max} - [F - Zn]$, továbbá $q = [F - Zn]$ és $c = [Zn^{2+}]$, akkor a következő átalakításokkal a Langmuir-izoterma eredeti (eq.1) formájához jutottunk:

$$k_L = K' = \frac{[K]}{[Ca^{2+}]} = \frac{[F - Zn]}{[F - Ca^{2+}] \cdot [Zn^{2+}]} = \frac{q}{(A_{\max} - q) \cdot c} \quad \text{eq. 18.}$$

Az ioncsere folyamatokra levezetett összefüggés Kónya és Nagy (2009) nyomán:

$$\frac{c_1}{q_1} = \frac{1}{A_{\max}} \left(c_1 + \frac{K_1}{K_2} c_2 \right) \quad \text{eq. 19.}$$

Ezt az előzőekhez hasonlóan, homogén felületen történő egyrészeszkés adszorpciót leíró Langmuir-izoterma (eq 1.) alakjára hozva:

$$q_1 = \frac{A_{\max} \cdot k_1 \cdot c_1}{c_1 \cdot k_1 + c_2 \cdot k_2} \quad \text{eq. 20.}$$

Több, egymással kompetícióban álló elem szorpciójakor (pl. 5 elemes szimultán megkötődésre alkalmazható formája (Xue et al. 2009):

$$q_i = \frac{A_{\max} \cdot k_i \cdot c_i}{1 + \sum_{j=1}^n k_j \cdot c_j} \quad \text{eq. 21.}$$

Természetesen a feltételek mindkét esetben igen messze vannak azoktól a körülményektől, amik a talajban valós körülmények között jelen vannak. Ott egy adott kation megkötése mögött a háttérben többionos, állandóan változó ioncsere folyamatok állnak.

Ennek ellenére a tudományos irodalomban számtalan esetben található, Langmuir-izotermából levezett paraméter, melyeknek segítségével következtetést vonnak le többnyire a felület tulajdonságaival kapcsolatban.

A nem lineáris Langmuir-izoterma függvény ismeretében megadható adott egyensúlyi koncentrációhoz tartozó pufferkapacitás, amely az izoterma adott koncentrációértéknél vet differenciahányadosa (Kovács, 2004).

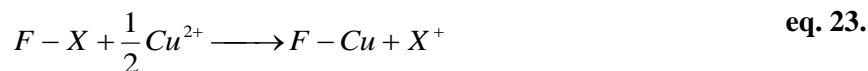
2.5.1.4. Sips- vagy Langmuir-Freundlich- izoterma (1948)

Ez az izoterma magában hordozza egyidejűleg a Langmuir- és a Freundlich-izoterma sajátosságait. Sips (1948) heterogén felületen történő megkötődés leírására dolgozta ki. Háromparaméteres empirikus izoterma. Kis koncentrációknál $(k \cdot c)^n \ll 1$ - Freundlich-izotermaként viselkedik és nem követi a Henry törvényt, nagy koncentrációknál Langmuir-izotermaként egyrétegű adszorpció karakterisztikáját mutatja. Az izoterma paramétereit nagyban befolyásolják a külső körülmények (pH, adszorptívum koncentrációja, hőmérséklet). (Ho et al. 2001; Foo and Hamed, 2010).

$$q = \frac{A_s \cdot (k_s \cdot c)^n}{1 + (k_s \cdot c)^n} \quad \text{eq. 22.}$$

q = megkötött mennyiség (mg/kg, mmol/kg)
 A_s = maximálisan megköthető mennyiség (mg/kg, mmol/kg)
 k_s = egyensúlyi állandó (dm^3/kg)
 c = egyensúlyi koncentráció (mg/dm^3 , mmol/dm^3)
 n = konstans ($1/b_s$)

Talajon történő egyszerűsített folyamatra történő levezetése Czinkota et al. (2017) nyomán:



$$k = \frac{[F - Cu] \cdot [X^+]}{\sqrt{[Cu^{2+}]} \cdot [F - X]} \quad \text{eq. 24.}$$

Feltételezve, hogy $A_{\max} = [F-X] + [F-Cu]$, így $[F-X] = A_{\max} - [F-Cu]$, továbbá $[F-Cu] = q$

$$q = \frac{A_{\max} \cdot k \cdot \sqrt{c}}{[X^+] + k\sqrt{c}} \quad \text{eq. 25.}$$

Ha a felületről disszociált ionok koncentrációja $[X^+] = 1$, akkor előáll a Sips- izoterma alakja (eq. 22.).

2.6. Esszenciális mikroelemek (Cu, Zn, Co) és toxikus elemek (Cd, Pb) ionjai a talajban

A „nehézfémek” megnevezést leggyakrabban azokra a fémekre alkalmazzák, amelyek sűrűsége meghaladja az 5g/cm³-t, rendszámuk pedig 20-nál nagyobb. Meg kell jegyeznünk ugyanakkor, hogy a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) által javasolt kémiai nevezéktan nem tartalmazza a nehézfémek kifejezést. Elővigyázatossággal kell lennünk, ugyanis napjainkban a „nehézfémek” fogalma összekapcsolódott a toxikus fémek heterogén anyagcsoportjába tartozó elemek gyűjtőnevével, annak ellenére, hogy nem minden kémiai értelemben vett nehézfém toxikus. A fémek adott élő szervezetben betöltött szerepét figyelembe véve nem egyenértékű a nehézfém és toxikus elem fogalma, például növények számára esszenciális nyomelemek közül a Fe, Mn, Zn, Cu és Mo fémekre nehézfémekként hivatkozunk, amelyek nem toxikusak, csak adott koncentráció felett (Friedland, 1989).

Az élet kifejlődése idején a talajoldatban levő „nehézfém” ionok alacsony koncentrációban voltak jelen, ezért a toxikus szint sok esetben kevéssel jelent nagyobb mennyiséget a természetes szintnél. A talajok nehézfém tartalma két forrásból ered. Egyrészt természetes nehézfém tartalomtól, másrészt az emberi tevékenység eredményeként bekövetkező talajszennyezésből.

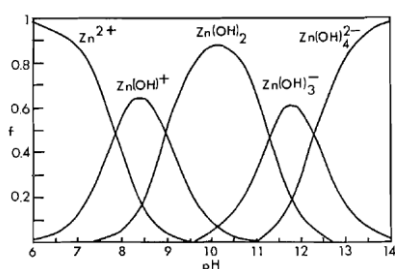
2.6.1. Zn

A cink minden élőlény számára esszenciális mikroelem. Az állati és emberi szervezetben számos folyamat során nélkülözhetetlen, így pl. elengedhetetlen az ingerület átvitelben, a DNS stabilizálásnál, illetve mint enzim kofaktor. Az emberi szervezet Zn tartalma 2-3 g, a napi

szükséges bevitel egy felnőtt ember számára 12-15 mg, a maximális megengedhető Zn mennyisége ivóvízben 3 mg/dm³ (WHO 1993; Simon, 2014).

A talajok Zn tartalmának természetes forrása az anyakőzet, melynek mállása során mobilizálódik. A bázikus és a savanyú vulkáni kőzetek átlag cink tartalma 100 illetve 52 mg/kg. A talajok természetes háttér koncentrációja 10-100 mg/kg Zn. FAO tanulmány alapján világviszonylatban kijelenthető, hogy a művelés alatt álló területek több mint 30%-a Zn hiányos, ami együtt jár a természetett növények, ezáltal a lakosság 1/3 részének Zn hiányos táplálkozásával. Antropogén források lehetnek ipari szennyezések, illetve a mezőgazdaságban alkalmazott adalékanyagok - szerves trágyák (~500 mg/kg), műtrágyák (500 -1000 mg/kg, triplefoszfát: 150-600 mg/kg Zn), komposztált szerves hulladékok (500 -1000 mg/kg), szennyvíziszap komposzt (max. 200 mg/kg), növényvédőszeres (23-26% - cineb) - melyek sokszor jelentős mennyiségben tartalmazzak cinket. Európában évente 43 g/ha mennyiségben gazdagodik a talaj cinkben a foszfát műtrágyáknak köszönhetően. (Alloway, 1990; Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Alloway, 2013; Simon, 2014)

A talajban többnyire +2 oxidációs állapotban fordul elő. Mobilis formái a talajoldatban kationként Zn²⁺, Zn(OH)⁺, ZnHCO₃⁺, ZnCl⁺ illetve anionos formában Zn(OH)₃⁻, ZnO₂²⁻, ZnCl₃⁻ továbbá szerves komplexben fordul elő. Savas pH tartományban a cink igen mobilis (3. ábra), ennek ~88%-a szerves Zn-komplex, ~8%-a Zn²⁺. pH>9 tartományban a rosszul oldódó Zn(OH)₂ forma válik uralkodóvá (Alloway, 2013; Simon, 2014).



3. ábra: A Zn(II)-hidroxo komplexeinek moltiploszlása a pH függvényében 25°C-on (Reichle et al. 1975)

Bár a cink a talajban az egyik legmobilisabb átmenetifém, a szerves anyag az agyagfrakció, a vas-, alumínium-, mangán- oxid- hidroxidok, karbonátok és foszfátok képesek megkötni, ezáltal a talajban lévő mennyiség egy részét immobilizálni. Meg kell azonban jegyezni, hogy a talaj koncentrációja és a cink oldható, felvehető frakciója között lineáris kapcsolat mutatható ki. (Simon, 2014; Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013).

A talajoldat cink koncentrációja oldódás- kicsapódás, talajalkotók általi megkötődés összetett folyamaton keresztül alakul ki. Az egyes talajalkotók különbözőképpen képesek a Zn

visszatartására a talaj szilárd fázisában, mely folyamatok erősen pH függőek. Specifikus kötással belső szférás komplexet kialakítva kötődik, általában a szerves anyagokhoz illetve a Fe-, Al-, Mn-oxid-hidroxidokhoz, míg külsőszférás komplexet alakítva képes kötést létrehozni az agyagásványokkal (Loganathan, 1977; Elrashidi and O'Connor, 1982; Bar-Tal et al. 1988; Filep, 1995; Dang et al. 1996; Alloway, 2013). Megkötődésével kapcsolatosan Covelo és mtsi (2007) nem találtak korrelációt a talaj paramétereivel.

A Zn megkötődés Buekers et al. (2008) kísérletei alapján egy gyors reverzibilis és egy lassú diffúzió alapuló, pH-tól erősen függő folyamatra osztható, melynek során csökken a kis energiával kötött könnyen eltávolítható Zn mennyisége. Silber et al. (2012) Perliten vizsgálta Zn megkötődését. Azt tapasztalta, hogy a rázatási idő első három órájában a maximálisan megköthető mennyiség 60-80% megkötődött a szilárd fázisban, azonban dinamikus egyensúly még 168 óra eltelte után sem állt be a két fázis között.

2.6.2. Cu

A réz a növényi állati és humán anyagcserében esszenciális mikroelemként van jelen (elengedhetetlen a fotoszintézisben, a légzésben, a szén és nitrogén anyagcserében illetve számos enzim kofaktoraként). Egy felnőtt emberi szervezet 1,4-2,1 mg/kg rézet tartalmaz, a napi ajánlott bevitel 1-2 mg.

A talajok természetes réz tartalma a kőzetek mállásának köszönhető. A kőzetek átlagos Cu tartalma 60 mg/kg, a talajok háttér koncentrációja 2-50 mg/kg, egyes esetekben elérheti a 100 mg/kg értéket. Az agyagos és vályogtalajokat, illetve a magasabb szervesanyag tartalommal jellemezhető talajokat magasabb réztartalom jellemzi. Európai viszonylatban a termőföldek 19%-a Cu hiányos. A talajok réz tartalma növekedhet növényvédőszer, szennyvíziszapok (100-1000 mg/kg) illetve ásványi és szerves trágyáknak köszönhetően. Magyarországi viszonylatban talajjavításra alkalmazott szennyvíziszap és szennyvíz iszap komposzt réz tartalma nem haladhatja meg a 75 mg/kg értéket. Ez az érték ásványi és szerves trágyák/műtrágyák esetében 100 mg/kg. A mezőgazdasági gyakorlatnak köszönhetően hektáronként 2-4 kg Cu-el gazdagodnak talajaink évente (Simon, 2014; Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013).

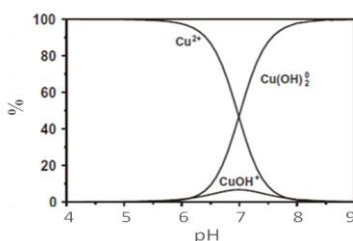
A réz vegyületeiben +1, +2 és +3 oxidációs állapota létezik. A +1 állapot instabil, vizes közegben Cu^{2+} -ionná illetve elemi $\text{Cu}^0(\text{s})$ -á alakul. Oldatfázisban többnyire hidratált Cu^{2+} -ion formában van jelen, képes mind szervetlen mind szerves talajalkotókkal kötés kialakítására. A megkötődésre vonatkozó sorrend: Mn oxidok > szerves anyag > Fe-oxidok > agyagásványok. A réznek nagy affinitása van a vermikulithez (Alloway, 1990), kaolinithoz (Covelo et al. 2007), bár

a talajban való megkötődés elsősorban a szerves anyag jelenlétének tulajdonítható (98%) (Stevenson, 1994). A szerves anyag $-NH_2$, $-SH$ és $-OH$ csoportjaival is képes komplex kötés kialakítására. Az oldott szerves anyag (DOM) különösen nagy affinitással képes oldatban tartani.

A pH hatása a megkötődésre általában kisebb, mint a Cd, Pb és Zn esetében, mivel a pH növekedésével növekszik ugyan a szerves anyag Cu megkötése, azonban ezzel párhuzamosan növekszik az oldott szerves anyag által megkötött hányad is. A fenti két hatása eredőjeként csak kis változás tapasztalható a Cu oldat fázisú koncentrációját illetően.

pH 7-8 körülmények között amorf $Cu(OH)_2$ formájában kiválik az oldatból. Karbonát jelenlétében illetve redukzív körülmények között $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ és CuS formájában kis oldhatóságú vegyületei vannak jelen (4. ábra).

A réz azon kationok közé tartozik melynek megkötődése/retardációja idővel egyre intenzívebb. Képes bediffundálni a mikropórusokba, illetve így beékelődni mind a szerves mind a szervetlen talajalkotók struktúrájába. 24 órás oldat-talaj kontakt idő után az összes Cu^{2+} tartalom 2-35 % -a bizonyult csak labilis, könnyen eltávolítható hányadnak (Alloway, 2013; Simon, 2014).



4. ábra: A Cu(II) –hidroxo komplexeinek molrtört eloszlása a pH függvényében, 25°C-on ($10^{-5}M$ oldatkonzentrációnál, $10^{-2}M$ NaClO₄ háttér elektrolit jelenlétében). (Essington 2005)

2.6.3. Cd

A talajok természetes Cd koncentrációja 0,1-1mg/kg, efelett jelentős forrás lehet a foszfor műtrágyázás (231 t/év EU), illetve atmoszférából történő kiülepedés (124 t/év). Az EU-ban használatos foszfor műtrágyák jelentős része több mint 60mg/kg P_2O_5 mennyiségben tartalmaznak Cd-ot (Alloway, 2013). Magyarországon a foszfor műtrágyák megengedett Cd tartalma 20 mg/ P_2O_5 kg (36/2006 FVM rendelet).

A Cd nem esszenciális mikroelem, pozitív fiziológiás hatása nem ismert. Növényeknél 5-10 $\mu g/g$ mennyisége már toxikus hatással bír, gátolja a fotoszintézist, a légzést, illetve az esszenciális mikroelemek felvételét (Cd-Zn antagonizmus). (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011; Simon, 2014). Humán toxicitás szempontjából karcinogén, és különösen káros hatása van a vesére, vázrendszerre és a légző rendszerre (Simon, 2014).

Mobilitását és felvehetőségét a talajban történő megkötődése és a talajoldatban előforduló kémiai formái, azok reaktivitása határozza meg.

A talajban többnyire +2 oxidációs állapotban fordul elő. $4d^{10}$ elektronkonfigurációja miatt nem sorolható hivatalosan az átmeneti fémek közé. A talaj szilárd fázisában viszonylag gyengén kötődik. Megkötődésében pH6,5 alatt a szerves anyag pH6,5 fölött a Fe-oxidok játsszák a fő szerepet. Komplexképzés során mobilizálódik, legjelentősebbek az oldott szerves anyaggal (DOM) illetve Cl^- -al kialakított különböző komplexei (ld. később). Talajon történő megkötődése során a dinamikus egyensúly közel egy óra elteltével beáll. Retardációja a szilárd fázisban meglehetősen reverzibilis, több mint két éves érlelés után pH<6,5 körülmények között a megkötött Cd több mint 80%-a könnyen eltávolítható (Alloway, 2013).

A Cd kémiai viselkedése vizes közegben egyszerűen jellemezhető, összehasonlítva egyéb átmenetifémekével. Ez köszönhető annak, hogy redox állapotában nem következik be változás, illetve kis affinitással rendelkezik szerves anyaggal történő kovalens kötés kialakítására. Leginkább oxofil és szulfofil karakterrel rendelkezik, koordinációs reakciókban gyenge Lewis savként viselkedik, előnyben részesíti a S és N donoratomokat. Szervetlen komplexei elsősorba kloridok és hidroxidok ($CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$), a szabad kationok (Cd^{2+}) csak kis mennyiségben fordulnak elő. Reduktív körülmények között $Cd(SH)^-$, $Cd(SH)_4^{2-}$, $Cd(SH)^-$ formában válhat igen mobilissá. A Cd megkötődése a talaj-talajoldat határfelületen kisebb mértékű, mint a réz illetve a cink (Mislin és Ravera, 1986).

2.6.4. Co

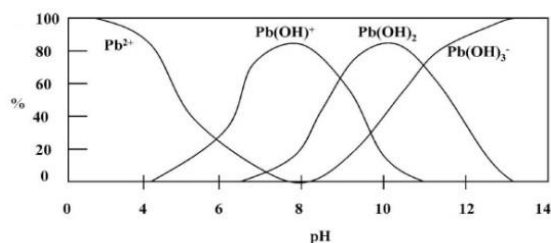
A Co esszenciális mikroelem, a pillangósviráguknál kimutatták szerepét a gümőképződésben, a légköri nitrogén megkötésében. A kérődző állatok bendőbaktériumainak megfelelő működéséhez elengedhetetlen illetve az emberi és állati szervezetben a B12 vitamin központi ionjaként van jelen.

A talajban/talajoldatban leginkább +2 oxidációs állapotban található, tulajdonságait és megjelenési formáit azonban a mangán-oxid tartalom jelentősen befolyásolja. A MnO_2 pH 4-7 tartományban a felületén megkötött Co^{2+} -t képes Co^{3+} -á oxidálni, ami ezt követően képes beépülni kristályszerkezetébe.

pK_1 értéke 9,65 ebből adódóan talajoldat pH körülményei között $Co(H_2O)_6^{2+}$ formájában, leginkább oldható és kicserélhető formában van jelen. $Co(OH)^+$ formával csak pH10 fölött kell számolni. Külső szférás komplexeket létrehozva a kevésbé kötődő, mobilis kationok közé tartozik. Elsősorban a primer szilikátok játszanak fő szerepet a megkötésében, illetve valamelyest szerves anyaghoz is kötődik (Alloway, 2011; Gad, 2015).

2.6.5. Pb

Az ólom a talajban jellemzően +2 oxidációs állapotban fordul elő, igen erősen kötődik mind a szerves mind a vas-oxid-hidroxid struktúrához. Ennek háttérében számos kémiai folyamat áll. Így: (I) izomorf helyettesítés során képes a szilikát rétegek közötti K^+ ionokat illetve a karbonátokban a Ca^{2+} ionokat kicserélni. (II) foszfátokkal, karbonátokkal, szulfátokkal, kis oldhatóságú vegyületeket képez, (III) az amorf vas-oxidokkal belső szférás komplex kialakítására képes, (IV) a szerves anyaggal kialakított komplexei elektronszerkezetéből adódóan igen stabil struktúrával jellemezhető. Oldhatósága a pH növekedésével csökken $Pb(OH)_2$ képződés miatt (5. ábra). Azok a szerves molekulák viszont, melyek igen nagy affinitást mutatnak a megkötését illetően, a pH növekedésével oldatba kerülve (DOM) megnövelhetik az oldatfázis ólom koncentrációját. Az összes oldat fázisban jelenlévő ólom 60-80%-át a szerves komplexek teszik ki. Az ólom megkötődés korrelál a nem humifikálódott szerves anyaggal és a CEC-el.



5. ábra: A Pb(II) –hidroxo komplexeinek moltört eloszlása a pH függvényében (Bradl 2004)

A fentiek következtében megállapítható, hogy meglehetősen immobil elem/ion, így viszonylag nagy mennyiség jelenlétekor tapasztalható csak határérték feletti oldatkoncentrációja. Talajbeli jelenlétére viszont fokozott figyelemmel kell lenni, mivel jelenlegi tudásunk szerint nem tartozik az esszenciális mikroelemek közzé, minden élő szervezet számára toxikus. A növények azonban képesek arra (pl. kukorica) hogy a gyökérsajtjeik sejtfalában rosszul oldódó ólom foszfát formájában immobilizálják, így ritkán korrelál a fitotoxikus hatása a talaj összes ólom tartalmával. (Sipos et al. 2005; Covelo, 2007; Alloway, 2013; Simon, 2014).

2.7. Megkötődést befolyásoló tényezők az adszorptívum részéről

A talajok hosszú évekig képesek a nehézfémeket toxikus mennyiségben akkumulálni, káros hatásukat pufferelni, azonban élő szervezetekben felhalmozódva illetve a talajban uralkodó körülmények megváltozásával (pl. pH) mobilizálódhatnak, ezáltal toxikus hatást gyakorolhatnak az élő szervezetekre, akár közvetlen akár közvetett úton. Ez az ún. „időzített kémiai bomba” (Chemical Time Bomb). Így adott talaj esetén szükségszerű, hogy megértsük és modellezzük

ezen elemek ionjainak viselkedését a talajmátrixban. Ehhez számos paramétert kell számba vennünk mind a talaj (ld. 2.3. fejezet) mind az adszorptívum részéről (Selim, 2013).

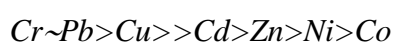
A különböző kationok elektronszerkezetükből adódóan, illetve a közeg redoxi állapotának következtében kialakult különböző szpecieszeinek különböző az affinitása egy adott felülethez. Fontos itt megemlítenünk, hogy a megkötődés mechanizmusa és a megkötött ionok mennyisége is jelentősen eltérő a talajoldatban lévő adszorptívum alacsony illetve magas koncentráció tartományában (Elrashidi and O'Connor, 1982; Garcia-Miragaya et al. 1986; Hendrickson and Corey, 1981), illetve eltérő eredményhez jutunk kísérleti körülmények és valós talajkörülmények között is.

A „nehézfémek” megkötődése, annak erőssége a talaj szilárd fázisában különböző paraméterektől függ. Így hidrolízis állandójuktól, elektronegativitásuktól, Lewis savi erősségüktől, töltéssűrűségüktől és kis oldhatósággal rendelkező vegyületeik (hidroxidok, karbonátok, foszfátok) oldhatóságától (McBride, 1994; Pardo, 2000; Sparks, 2003). Az ionok megkötődésének módját (külső szférás vagy belső szférás komplex) jelentősen befolyásolja az ion töltése és sugara - mely jelentősen befolyásolja az ion hidratációs folyamatait, hidrolízis hajlamát - továbbá az elektronegativitás és redoxi potenciál.

A nagyobb **ionrádiusz** kevésbé erős kötődést eredményez (Antoniadis és Tsadilas, 2007). A nagyobb **vegyértékű** ionok erősebben kötődnek, mint a kisebb vegyértékűek, azonban vizes oldatokban (talajoldat) a kationokat hidrát burok veszi körül, mely kisebb nagyobb mértékben leárnyékolja töltésüket, csökkentve a felület és a kation között kialakuló specifikus/belső szférás kötés kialakulásának lehetőségét. Vagyis azonos töltésű ionok közül a kevésbé hidratált ion adszorpcióképessége nagyobb (Filep, 1988).

Mi befolyásolja a hidratáció mértékét? A nagyobb töltés, ha kisebb ionsugárral jár együtt (átmenetifémek) akkor nagyobb ionpotenciált (töltés/ionsugár) eredményez. Az **ionpotenciál** az egységnyi felületre eső töltéssel arányos. Nagyobb ionpotenciál erősebb kötést eredményezhet (McBride, 1994), azonban ugyanezen ok miatt erősebben polarizálja hidratációs szféráját is. Ennek hatására a fémion körüli hidrát burok H^+ ionok leadása közben csökkenti a központi kation pozitív töltését (Sposito, 1989). Ez a folyamat pH függő. A pH emelkedésével nő a hidrolizált vízmolekulák aránya a hidrát burokban. Minél nagyobb az ionpotenciál annál kisebb pH-n következik be az első vízmolekula hidrolízise.

A „nehézfémek” talajban történő megkötődésének sorrendjére vonatkozóan a **Liotrop sor** ad információt (Selim, 2013).



A specifikus kötés a felület és a kation között összefüggésben van a fémkation **első hidrolízis állandójával**. Minél kisebb az első hidrolízis állandó, annál valószínűbb az agyagfelülettel kialakítható specifikus kötés, mint a hidratált ion elektrosztatikus kölcsönhatása (Antoniadis és Tsadilas, 2007).

Az elemek **Pauling féle elektronegativitás** értékei is irányadóak a „nehézfémek” talajban kialakított kötésének erősségével kapcsolatosan: $Pb > Cu > Co > Cd > Zn$.

A lista elején lévő kationok specifikusan kötődnek, minél hátrébb kerül egy ion a sorrendben annál hajlamosabb megtartani hidrátburkát és kicserélhető formában kötődni (McBride, 1994). Az elektronegatívabb elem erősebb kovalens kötést képes kialakítani a felületen lévő O atomokkal (McKay és Porter, 1997; Brown et al. 2000).

A talaj szerves anyaga különböző Lewis bázisként (e- donorként) viselkedő funkciós csoporttal rendelkezik. Ezek erőssége az e- donor atom alapján $O > N > S$ sorrendben változik. A fémionok **Pearson-féle hard-soft karakterének** mértéke egyenes arányosságban van elektronegativitásukkal és kovalens kötést kialakító képességükkel. Így azok a fémionok melyek nagyobb elektronegativitásúak (pl. Cu^{2+}) „soft”-abb sav csoportba tartozó kationok, gyakrabban képeznek kovalens kötésű komplexet a soft karakterű N és S tartalmú bázisokkal ($Ar-NH_2$, $R-S^-$). A „hard sav” jellegű kationok (Ca^{2+} , K^+) az oxigén tartalmú „hard bázisokkal” létesítenek elsősorban ionos komplexet (pl. $R-COO^-$) (McBride, 1994).

A fentiekén túl is létezik számos mutató a nehézfémek megkötődésének értelmezéséhez. Ezeket vagy az egyes paraméterek kombinációjával (Misono paraméter, Irwing-Williams sorrend) vagy kísérleti tapasztalatok alapján állítottak fel (Benedetti, 1995).

A **Misono paraméter** (Y) lehetővé teszi a fém kationok polarizálhatóságának kvalitatív értékelését. Értéke alapján a kationok „soft” „hard” és „borderline” kategóriába sorolhatóak. Értékéből következtetnek a kation kovalens kötési hajlamára.

$$Y = 10 \frac{I_{z1} R}{\sqrt{Z I_{z2}}} \quad \text{eq. 26.}$$

R - ionrádiusz (nm); I_{z1} és I_{z2} – első és második ionizációs energia kJ/mol)

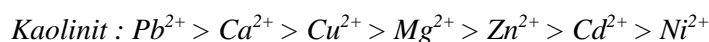
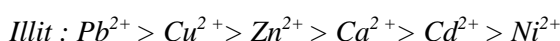
Z – iontöltés

A „hard” jellegű kationok nagy elektronegativitással rendelkeznek, kis polarizálhatóságúak. Coulomb erővel összetartott komplexek képzésére hajlamosak. A „soft” jellegű kationokat kis töltéssűrűség (nagy méret, kis töltés), kis elektronegativitás és nagy polarizálhatóság jellemzi, ezáltal kovalens kötésű komplexek kialakítására képes. A „borderline típusú kationok kovalens

jellege függ az oldószertől, ezáltal a komplex elektronkonfigurációjától, sztereokémiai sajátosságaitól. (Sposito, 1989):

Az **Irwing-Williams sorrend** alapján az első átmenetifém sor +2 oxidációs állapotú ionjainak - függetlenül a liganumtól - komplex stabilitásai a következő sorrend szerint követik egymást (McBride, 1994; Greenwood és Earnshaw, 1997):
 $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$

Benedetti (1995) nyomán a szerves talajalkotókra felállítható kation megkötődési sorrendek:



A kationok megkötődését jelentősen befolyásolja a talajoldatban jelenlévő ligandumok minősége és mennyisége. Ezekkel kialakított kémiai kapcsolat révén retardálódhatnak a szilárd fázisban rosszul oldódó vegyületekként (foszfátok, karbonátok, hidroxidok), illetve jól oldódó komplexeket képezve oldatfázisban maradhatnak. Egyes komplexképző anionok (Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) adszorpciót befolyásoló hatása 0,1 M koncentrációjukig nem jelentős. Más a helyzet egyéb erős komplexképzőkkel, mint a kelátképzők (EDTA, DTPA, oldható szerves makromolekulák) amelyek jelentősen csökkenthetik a kation affinitását a talajon lévő adszorpció helyekhez, oldatban tartva őket (Elrashidi and O'Connor, 1982; Malandrino et al. 2006).

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3.1. Alkalmazott talajok

Modelltalajként vizsgálataimhoz minden esetben $pH_{H_2O} < 7$ talajokat választottam, melyeknek nem volt kimutatható $CaCO_3$ tartalma. A következő területekről származó barna erdőtalajok 0-20 cm-es rétegeit használtam, melyeknek talajvizsgálati paraméterei az M4 fejezet 1-5 táblázataiban találhatóak:

Trizs: Erdő vegetáció alatt különböző időpontokban felhagyott faszénégető boksák feltalaja.

A terület a rendelkezésre álló adatok alapján bolygatatlan a faszénégetés felhagyása óta.

- 80 éves Talaj-faszén trendszer (továbbiakban 80 éves tfr.)
Lat: 48,44150 Lng: 20,48812
- 35 éves Talaj-faszén trendszer (továbbiakban 35 éves tfr.)
Lat: 48,44127 Lng: 20,48503
- 25 éves Talaj-faszén trendszer (továbbiakban 25 éves tfr.)
Lat: 48,43876 Lng: 20,48263
- Kontrol talaj (kontrol)
Lat: 48.4417 Lng: 20.486312

Gödöllő-Szárítópuszta: Az egyetem tangazdaságának területéről. Akácos vegetáció alól.

Lat: 48,43876 Lng: 20,48263

Putnok: A gyűjtés földrajzi koordinátáiról nincsenek adatok.

3.2. Alkalmazott adalékanyagok

- biodízel gyártás melléktermékeként képződött glicerín, melynek technológia háttéréről nincsenek adatok. A melléktermék glicerín összetételére vonatkozó információk a M4 fejezet 26. táblázatában láthatók.
- szilárd pirolízis végtermékek - faszén és csontszén mely az EU FP7 REFERTIL 289785 projekt keretén belül került előállításra. Összetételre vonatkozó adatok az 1. a 3. és 5. táblázatokban láthatóak.

3.3. Talajvizsgálatok

A talajok fizikai és kémia vizsgálatához, módszereket illetően Buzás István (1988) és Ballenegger Róbert (1958) talajvizsgálati módszerkönyvét vettem alapul (K_A , Térfogattömeg, pH_{KCl} , pH_{H_2O} , $CaCO_3\%$, Izzítási veszteség %, CEC, mechanikai összetétel), a talaj szerves C (%) tartalmának meghatározását Tyurin és Walkly-Back (1934) módszerével is elvégeztem. FISIONS NA-1500 típusú CN analizátorral végzett méréseket dr. Kampfl Györgyi végezte (SZIE, KÖTI, Kémia Tanszék). A talajok felvehető foszfor és kálium ($AL-P_2O_5$, $AL-K_2O$) tartalmának vizsgálatainál Egner-Riehm (1960) és Sarkadi et al. (1965) módszerét alkalmaztam, a talajok ásványi nitrogén tartalmának (NH_4^+-N , $NO_3^- -N$) meghatározását Parnas-Wagner vizgőzdesztillációval 1% KCl-oldatos kivonatból végeztem. Az összes elemtartalom meghatározásánál Kjeldahl-módszerrel történő roncsolást követően végeztem, a fent említett metódusok alapján.

A talajok ásványtani vizsgálatát DRON UM-1 típusú röntgen diffraktométerrel dr. Bozsó Gábor vizsgálta (Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén). A talaj szerves anyag és humuszminőségére vonatkozó eredmények E4/E6 (Kononova, 1966; Schnitzer and Khan, 1972) módszerrel illetve Rock-Eval pirolízissel (Nyilas 2009, Bozsó 2010) végzett vizsgálatokból származnak. A Rock-Eval pirolízis méréseket dr. Nyilas Tünde végezte a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén.

3.4. Talajinkubáció

A kísérleteim során alkalmazott talajinkubációs kísérleteimet minden esetben a következő megfontolások mentén végeztem. Minden esetben különböző adalékanyagokkal ismert koncentrációban adalékolt (HCl és Zn^{2+} $Zn(NO_3)_2$ formájába; frissen pirolizált szerves anyag: faszén/csontszén; glicerin melléktermék), laboratóriumi vizsgálatra előkészített (2mm) modelltalajokat alkalmaztam. Az érlelési kísérletekhez 1000-1000 g talaj mennyiségeket használtam.

A vizsgált anyagok hozzáadása után a keverékeket a szabadföldi vízkapacitás értékre beállított nedvességtartalomnál, $20 \pm 2^\circ C$ hőmérsékleten, műanyag tárolóedényben érleltem. Az érlelt talajokat naponta kevertem az anaerob folyamatok elkerülése érdekében, illetve folyamatosan monitorozva a nedvességtartalmat. A szükséges mennyiséget tömegre történő desztillált vizes öntözéssel pótoltam.

Az inkubációs idő eltelté után a talajokat szárítottam, szitáltam (2 mm), majd a kísérletek elvégzéséig papírzacsokba tároltam. Az egyes kísérletekben beállított kezelések a 2. táblázatban láthatóak.

2. táblázat: Az inkubációval beállított kezelések

pH változás és előzetes terhelés hatása a talaj cinkmegkötő képességére (4.3.1. fejezet)										
<i>Talaj:</i> Putnok; <i>Adalékanyag:</i> HCl (pH); Zn(NO ₃) ₂ (0;500; 2500 mgZn/kg); <i>Inkubációs idő:</i> 2 hét										
pH4/0Zn	pH4/500Zn	pH4/2500Zn	pH5/0Zn	pH5/500Zn	pH5/2500Zn	pH6/0Zn	pH6/500Zn	pH6/2500Zn		
Fa- és csontszén rövid távú hatása talaj Cu és Zn megkötő képességére (4.3.2. fejezet)										
<i>Talaj:</i> Gödöllő-Szárítópuszta; <i>Adalékanyag:</i> fa- és csontszén (1; 2,5; 5; 10%); <i>Inkubációs idő:</i> 4 hét										
kontrol	faszén	F1%	F2,5%	F5%	F10%	csontszén	Cs1%	Cs2,5%	Cs5%	Cs10%
Glicerín melléktermék hatása a talaj Zn megkötő képességére (4.3.4. fejezet)										
<i>Talaj:</i> Gödöllő-Szárítópuszta; <i>Adalékanyag:</i> glicerín melléktermék (1%); glicerín vegyszer a.r.(1%); Zn(NO ₃) ₂ (500mgZn/kg); <i>Inkubációs idő:</i> 4 hét; 8 hét*										
kontrol	gly	glyZn4		gly4Zn4*		Zn4	gly _{vsz}			

3.5. Adszorpciós kísérlet

Az adszorpciós kísérleteket minden esetben batch technikával (sztatikus egyensúlyi mérés) hajtottam végre. A minták 2-2 g-ját 20-20 cm³ rázóoldattal 24 órán keresztül ráztam 20±1°C hőmérsékleten, centrifugacsőben, körkörös rázógép segítségével.

A kiindulási oldatok (továbbiakban rázóoldatok) készítéséhez minden esetben az adott kation (Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) nitráttal alkotott sóját használtam 0-1000 mg/dm³ koncentráció tartományban. Az izoterma illesztéséhez minden esetben 3 párhuzamos beállítást készítettem, 1 minta esetén minimum 6 különböző koncentrációjú ponton vettem fel az adszorptívum szilárd és folyadékfázis közötti megoszlására vonatkozó adatokat (egyensúlyi oldat koncentrációja, megkötött mennyiség).

A megkötött mennyiséget (q) a rázóoldat (c_r) és az egyensúlyi oldat (c_e) koncentrációjának ismeretében, állandó adszorbens tömeg – oldat arányt (1g:10cm³) alkalmazva, a következő összefüggés alapján számoltam ki:

$$q = \frac{V}{m} (c_r - c_e) \quad \text{eq. 27.}$$

A feltételezett egyensúly beálltához szükséges idő elteltével (24 óra), centrifugálás (5000 rpm, 3perc) és szűrés után az egyensúlyi oldatok koncentrációját Perkin Elmer 303 AA típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel illetve Shimadzu ICPE-9000 típusú ICP-OES műszerrel határoztam meg.

A kísérleti pontokra Freundlich-(eq.6.), Langmuir- (eq.12.) és Sips- (eq.22.) izotermát illesztettem.

A szorpciós kísérletek során az oldat kémhatásában illetve savanyúságában előálló változásokat potenciometrikusan (Búzás, 1988), illetve az egyensúlyi oldatok NaOH-oldattal történő titrálásával követtem.

3.6. Deszorpciós kísérlet

Deszorpciós folyamatokat vizsgáló kísérleteimhez az adszorpciós kísérletnél kapott szilárd fázist használtam. Miután az egyensúlyi oldatot (felülúszót) leöntöttem a szilárd fázisról, 20 cm³ háttéroldatot (0,01M NaNO₃) adtam hozzá. Ezt követően a szuszpenziót 24 órán keresztül 22±1°C hőmérsékleten rázattam körkörös rázó gép segítségével, majd centrifugálás és szűrés után az oldatfázisból az előbb említett technikai és műszeres körülményeket alkalmazva mértem a vizsgált kation koncentrációját. Ezt a deszorpciós lépést max. 6 alkalommal ismételttem egy minta esetén.

A deszorpciós kísérletnél kapott eredményekre Langmuir-izoterma függvényt (eq. 14.) illesztettem (Xu et al 2005).

3.7. Forró vizes extrakció (HWP módszer)

Az forróvizes (~100°C) extrakció során a minták 30 grammnyi mennyiségéből HWP (M4 fejezet 1. ábra) módszerrel (Füleky és Czinkota, 1993) 10 x 100 cm³ frakciót (1000 cm³) gyűjtöttem. A frakciók kation koncentrációját Perkin Elmer 303 AA típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel határoztam meg. A forróvizes extrakció során mértem az eltelt időt, így lehetőségem nyílt a kísérleti pontokra elsőrendű kinetikai görbét illeszteni.

$$y = A_d (1 - e^{-k_d t})$$

y = deszorbeálódott Zn mennyiség (mg/kg)

A_d = maximálisan extrahálható Zn mennyisége (mg/kg)

k_d = sebességi állandó (1/s),

t = idő (s)

eq. 28.

Az extrakció leírására elsőrendű kinetikai egyenletet módosított formáját is alkalmaztam, melyben az idő tényezőt az ismert állandó átfolyási sebességgel szorozva az extraktum térfogatát használtam, mint kinetikai paramétert ($h = v \cdot t$) (Czinkota, 1994). Ebben az esetben az egyenlet a következő formában írható fel:

$$y = A_d \cdot (1 - e^{-k_d \cdot h})$$

y = deszorbeálódott Zn mennyiség (mg/kg)

A_d = maximálisan deszorbeálódó Zn mennyisége (mg/kg)

k_d = kinetikai állandó (1/cm³),

h = az átfolyt folyadék mennyisége (cm³)

eq. 29.

3.8. A kísérleti adatok statisztikai elemzése

Talajvizsgálatokat illetve a kísérleteket minden esetben minimum 3 ismétlésben állítottam be. Az izoterma illetve a kinetikai görbék illesztését a legkisebb négyzetek módszerével végeztem Origin 6.0 szoftver illetve dr. Tolner László Microsoft Excelben készített makrója segítségével.

Az egytényezős variancia analíziseket PAST 2.17 programmal illetve dr. Tolner László Microsoft Excelben készített makrója segítségével végeztem el, amely Sváb János algoritmusán alapul (Sváb, 1981).

Következtéseimet minden esetben az illesztés és az izoterma paramétereinek statisztikai értékelése után (a mért és a modell által számolt értékek reziduumainak vizsgálata, LSD_{5%} illetve Tukey-féle páros teszt), illetve a függvények illesztésekor előálló konfidencia intervallumok figyelembevételével, a megfelelő szignifikancia szinten (p<0,05) vontam le.

Lineáris összefüggés esetén Pearson-féle korrelációs vizsgálatot végeztem, melynek során t-próba alkalmazásával p<0,05 szinten bizonyítható, hogy a korrelációs együttható (R) értéke elég messze van-e a 0-tól (nullhipotézis = nincs korreláció).

$$t_\alpha = R \sqrt{\frac{n-2}{1-R^2}}$$

eq.30.

$$t_\alpha > t_{\text{táblázat}}$$

4. EREDMÉNYEK

4.1. Talajvizsgálati eredmények

A vizsgálatim során használt modelltalajok fizikai és kémia paraméterei az M4 fejezet 1-5 táblázataiban látható. Mivel dolgozatom fő célja a talajok szorpciós viselkedésének vizsgálata, így az eredmények értékelését a következő fejezetekben a szorpció eredményeihez kapcsolódóan tárgyalom.

4.2. Adszorpciós izotermák alkalmazhatósága

A szorpciós folyamatok laboratóriumi modellezésének legfőbb célja, hogy kísérleteink alapján próbáljuk közelíteni a természetes körülmények között lejátszódó megkötődési folyamatokat azért, hogy a kapott eredményeink alapján adott esetben jósolni tudjuk egy anyag mozgását. A nagyszámú batch technikával végzett szorpciós vizsgálataim eredményeire a két leggyakrabban alkalmazott adszorpciós izotermát (Langmuir és Freundlich), illetve egy, a két izoterma sajátosságait együttesen magába foglaló Sips-izotermát illesztettem. Ez az eljárás a tudományos irodalomban gyakran alkalmazott (Ho et al. 2001; Demirbas, 2008; Anwar et al. 2009; Chen et al. 2011; Perez-Novo et al. 2011; Kilic et al. 2013; Shaker és Albishri, 2014). Jogosan bírálható azonban több izoterma egyidejű alkalmazása, hiszen míg a Langmuir-modell homogén felületre lett elsődlegesen levezetve, a Freundlich- izoterma energetikailag heterogén felületet feltételez (Nagy és Kónya, 2009, 2013).

Meghatároztam továbbá a megoszlási hányadosokat (K_d) is, azonban ezek információtartalma az anyagféleség valós mennyiségét illetően igen korlátozott (Bethke, 2011), így az ezekből levonható következtetéseket többnyire mellőztem. Azzal a céllal azonban mégis foglalkozom velük (4.2.1. fejezet), hogy érzékeltessem a környezetben lejátszódó szorpciós folyamatok modellezésénél történő használhatóságuk korlátosságát.

Felvetődik tehát a kérdés, hogy alkalmazhatóak-e a fent említett modellek egy talaj anyagvisszatartási folyamatainak jellemzésére. A kérdés megválaszolásához számtalan irányból közelíthető a probléma. Léteznek matematikai/statisztikai módszerek, melyek képessé tesznek arra, hogy különböző szignifikancia szinteken döntést hozzunk egy modell jóságáról. Erre tettem néhány kísérletet eredményeim eme fejezetében. Másrésztől azonban figyelemmel kell lenni arra, hogy a természeti környezetről alkotott modellek sokszor megfigyelésből indulnak ki, „tapasztalati szabályokon” alapulnak, mely mögé tudományosan bizonyított törvények sora áll fel. Tiszta anyagok (homogén felületek) viselkedése könnyebben kezelhető,

ha kizárólag a fizikai- kémia törvényein alapulva szeretnénk a folyamatot jellemezni, mivel ilyenkor az egymás mellett mikro/nano szinten zajló folyamatok kevéssé befolyásolják, fedik el egymást, így a makroszkopikus tapasztalásaink nagyobb biztonsággal alkalmazhatóak a folyamatok részecskeszintre történő konvertálására. A talaj azonban, amelyet kutatásaim „alapanyagául” választottam, ez egyik legismertebben heterogén, folyamatosan változó anyagi rendszer.

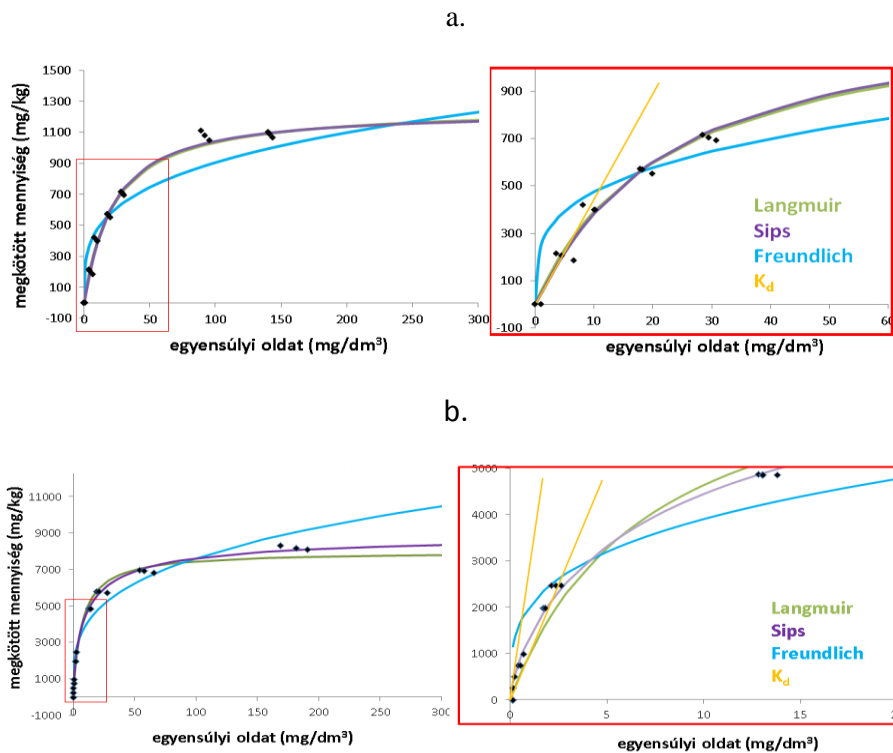
A modelleket illetően további kérdésként merül fel, miszerint alkalmazzuk-e a legtöbbször jól illeszkedő, évtizedek óta bevált empirikus izotermákat, vagy ismereteink folyamatos bővülésével feltárt folyamatokat leíró új, kiterjedtebb modelleket hozunk létre.

Than (2011) véleménye szerint kellően indokolt esetben van csak értelme eltérnünk a hagyományosan használt (leggyakrabban Freundlich és Langmuir) izotermák használatától, számtalan új szorpciós izoterma létrehozása közben.

Munkám során azzal a céllal alkalmaztam egyidejűleg a leggyakrabban használt modelleket, hogy információkat gyűjtsék használhatóságukat, paramétereik információtartalmát illetően.

Az izotermagörbék tesztelésére (a modell kellően jól írja-e le a megoszlás változását a koncentráció növekedésével) a legelterjedtebb módszer (Guo et al. 2006; Demirbas, 2008; Anwar et al. 2009; Chen et al. 2011; Perez-Novo et al. 2011; Kilic et al. 2013; Perez-Novo et al. 2011) a regressziós koefficiens (R^2) számítása. Ez az érték a nem lineáris regresszió során a modell és a mért érték eltérésnégyzetösszegéből (SQ) és a kísérlet összes SQ értékéből határozható meg. A dolgozatom további fejezeteiben bemutatott szorpciós kísérletek eredményei alapján elmondható, hogy a legjobb illeszkedést minden esetben a Sips- izoterma, a legkisebb R^2 értéket leggyakrabban a Freundlich- izoterma mutatta. A Langmuir-izoterma R^2 értéke a két modell között foglal helyet, az esetek többségében értéke kevéssel marad el a Sips-izoterma R^2 értékétől. A megoszlási hányadosok (K_d) függvényeinek lefutásából látható, hogy jelentősen eltérnek mind egymástól, mind a fent említett három modelltől. Ez alkalmazhatóságukat, információtartalmukat is korlátozza. Ennek további kifejtése a 4.2.1. fejezetben látható.

A fent említett modellek illesztését két szerves anyag tartalmában különböző barna erdőtalaj ($OM_a < OM_b$) minta esetén a 6. ábrán szemléltetem. A bal oldali ábrák a kisebb koncentráció tartományba nyújtanak betekintést.

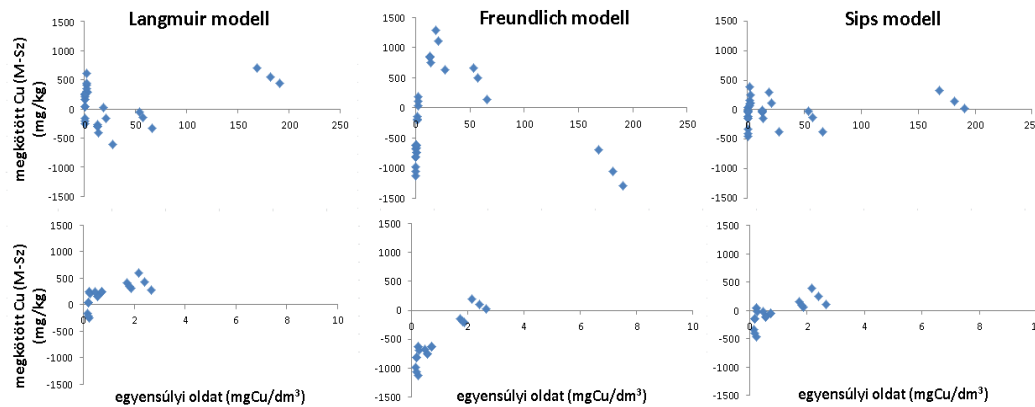


6. ábra A Henry (K_d), Freundlich-, Langmuir- és a Sips- izoterma illeszkedése a kísérleti pontokra **kis** és nagy egyensúlyi koncentrációknál két barna erdőtalaj esetében ($OM_a < OM_b$). a.) Zn megkötődés Trizs-kontrol talaj b.) Cu megkötődés Trizs-25 éves tfr.

Az izotermamodellek további tesztelése során a reziduumok (mért és a modell által számolt megkötött mennyiségek különbsége) normalitás vizsgálatát végeztem el, mely szerint mindhárom izoterma illesztésből származó reziduum értékek normális eloszlást mutattak. Néhány esetben volt tapasztalható, hogy a reziduumok egyes normalitási tesztek alapján 5% valószínűséggel eltértek a normális eloszlástól. (M4 fejezet 6. táblázat).

Megállapítható (7. ábra), hogy az egyensúlyi oldat függvényében vizsgált reziduum értékek - a kísérlet során vizsgált egyensúlyi oldat koncentráció tartományában - a Sips-izoterma esetében egyenletes, kis értékeket képviselnek, míg a Freundlich- és Langmuir-izoterma esetében a reziduumok maximális értékei az esetek többségében az izoterma két szélső koncentráció tartományában volt tapasztalható. Itt meg kell jegyeznünk, hogy a megkötött mennyiség számítással történő meghatározása (eq. 27.) miatt nem hagyhatjuk figyelmen kívül a Gauss féle hibaterjedési függvényt. E szerint két mért paraméter különbségeként előálló érték kis változások esetén relatív nagy hibát eredményez (Szalma, 1984). Ez a szorpciós folyamat során a kezdeti kis koncentráció tartományban illetve a telítési szakaszon áll elő. Így a hibaterjedésből adódó bizonytalanság hozzá adódik a modell sajátosságaihoz. Mindezek ellenére a szélső koncentráció tartományokban megmutatkozó különbségek rámutathatnak a két izoterma különböző telítettségi állapotokra való érzékenységére. Figyelembe véve számos kísérleti eredményem, megállapítottam, hogy a Freundlich- modell alapján számított reziduum

értékek közepes koncentráció tartományban minimalizálódnak, a megkötődési folyamat elején és a telítődési értéknél mutat értéke jelentős eltérést 0-tól. A Langmuir- izoterma alapján számolt reziduumok ábrázolva az egyensúlyi állandó függvényében kisebb értékekkel jellemezhetők a mérési tartomány szélein. A Freundlich- modell inkább a negatív (mért < modell által számolt) míg a Langmuir- modell értékei inkább pozitív tartományba esnek, vagyis a Langmuir- izoterma alá, míg a Freundlich- izoterma fölé becsüli a megkötött mennyiséget kis koncentráció tartományban.

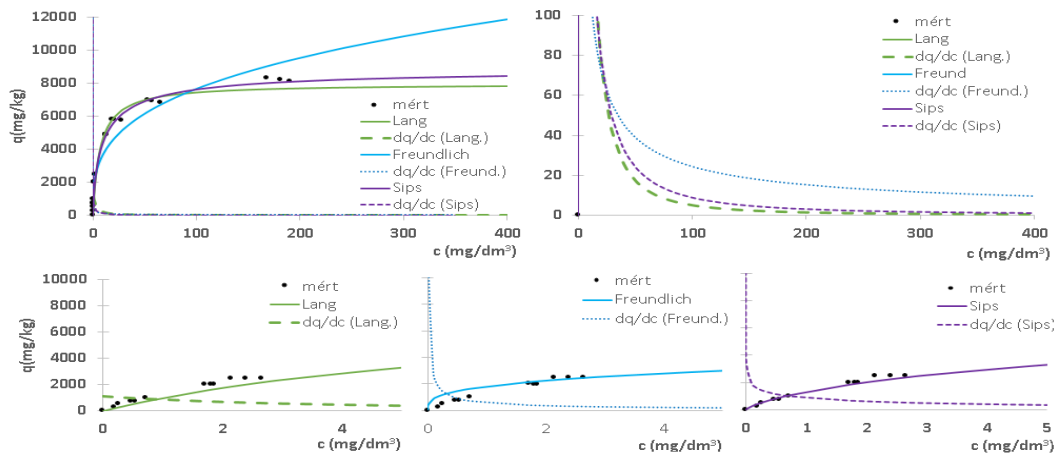


7. ábra: 25 éves talaj-faszén rendszer esetében tapasztalt különbségek a mért (M) és a modell által számolt (Sz) megkötött Cu mennyiségek (mg/kg) között, az egyensúlyi Cu koncentráció (mg/dm³) függvényében.

A Freundlich- és Langmuir- izoterma lefutásában tapasztalható különbségeket a Sips- izoterma nagyon jól kiegyenlíti. Kis koncentrációknál értéke nagyobb a Langmuir által számított értéknél, viszont kisebb a Freundlich- modell által számítottnál, nagy koncentrációknál a Langmuir tendenciát mutatja.

A fentiekben tárgyalt eredményeket támasztja alá a három izotermafüggvény dq/dc vs. c vizsgálata (8. ábra), mely megmutatja az izoterma függvények viselkedését $c \rightarrow 0$ és $c \rightarrow \infty$ határértékekre vonatkozóan.

A izoterma modell által számolt mért értékek között fennálló összefüggésekből látható (M4 fejezet 7. táblázat), hogy az origóból induló trendvonalak meredekségei egyhez közeli értéket mutatnak, viszont minden esetben a Sips- izoterma mutatta az egyhez legközelebbi értéket, ami a mért és számolt értékek közötti legkisebb különbségre utal.



8. ábra: 25 éves talaj-faszén rendszer Cu megkötését leíró izotermák dq/dc ábrázolása a koncentráció (c) függvényében - különböző koncentráció tartományokra fókuszálva

A modellek kísérleti pontokra történő illeszkedésének vizsgálata után szükséges értelmeznünk paramétereik alkalmazhatóságát is.

A Langmuir- izoterma paramétereik közül az egyik legjobban használható paraméter az A_{max} vagy dolgozatomban során a félreérthetőség elkerülése érdekében használt A_L érték, a maximálisan megköthető adszorptívum mennyiség. Ez az érték jól közelíti a kísérlet során mért maximálisan megkötött mennyiséget (q_{max}). Fontos, hogy az adszorpciós kapacitás minél jobb megközelítése érdekében, a szorpciós görbét kellően magas koncentráció tartományban is fel kell vennünk. Nem elégséges a megkötődés kezdeti lineáris tartományában méréseket végeznünk, el kell érünk azt a koncentrációt, amikor az adszorbens pufferkapacitása minimálisra csökken (telítődés). Ilyenkor is vonhatunk le téves következtetéseket, ha az adszorptívum megkötődése nem egyszerű „L” izotermagörbét ír le, hanem többrétegű adszorpció, vagy kapilláris kondenzáció játszódik le. Ezekben az esetekben a megkötődést leíró görbe deriváltja miután lokális minimumát elérte egy újabb felívelő szakasz veszi kezdetét, amikor is a pufferkapacitás értékben újra növekedés mutatkozik. Ilyen megkötődés leírására más izoterma modelleket kell alkalmazni, mint például többlépcsős izoterma, BET stb. (Thibaud et al. 1992; Tekroni és Ahlert, 2001; Czinkota et al. 2002). Konda és munkatársainak (2002) illetve Földényi és munkatársainak (2004) szerves növényvédő szerek talajon történő megkötődését sikerült leírni többlépcsős izoterma segítségével.

Kísérleteim során az első telítődési értékek elérését tűztem ki célul, feltételezve, hogy az általam alkalmazott kationok esetén a fennálló koncentráció tartományban (Cu, Zn, Pb, Cd, Co) nem jönnek létre micellák/asszociátumok a felületen.

Annak ellenére, hogy **Langmuir-izoterma** peremfeltételei (homogén felület, nincs interakció az adszorptívum részecskéi között a felületen, egy részecske egy helyen, egy helyen

egy részecske) nem teljesülnek a folyamataim során, az izotermagörbék jó illeszkedést mutattak a kísérleti adatokra. Fontos itt megemlíteni, hogy megfelelő illeszkedés esetén sem vonhatunk le messzemenő következtetéseket a folyamat termodinamikai körülményeit illetően (felület heterogenitása, interakció az adszorptívum részecskék között). Ez legjobban az izoterma egyensúlyi állandó (K_L) értékében tükröződik. A talajokban lejátszódó megkötődési folyamatoknál nem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy a kation visszatartása mögött ioncsere folyamatok játszódnak le. A K_L értéke a megkötődési folyamat során folyamatosan változik az adszorptívum koncentrációjával (Kónya és Nagy, 2013). Hogy mit is reprezentál leginkább a K_L érték, azt az izotermafüggvény deriváltjának határértéke mutatja meg legjobban:

$$(\lim c \rightarrow 0) \frac{dq}{dc} = \frac{AK_L}{(1 + Kc)^2} = AK_L \quad \text{eq. 31.}$$

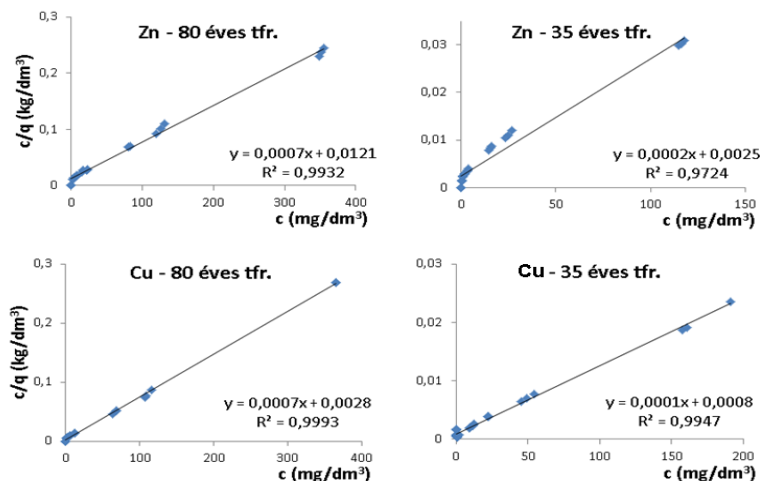
Ez az adszorptívum kis egyensúlyi koncentrációnál számított pufferkapacitása, mely a Langmuir-modell esetén $A \cdot K_L$ -val arányos. Selim (2013) meghatározása szerint az izoterma kezdeti meredekségének nagyságát adja meg.

Mivel szilárd fázisú rendszerek esetén a Langmuir-izoterma K_L paraméterhez nem rendelhető fizikai-kémiai jelentés, véleményem szerint K_L értékét úgy értelmezzük, hogy megmutatja a szorpciós kísérlet során (adott talaj/oldat arány, adott pH, adott ionerősség, jelenlévő ionok koncentrációja stb.) a szilárd felület/fázis affinitását az adszorptívumhoz, illetve azt, hogy milyen „intenzitással” (koncentráció tartományt illetően) kerül a kérdéses adszorptívum szilárd fázisba. Nem hagyhatjuk figyelmen kívül azonban a jól oldódó szerves frakció (DOM, pl. fulvósavak) által megkötött kation hányadát sem (pl. ólom, réz), amelyek kolloidális mérettel rendelkezve bizonyos koncentráció tartományig oldatban, mobilis formában vannak jelen. Kérdéses tehát, hogy ezt a formát a szilárd vagy fázishoz soroljuk.

Az izotermák linearizált alakjának illesztésével manapság is számtalan esetben találkozhatunk a tudományos irodalomban (Vega et al. 2008, 2009; Ma et al., 2010; Jiang et al. 2012). A linearizálás (reciprokképzés, logaritmus transzformáció stb) jelentősen torzítja a mérési eredményeket, továbbá a vizsgált koncentráció tartomány különböző szakaszain eltérő a hatása. Általánosságban elmondható, hogy a kis koncentráció tartományt nagyobb súllyal veszi figyelembe, míg a nagyobb koncentráció tartományban előálló különbségek összemosódnak.

A 9. ábrán látható, hogy a lineáris összefüggés illesztésekor kapott regresszió állandó értéke mind a négy esetben igen jónak mondható ($R^2 > 0,97$), mégis a kísérleti pontok lefutása nem

lineáris összefüggést sejtet a két változó érték között. Ez érthető, ha figyelembe vesszük a megkötődés során lejátszódó folyamatokat (kompetíció, ioncsere), a felület heterogenitását, ami kérdésessé teheti nem csak a linearizált izotermák használatát, hanem egyáltalán az empirikus izotermák (Freundlich, Langmuir) használatát is (Kónya és Nagy, 2009; 2013; 2016).



9. ábra Lineáris izoterma illesztése a 80 éves és 35 éves tfr. Zn és Cu megkötésére

A Zn és Cu megkötésre vonatkozó kísérleti adataimra illesztett Langmuir-izoterma linearizált és nem linearizált formájának paraméterei a 3. táblázatban, a mért és a linearizált illetve a mért és nem linearizált modellek által számolt értékek különbségei (reziduumok) a 10. ábrán láthatóak.

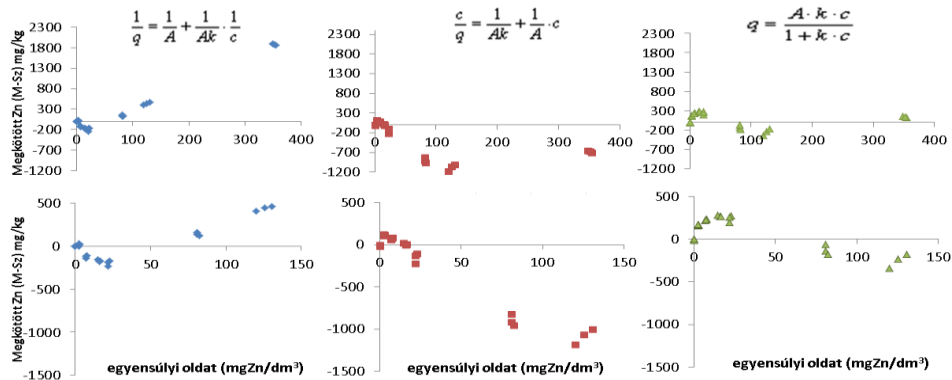
3. táblázat: Langmuir-izoterma linearizált és nem linearizált formájának illesztéséből nyerhető információk összehasonlítása.

Trizs (barna erdőtalaj)		Lineáris illesztés						Nem lineáris illesztés		
		$\frac{1}{q} = \frac{1}{A} + \frac{1}{AK} \cdot \frac{1}{c}$ *				$\frac{c}{q} = \frac{1}{AK} + \frac{1}{A} \cdot c$				
		A	K_L	R^2	A	K_L	R^2	A	K_L	R^2
		mg/kg	dm ³ /kg		mg/kg	dm ³ /kg		mg/kg	dm ³ /kg	
Zn	80 éves tfr.	1429	0,0660	0,9389	1429	0,0579	0,9932	1522 ±26	0,0458 ±0,0028	0,9936
	35 éves tfr.	2000	0,3846	0,9423	5000	0,08	0,9724	4259 ±186	0,0567 ±0,0071	0,9729
Cu	80 éves tfr.	1667	0,1463	0,9579	1429	0,2500	0,9993	1435 ±25	0,1471 ±0,011	0,9877
	35 éves tfr.	10 ⁵	0,0111	0,6696	10 ⁴	0,1250	0,9947	8092 ±248	0,1583 ±0,021	0,9738

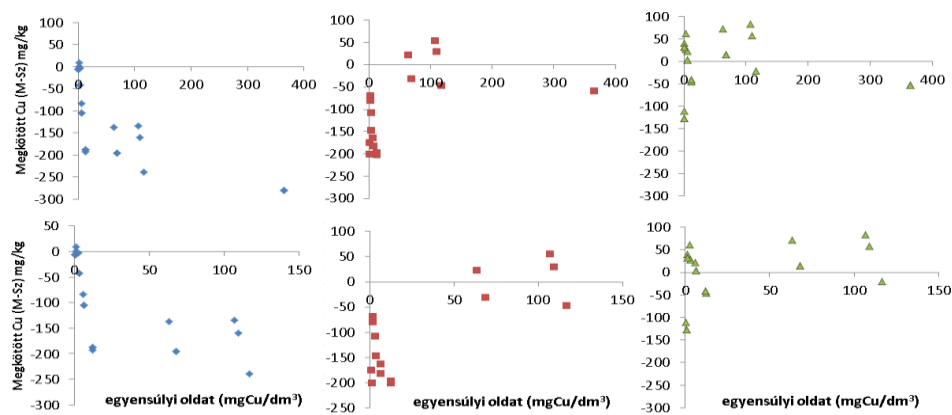
*Benesi-Hildebrand vagy Lineweaver-Burk ábrázolás; (Ma et al., 2010)

Megállapítható, hogy a nem linearizált Langmuir-izoterma torzítása a másik két linearizált formájához képest rendszerint kisebb. A lineáris illesztésből nyert függvény paraméterei esetenként jelentősen fölbecsülik az adszorbens szorpciós kapacitását (3. táblázat „A”, M4 fejezet 23. és 24. táblázat q_{max}), továbbá egymástól is különböznek. A jelenség annál

kifejezettebb, minél nagyobb szorpciós kapacitással állunk szemben. Ez valós környezeti probléma esetén nagy kockázatot jelent, így a Langmuir-izoterma linearizált alakjának alkalmazásából származó eredmények messzemenő következtetések levonására kevésbé bizonyultak alkalmasnak.



a.



b.

10. ábra: A 35 éves (a.) és a 80 éves (b.) talaj-faszén rendszer esetén tapasztalt reziduumbok (a mért „M” és a linearizált illetve nem linearizált Langmuir-modellek által számolt „Sz” megkötött Zn vagy Cu mennyiségek közötti különbségek) az egyensúlyi Zn illetve Cu koncentráció függvényében.

A nem lineáris izoterma illesztés során is kellő elővigyázatossággal kell lennünk a Langmuir-izoterma paramétereit illetően, mivel az illesztés során A_L és K_L értékek nem függetlenek egymástól. Az ebből adódó hibásan levont következtetések megelőzése érdekében adott esetben célravezető lehet az izotermafüggvények közös K_L vagy közös A_L értékkel történő illesztés. Ezt az eljárást alkalmaztam a 4.3.2. és a 4.3.4. fejezetben.

Gauss-eloszlású kötőhelyeket feltételező **Freundlich-izoterma** paramétereiből az adszorpciós maximumra nem kapunk értékelhető eredményt, ami nagy hátránya ennek a modellnek. Kis egyensúlyi koncentrációknál alkalmazzák, mivel tapasztalat szerint ebben a

tartományban a kísérleti pontokra jobb a Freundlich- izoterma illeszkedése, mint a Langmuir-izotermáé. Ezt a jelenséget reziduum vizsgálatokkal legtöbb esetben nem sikerült igazolnom (7. ábra). A Freundlich- izoterma paraméterei kevésbé voltak informatívak számomra. Vizsgálataim során nem sikerült az illesztéskor kapott paramétereket adszorpciós kapacitásként azonosítanom, attól jelentősen eltérő mennyiségeket kaptam. Az $1/b$ paraméter segítségével egyes esetekben sikerült a megkötődés intenzitásával kapcsolatban tendenciát felállítanom (4.3.2. fejezet), viszont következtetések levonására kevésbé találtam alkalmasnak, mint a Langmuir- illetve Sips-izotermát. A Freundlich- izoterma linearizált alakja jobb illeszkedést mutat a kísérleti pontokra ($\ln c / \ln q$). A tudományos irodalomban szorpciós kísérletek leírásánál gyakran alkalmazzák együtt a Langmuir-izotermával, így a továbbiakban a nem lineárisan illesztett Freundlich-izotermát illetve annak paramétereit esetenként tájékoztató jelleggel közlöm.

Véleményem szerint a két fentiekben tárgyalt izoterma tulajdonságait magába hordozó **Sips- izoterma** alkalmazása talajon történő átmeneti fémek, szerves ionok, szerves molekulák (Czinkota et al. 2017.) megkötődésének leírására jól használható. Indok: a három izoterma közül (Freundlich, Langmuir, Sips) a kísérleti adatokra a legjobb illeszkedést mutatja (Arias et al. 2006; Ho et al. 2002). A függvény egyenletét vizsgálva (eq. 22.) látható, hogy mindkét modell sajátosságait magában hordozza. Kis koncentrációknál inkább Freundlich- izotermaként, nagy koncentrációknál Langmuir-izotermaként viselkedik. Ennek köszönhetően jobban kezeli a kis egyensúlyi koncentrációkat, mint az egyébként jó illeszkedést mutató Langmuir-izoterma. Ez azzal magyarázható, hogy a felületi inhomogenitások elsősorban kis borítottságoknál éreztetik hatásukat. (Ezt a Freundlich- izoterma jobban kezeli, hiszen energetikailag heterogén kötőhelyeket feltételez.) Ha ezek az „aktív” felületrészek adszorpció következtében telítődnek, a felület megmaradó hányada közel homogén felületként viselkedik (Szabó, 1966). A Langmuir-izotermáról ismert, hogy homogén felületen történő megkötődés leírására lett kidolgozva.

Így olyan esetben, amikor egy szorpciós kísérlet adataira illesztett izoterma alapján minél jobb képet szeretnénk kapni az adszorptívum megoszlásáról a szilárd és az azt körülvevő oldat fázis között, indokoltnak tartom a Sips- izoterma használatát. Természetesen az újabb paraméter bevezetése nehezíti a folyamat értelmezését és a kísérleti adatok numerikus feldolgozását, azonban sok esetben csak ezzel az izotermával érjük el - kiterjedt koncentráció tartományban - a modell jó illeszkedését a kísérleti adatokra (7. ábra, ill. szorpciós kísérletek eredményei). Mindeközben azonban figyelemmel kell lenni arra, hogy az ideális modell reális, lehető legtöbb részletre kiterjed, segítségével megjósolható a jelenség kimenetele (Barrow és Bowden, 1987). Véleményem szerint olyan esetekben, mikor a Langmuir-modell illeszkedése

kevéssé tér el a Sips- izoterma illeszkedésétől, elkerülhető az újabb paraméter bevezetése, így a Sips- izoterma használata.

Eddigi szakirodalmakban vélhetően azért nem használták a Sips- izotermát, mivel tetszőleges paraméterek esetén nem linearizálható. A használata viszont elengedhetetlenné teszi a nem lineáris illesztést, amire jelenleg egyre több kereskedelmi forgalomban lévő szoftver ad már lehetőséget.

Ho et al. (2002) megállapították, hogy Pb Cu és Ni tőzegen történő megkötődésének leírására 6 féle (Langmuir-, Freundlich-, Redlich-Peterson-, Temkin-, Dubinin-Radushkevich-, Toth-, Sips-) izoterma nem lineáris és lineáris illesztése során a legjobb illeszkedést a Sips- izoterma mutatta.

4.2.1. A megoszlási hányados (K_d) alkalmazhatósága

A legegyszerűbb modell, a Henry izoterma vagy megoszlási hányados (K_d). A megoszlási hányados Cu és Zn megkötés eredményeire kapott értékeiből látható (M4 fejezet 8. és 9. táblázat), hogy a rázóoldat koncentrációjának növekedésével fokozatosan csökken a megoszlási hányados értéke, ami a megkötő helyek telítődését mutatja. A csontszén esetében ez a tendencia sokáig nem figyelhető meg, igen magas koncentrációknál is jelentős K_d értékek mutatkoznak. Itt a csapadékképződéssel járó folyamat egy „H” típusú izotermával lenne jellemezhető. A K_d érték csökkenése hirtelen következik be, jelezvén, hogy a csapadék képződéséhez szükséges ionok már nincsenek megfelelő mennyiségben jelen az oldat fázisban.

Az adatokból jól látható, hogy a talajok Cu affinitása nagyobb, mint a Zn affinitása. Ez elsősorban a szerves anyag tartalomnak köszönhető. A megoszlási hányados Zn megkötésénél kis értékről indul, monoton csökkenő tendenciát mutat. A Cu esetében nagyobb értékről indul, és a 25 éves és 35 éves talajok esetében maximum görbével írható le a rázóoldat Cu koncentrációjának növekedésével. Ez a jelenség a talaj réz megkötésre képes helyeinek kezdeti telítetlenségével magyarázható. Az adszorpciós kapacitás elérése után a cinkhez hasonló csökkenő tendencia ismerhető fel a réz esetében is.

Az átmeneti fémek között a Cu kitüntetett affinitása a szerves anyaghoz fizikai és kémiai tulajdonságaival magyarázható: hidrolízis hajlam, nagy ionpotenciál (töltés/ionsugár), nagy elektronegativitás, „soft” jelleg, elhelyezkedés a nagy spinszámú komplexek stabilitását leíró Irving-Williams sorban. (Brummer, 1986; McBride, 1989).

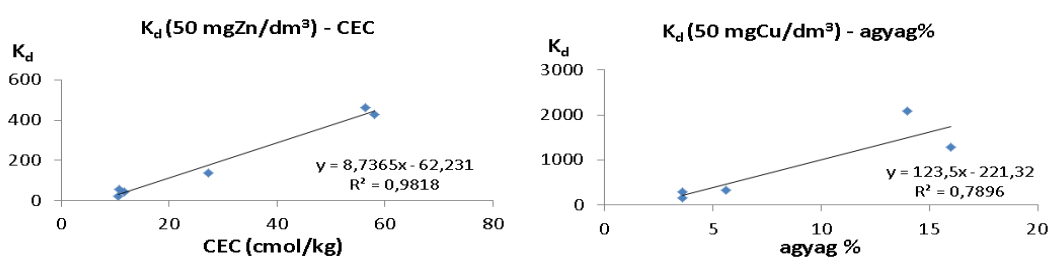
A megoszlási hányados értéke egyes esetekben lehetőséget ad korreláció vizsgálatra. Összefüggés mutatható ki egy talaj adott elemre vonatkozó megoszlása és valamely tulajdonsága között. Az általam tapasztalt korrelációk (6 elem: Trizs, 25, 35, 80 éves tfr., Putnok, Szárítópusztá) ($p < 0,05\%$) a M4/3-5. táblázatok és a M4 8-9. táblázatok értékei alapján a 4.

táblázatban láthatóak. Elvégeztem a korrelációk szignifikancia vizsgálatát, minden esetben megállapítást nyert, hogy a t-próba értékek alapján a korrelációk legalább 95% valószínűséggel fennállnak az adott mintaszám (szabadsági fok) mellett.

4. táblázat: Korrelációk réz és cink adszorpció során adódott megoszlási hányadosok (K_d) és a talaj egyes tulajdonságai között ($p < 0,05$)

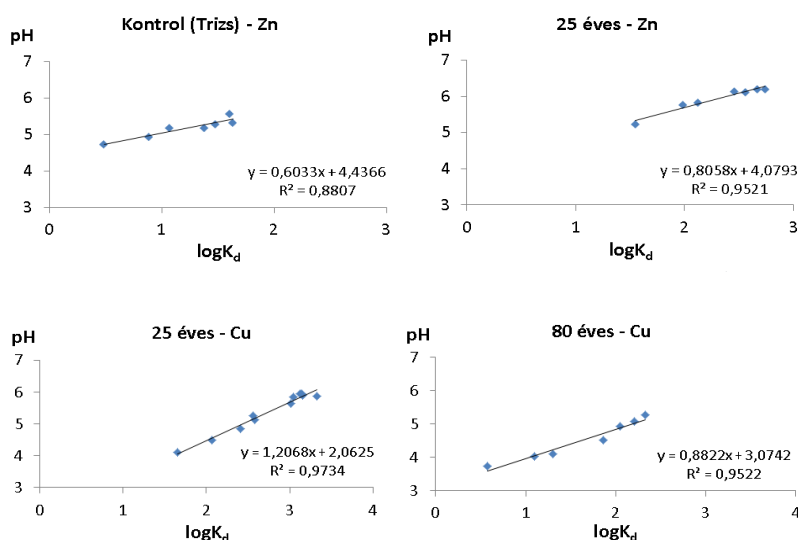
Zn	R^2	Cu	R^2
K_d (50 mg/dm) – OC %	0,8302	K_d (50 mg/dm) – OC %	0,7474
K_d (500 mg/dm) – OC %	0,8827	K_d (500 mg/dm) – OC %	0,8033
K_d (50 mg/dm) – agyag %	0,9009	K_d (50 mg/dm) – agyag %	0,7896
K_d (500 mg/dm) – agyag %	0,9294	K_d (500 mg/dm) – agyag %	0,9764
K_d (50 mg/dm) – CEC (cmol/kg)	0,9818	K_d (50 mg/dm) – CEC (cmol/kg)	0,8626
K_d (500 mg/dm) – CEC (cmol/kg)	0,9537	K_d (500 mg/dm) – CEC (cmol/kg)	0,9690

Arias (2005) és munkatársai savanyú talajok Cu és Zn adszorpcióját vizsgálta. Összefüggéseket kerestek a talajok kémiai fizikai paraméterei és a réz illetve cink megkötő képességük között K_d értékek alapján. 50 mg/dm³ réz vagy cink oldatot alkalmazva 1g:20cm³ talaj oldat aránynál a megoszlási hányadosok a következők voltak: K_d (Zn): 5-143 dm³/kg; K_d (Cu): 21-2832 dm³/kg. Nem talált a Zn megkötődés K_d értéke és a talaj paraméterei között (pH, szerves anyag tartalom %, homok, por és agyag %) értékelhetően magas korrelációt, egyedül a Cu megkötés K_d értéke és a talajok CEC értékénél mutat ki $r = 0,469$ ($p < 0,05\%$) korrelációt. Gomes és munkatársai (2001) vizsgálata alapján a megoszlási hányados és talajtulajdonságok között fennálló korrelációk azt mutatták, hogy a szerves szén és agyag tartalom a Cu megkötésében játszik jelentős szerepet (11. ábra).



11. ábra: Zn és Cu megkötődés során 50 mg/dm³ kezdeti koncentrációnál (Zn/Cu) tapasztalt korrelációk a megoszlási hányadosok (K_d) és a talaj egyes paraméterei között

Egy minta esetében különböző rázóoldat koncentrációknál adódó megoszlási állandók logaritmusai és az egyensúlyi oldatok pH-ja közötti megfelelő korreláció esetén összefüggés adható meg az egyensúlyi oldat koncentrációja és a megkötött mennyiség között a pH függvényében (Christensen et al. 1996; Sauve et al. 2000; Voegelin et al. 2000. In: Selim and Sparks, 2001). Az általam tapasztalt korrelációk és az ezekből levezetett összefüggések a 12. ábrán és 5. táblázatban láthatóak.



12. ábra Talaj-faszén rendszerek Zn és Cu megkötésekor tapasztalt összefüggés az egyensúlyi oldatok pH-ja és a adszorptívum megoszlásának (K_d) logaritmusá között

Látható, hogy a szorpciós kísérlet során, az egyensúlyi rendszerben előálló pH és a megoszlási hányados logaritmusá között szoros összefüggést sikerült kimutatni ($R^2 > 0,88$). Ezen összefüggések (5. táblázat) alkalmazhatóságát fenntartással kell azonban kezelni, mert a logaritmus transzformáció jelentős torzítást idéz elő a mért értékekben, ezáltal alkalmazása téves következtetések levonásához vezethet.

5. táblázat: $\lg K_d$ - pH függvények különböző adszorbensek Cu és Zn megkötésére, illetve az azokból levezethető összefüggések a megkötött Zn/Cu mennyiség (q) [mg/kg], az egyensúlyi oldat Zn/Cu koncentrációja (c) [mg/dm^3] és pH -ja között.

Zn	pH (y) – $\lg K_d$ (x)	R^2	„q – c” összefüggések
kontrol	$y = 0,603x + 4,44$	0,8807	$\lg q = \lg c + 1,66\text{pH} - 7,35$
80 éves	$y = 0,799x + 3,99$	0,9421	$\lg q = \lg c + 1,25\text{pH} - 5$
25 éves	$y = 0,806x + 4,08$	0,9521	$\lg q = \lg c + 1,24\text{pH} - 5,06$
35 éves	$y = 0,524x + 4,60$	0,8183	$\lg q = \lg c + 1,91\text{pH} - 8,78$
Cu	pH (y) – $\lg K_d$ (x)	R^2	„q – c” összefüggések
kontrol	$y = 0,990x + 2,84$	0,9873	$\lg q = \lg c + \text{pH} - 2,87$
80 éves	$y = 0,882x + 3,07$	0,9522	$\lg q = \lg c + 1,13 \text{pH} - 3,48$
25 éves	$y = 1,207x + 2,06$	0,9734	$\lg q = \lg c + 0,83 \text{pH} - 1,71$
35 éves	$y = 1,318x + 1,64$	0,8515	$\lg q = \lg c + 0,76 \text{pH} - 1,24$

($p < 0,05$)

Kompetitív megkötődés során a megoszlási hányados jelentősen megkönnyíti az ionok között előálló megkötődési sorrend felállítását, elkerülve az illesztésből adódó esetleges hibákat.

Az általam vizsgált 5 elemes (Co, Cu, Zn, Cd, Pb) kompetitív megkötődés (4.3.5. fejezet) eredményeinek megoszlási hányadosai, és azok egytényezős variancia analíziséből kapott SZD_{5%} értékek a 6. táblázatban láthatóak. A sorrend felállítása és a megkötődés értékelése a 200 mg/dm^3 kezdeti koncentrációjú Co-, Cu-, Zn-, Cd-, Pb-oldatból történő adszorpciós

vizsgálat és háttérodattal (0,01M NaNO₃) történő leoldás (deszorpciós vizsgálat) megoszlási hányadosain alapulnak.

6. táblázat: Megoszlási hányados értékek adszorpciós ($K_d(\text{adsz})$) és deszorpciós folyamatra ($K_d(\text{desz})$) Co, Cu, Zn, Cd, Pb ionokra nézve 200 mg/dm³ –es szorpciós pont esetén.

200 mg/dm ³	K_d (adsz)					
	Pb	Cu	Cd	Zn	Co	^c SzD _{5%}
kontrol (Tríz)	99	8,5	2,3	2,1	1,6	9,4
80 éves tfr.	237	13,4	2,99	2,3	1,7	37
25 éves tfr.	^a 3990	578	41	20	11	^b 147
35 éves tfr.	^a 3990	537	48	18	11	11
	K_d (desz)					
kontrol (Tríz)	2738	79	14	11	5,2	492
80 éves tfr.	3824	181	28	17	9,1	33
25 éves tfr.	^a 3990	2186	366	145	77	75
35 éves tfr.	^a 3990	4004	600	173	99	303

^a egyensúlyi oldat koncentrációja 0 mg/dm³ ^cSzD_{5%} Egytényezős ANOVA-ból
^b K_d kis egyensúlyi konc különbség nagy különbséget okoz a megkötött mennyiségnél,
 így nagy az SzD_{5%} a 25 éves Cu megkötésnél!

A megoszlási hányados értékekből látható, hogy a megkötődéshez tartozó megoszlási hányadosok jóval kisebbek, mint a deszorpcióhoz tartozó megoszlási hányadosok. Ez alól az Pb esete kivétel, hiszen itt jól látható, hogy a magasabb szerves anyag tartalmú talajok (25 és 35 éves tfr.) az oldatban jelenlévő Pb összes mennyiségét megkötik, és a deszorpciós folyamatok során abból semmi nem kerül vissza az egyensúlyi oldatba. Ennek köszönhetően mind a megkötés mind a leoldás során hasonlóan nagy K_d értékek adódnak. A talajok igen erősen, nagy mennyiségű Pb megkötésére képesek (Bradl, 2004; Qin at al. 2004; Covelo et al. 2007).

A szorpció során adódott megoszlási hányadosok kéttényezős ANOVA-val történő vizsgálata alapján (M4 fejezet 10. táblázat) megállapítható, hogy a talajok által megkötött Cu és Pb mennyisége szignifikánsan ($p < 0,05$) különbözik egymástól az Pb javára, illetve mindkét elemhez tartozó megoszlási hányados szignifikánsan magasabb, mint a többi elem megkötött mennyisége (Cd, Zn, Co), melyek között különbség nem volt kimutatható statisztikailag. Ugyan erre a következtetésre jutott Vega et al. (2008) is.

Megállapítható továbbá, hogy az adszorpciós kísérlet megoszlási hányadosai alapján a különböző korú tfr.-ek két csoportra oszthatóak. A kontrol talaj hasonlóan viselkedik, mint a legidősebb (80 éves) tfr. illetve a 25 és 35 éves tfr. között sem volt kimutatható különbség. Hasonló eredményre jutunk a minták CEC értékei és szervesanyag tartalma alapján (M4 fejezet 1 és 3. táblázat).

Az egyelemes (Cu/Zn) és 5 elemes (Pb, Cu, Cd, Zn, Co) kompetitív megkötődésekor előálló K_d értékek érdekes tendenciát mutatnak (7. táblázat).

7. táblázat: A Cu és Zn önálló illetve kompetitív (Cu, Zn, Pb, Cd, Co) megkötődésekor tapasztalt megoszlási hányadosok 100 illetve 200 mg/dm³ koncentrációjú rázóoldatok esetében. A kompetitív szorpció K_d értéke az egyelemes szorpció K_d értékének százalékában.

Talajminta (Trizs)	K _d (100 mg·dm ⁻³)				K _d (200 mg·dm ⁻³)			
	kompetitív		egyelemes		kompetitív		egyelemes	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
kontrol	29 (24%)	4,9 (20%)	119	24	8,5 (26%)	2,1 (18%)	33	12
80 éves tfr.	49 (68%)	6,1 (17%)	72	35	14 (70%)	2,3 (15%)	20	15
25 éves tfr.	1775 (100%)	69 (24%)	1381	283	578 (25%)	20 (15%)	2345	131
35 éves tfr.	2072 (100%)	58 (22%)	2070	268	537 (49%)	18 (15%)	1103	121

Az esetek többségében megállapítható, hogy az egyelemes megkötődéskor adódó megoszlási hányados nagyobb, mint a kompetitív esetén tapasztalható. Ez alól kivétel a 100 mg/dm³ oldatkonzentrációnál előálló 25 és 35 éves tfr. esetén tapasztalható K_d értékek, melyek megegyeznek Cu esetében a két folyamat (kompetitív, egyelemes) során. Ez a jelenség adódhat abból, hogy Cu affinitása mind a szerves mind a szervetlen talajalkotókhoz kimagasló a többi átmenetifémhez képest (Liang et al. 2010; Sipos et al. 2008; Covelo et al. 2007 a, b, 2008; Arias et al. 2006; C. Perez-Novo et al., 2008; Vega et al. 2008, 2010). Szimultán 5 elem jelenlétekor 100 mg/dm³ oldatkonzentrációnál, a Cu nagy affinitásának köszönhetően elfoglalja az aktív helyek többségét, csökkentve ezzel a kevésbé kötődő többi elem megkötődését. Így ugyan annyi aktív helyet foglal, mintha egyedül lenne az oldatban. A 25 és 35 éves tfr. esetében ez a nagymennyiségű szerves komponens jelenlétének köszönhető.

A szerves anyag minőség hatása látható a 80 éves tfr. esetében, ahol az egyionos Cu²⁺ megoszlás 68%-a adódott az ötionos szimultán reakcióra. A kontrol esetében ugyan ez a negyedére esik vissza a monoelemes megkötődéshez képest.

Kétszeres oldatkonzentrációnál (200 mg·dm⁻³) a réz magas szervesanyag tartalmú talajokon tapasztalt nagymértékű megkötődése már visszaesik az egyedüli jelenléténél tapasztalt megoszlási hányados 25 %-ára, hiszen itt már csökken a potenciális kötőhelyek mennyisége, és azon a szintén jól kötődő Pb ionokkal kell osztoznia.

A deszorpció vizsgálatok K_d értékeinek kéttényezős ANOVA-val történő értékelése az M4 fejezet 11. táblázatában látható. Ez esetben mind a négy minta között szignifikáns különbség mutatható ki, ami egybevág elsősorban a szervesanyag tartalomban rejlő különbségekkel, illetve a humuszminőség (E4/E6) vizsgálatnál tapasztaltakkal. E szerint a 80 éves tfr. a kontrollal összemérhető szerves anyaggal rendelkezik, azonban E4/E6 értéke szignifikánsan kisebbnek adódott a kontrol talajénál (M4/3. táblázat). Ebből arra következtethetünk, hogy a 80 éves tfr. a kontrol mintához képest fejlettebb humuszanyaggal

rendelkezik, ami hatékonyabb kation visszatartást eredményez. A 35 éves tfr. is hatékonyabbnak bizonyul a 25 éves tfr-től, ami szintén egybevág az E4/E6 értékekben rejlő különbséggel, miszerint a 35 éves tfr. E4/E6 értéke szignifikánsan kisebb, mint a 25 éves tfr. - é. A fenti megkötésben rejlő összefüggés a talaj tulajdonságaival, jól látható a variancia táblázat AXB értékében, mely szerint a vizsgált két tényező (talaj-faszén rendszer kora, megkötődő kation) között kevesebb, mint 0,01% hibavalószínűséggel összefüggés van. A fenti statisztikai értékelésből megállapíthatjuk azt is, hogy a Cd visszatartás szignifikánsan nagyobb volt a Zn és Co –hoz képest.

A talaj-faszén rendszerek 5 elemes kompetitív szorpciójával kapcsolatban a következő sorrend állítható fel a megoszlási hányadosok ($K_d(\text{adsz})$, $K_d(\text{desz})$) egy és kéttényezős variancia analízise alapján: $\text{Pb} \gg \text{Cu} \gg \text{Cd} \geq \text{Zn} \cong \text{Co}$

Ez egybevág Coveló et al. (2007) eredményével, mely szerint K_d (100 mg/dm³) alapján felállított sorrend 6 elemes (Pb, Cu, Cr, Cd, Ni, Zn) kompetitív megkötődésre figyelembe véve mind az adszorpció mind a deszorpció folyamatokat: $\text{Pb} > \text{Cu} \gg \text{Cd} > \text{Zn}$.

A sorrend leginkább a kationok első hidrolízis állandói (pK_1) alapján felállítható sorrendet követi, mely szerint az Pb és Cu alacsonyabb pH-n hidrolizál, így savanyú pH tartományban megkötődése kedvezményezettebb a többi elemnél. A Cd kismértékben ugyan, de nagyobb mérvű megkötődést a Zn és Co –hoz képest a talaj humusz frakciójával kialakított erősebb kötéssel magyarázhatjuk (Takamatsu és Yoshida, 1978).

4.3. Esszenciális- (Cu, Zn, Co) és toxikus (Cd, Pb) kationok megkötődésének vizsgálata különböző talajokon és különböző adalékanyaggal kezelt talajokon

Ebben a fejezetben a leggyakrabban használt módszert, az adszorpciós izoterma illesztést alkalmazom a következő kísérleti eredményeimre:

- pH és előzetes Zn terhelés hatása a talaj Zn-megkötő képességére, modelltalajként putnoki barna erdőtalajt (Putnok) használva
- Frissen előállított, talajjal együtt rövid ideig érlelt (4 hét) pirolizált szerves anyagok (faszén, csontszén EU FP7 REFERTIL 289785 project) hatása egy barna erdőtalaj (Gödöllő-Száritópuszta) egyeletes, Cu vagy Zn megkötő képességére.
- Talajban természetes körülmények között (barna erdőtalaj, Trizs), hosszú ideje (25-80 év) jelen lévő faszén (felhagyott faszénégető boksá feltalaja) hatása a talajra, egyeletes Cu vagy Zn szorpciós vizsgálatokon keresztül.
- Glicerín, mint a biodízel gyártás során képződő értékes (makro és mikro tápelemekben gazdag) melléktermék hatása a talaj cink megkötő képességére 1%-os bekeverési aránynál, modelltalajként egy barna erdőtalajt (Gödöllő-Száritópuszta) alkalmazva.
- Cu és Zn kompetitív megkötődésének vizsgálata Pb, Cd, Co, jelenlétében, felhagyott faszénégető boksák feltalajából (Trizs). Továbbá kompetitív megkötődés eredményeinek összehasonlítása a megoszlási hányados (K_d) alkalmazásakor kapott eredményekkel (4.2.1. fejezet) illetve az egyeletes megkötődés eredményeivel.

4.3.1. pH változás és előzetes cinkterhelés hatása a talaj cink megkötő képességére

Vizsgálataim során a modelltalaj (Putnok, barna erdőtalaj) felső 20 cm-es rétegéből származó mintát használtam. A putnoki talaj vizsgálati paraméterei az M4 fejezet 1-5. táblázatban láthatóak. A talaj inkubáció utáni pH_{KCl} értékeit a 8. táblázatban mutatom be. A szorpciós kísérletek eredményeire illesztett adszorpciós izotermák a 13. ábrán, az izotermák paraméterei a M4/12. táblázatban találhatóak.

8. táblázat: Az érlelési kísérlet során beállított minták pH_{KCl} értékei az érlelési kísérlet befejeztével

jelölés	pH4/ 0Zn	pH4/ 500Zn	pH4/ 2500Zn	pH5/ 0Zn	pH5/ 500Zn	pH5/ 2500Zn	pH6/ 0Zn*	pH6/ 500Zn	pH6/ 2500Zn
pH_{KCl}	4,20	4,10	3,96	4,83	4,67	4,38	6,03	5,40	4,94

*eredeti talaj (kezeletlen talaj)

A vizsgálatban a „pH6 0Zn” jelű minta a kontrol. Ezesetben az előzetes érlelés során sem HCl adagolás (pH beállítás) sem $ZnSO_4$ hozzáadás (előzetes Zn terhelés) nem történt. A szorpciós

kísérleteket elvégeztem az előzetesen 2500 mg/kg Zn-el terhelt talajon is háromféle pH –n, azonban az ebből kapott eredmények csak a deszorpciós folyamatoknál voltak értékelhetőek. Látható, hogy az érlelési idő végére kialakult talaj pH (8. táblázat) egyes esetekben kisebb, mint a névleges (pH 4, 5, 6), ami az ioncsere folyamatok során felületről deszorbeálódott H⁺ hatásának illetve a nem megkötődött cink ionok savanyú hidrolízisének tulajdonítható (2.3.1. fejezet).

A „Langmuir–a” „Freundlich-a” (Tolner et al. 1995) illetve „Sips-q” modellek alkalmazását az előzetesen 500 mg/kg cinkkel terhelt mintánál megalapozottnak tartottam, mivel az adszorpciós kísérletek során a 0 mg/kg koncentrációjú rázóoldat a rázatási idő elteltével jelentős mennyiségű cinket tartalmazott. Ebből adódóan az adszorpciós izoterma nem az origóból indult.

Minden izoterma illesztése során elvégeztem a reziduumok normalitás vizsgálatát, mely alapján megállapítottam, hogy a modellek jól alkalmazhatóak a kísérlet leírására. Az R² értékekből látható, hogy a folyamatot legjobban leíró izoterma minden esetben a Sips, azonban értéke kevéssel mutat jobb illeszkedést, mint a Langmuir-modell, így következtetéseim levonására többnyire a Langmuir-izotermából származó paraméterekre hagyatkozom (M4 fejezet 12. táblázat).

Az előzetes Zn terhelésben részesült talaj esetén a pH növekedésével egyre nagyobb mennyiségű, szilárd fázisban visszatartott cink volt kimutatható (q_{max} és A értékek). Mivel a legmagasabb pH is savas tartományban volt, így a fent említett jelenség nem tulajdonítható Zn(OH)₂ képződésnek. Ezt a feltevést Visual MINTEQ szoftverrel is sikerült igazolni, melynek során bemeneti adatként a talajra vonatkozó, csapadékképződés szempontjából fontos ionfélésegek (ortofoszfátok, kicserélhető Ca²⁺) mennyiségi adatait is felhasználtam (M4 fejezet 13. táblázat). A kapott eredmény alapján, az alkalmazott körülmények között, a cink több mint 90%-a Zn²⁺ ionként van jelen a rendszerben. A legnagyobb rázóoldat koncentráció esetén fordulhat elő ZnSO₄(aq) jelenléte <20%-ban. Ez fontos információ, mivel ez esetben a szilárd fázisban visszatartott réz egy jelentős része csapadék formájában is jelen lehet rendszerben (koprecipitáció).

A terheletlen talajok (pH6 0Zn, pH5 0Zn, pH4 0Zn) maximálisan megkötött mennyiségei (mg/kg) között nincs jelentős különbség. A cinkkel terhelt talajok esetében pH4 és pH5 körülmények között csökkent a talajok Zn visszatartó képessége, ami a kation megkötésre alkalmas kötőhelyek, előzetes terhelés hatására kialakult részleges telítődésével magyarázható. pH5 500Zn kezelés esetében, ha a q_{max} értékhez hozzáadjuk az előzetes terhelés mennyiségét (500 mg/kg), akkor jó közelítéssel a terheletlen talaj adszorpciós kapacitását kapjuk. Ezzel szemben az eredeti talaj pH esetén (pH6), az előzetes terhelés után is képes a talaj ugyan azt a

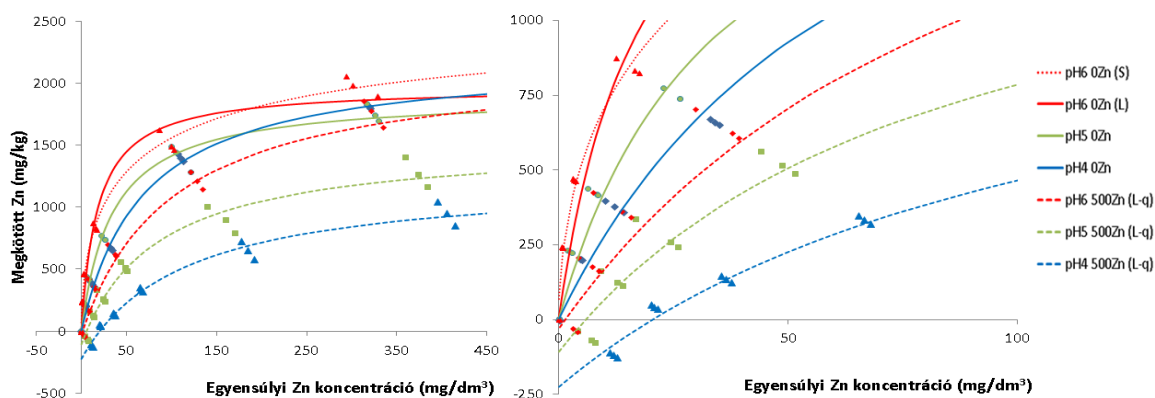
cinkmennyiséget (~2500 mg/kg) visszatartani, mint a terheletlen talaj. A terhelt és terheletlen minták adszorpciós maximumai közötti különbség tehát a pH növekedésével egyre csökken, jelezvén, hogy a külső („negatív”) hatásoktól mentes talaj képes a legtöbb kation megkötésére. A jelenséghez hozzájárul az is, hogy a pH növekedésével egyre nagyobb lehetőség nyílik a szerves talajalkotók (elsősorban humusz frakció) mellett a szervesetlen kolloidok felületén is kation megkötésre alkalmas helyek kialakulására (Yu, 1997; Filep, 1988). Továbbá magasabb pH-n a humuszsavak felülete is megnövekszik a kialakult fibrilláris struktúrának köszönhetően (Chen et al. 2007; Myneni et al. 1999).

A „Langmuir-a” modell „a” paramétere (9. táblázat) jól alkalmazható a talajon eredetileg jelenlévő, könnyen mobilizálható adszorptívum mennyiségének közelítésére. Ez a mennyiség az adszorpciós kísérlet során az első pontban (0 mg/dm³ rázóoldat) mérhető. Dimenziója mg/kg, értéke ebben az esetben annál nagyobb, minél messzebb vagyunk a talaj eredeti állapotától (pH6).

9. táblázat: A „Langmuir-a” és „Freundlich-a” modellek „a” értéke különböző pH-n 500 mg/kg cinkkel előzetesen terhelt talajok esetében

	pH4 500Zn	pH5 500Zn	pH6 500Zn
„Langmuir-a” modell	226	109	32
„Freundlich-a” modell	1417	781	273

Az adszorpciós izotermák alakjukat illetően jól elkülönülnek egymástól (13. ábra). A Sips és Langmuir adszorpciós izotermák lefutásának különbsége jól látható pH6 0Zn minta esetében. Annál meredekebb az izoterma lefutása, minél nagyobb a pH. Ez jól tükröződik a K_L értékében (M4/12. táblázat), számszerűen pedig az izotermagörbék adott egyensúlyi koncentráció pontban vett meredekségével (differenciál hányadosa) adható meg (10. táblázat). Ennek alapján megállapítható, hogy az értékek minden esetben nagyobbak a Freundlich- modellnél, mint a Langmuir-modellnél. Ennek magyarázatára az előzőekben már volt szó (4.2. fejezet).



13. ábra pH és előzetes terhelés hatása a talaj Zn megkötő képességére

A 10. táblázat adataiból kitűnik, hogy az előzetes Zn terhelés jobban csökkenti a pufferkapacitást mint a pH csökkenés. $x=100$ értéknél a talajok már megközelítették telítési értéküket, így pufferkapacitásuk azonosnak mondható, és igen kis értéket képvisel.

10. táblázat: A talajok Zn pufferkapacitása különböző egyensúlyi oldat (x) koncentrációknál

	terhelés mgZn/kg	Langmuir				Freundlich			
		$x=0,1$	$x=1$	$x=10$	$x=100$	$x=0,1$	$x=1$	$x=10$	$x=100$
pH4	0	32	32	13	0,22	223	63	18	5
pH5		57	55	15	0,20	361	84	19	4,5
pH6		112	106	17	0,19	490	103	21	4,5
pH4	500	12	13	7	0,15	179	46	12	3,1
pH5		21	21	9	0,16	410	85	17	3,6
pH6		24	24	12	0,22	384	90	21	5

A talajok forró vizes extrakciójából (HWP) nyert adatok a M4 fejezt 14. táblázatában láthatók. Mindkét terhelés esetében (500 mg/kg, 2500 mg/kg) megállapítható, hogy a pH csökkenésével kismértékben növekszik a talajból forró vízzel extrahálható Zn mennyisége. Az 500 mg/kg Zn terhelést a talaj még viszonylag jól tudja pufferelni. Látható, hogy a pH6 500Zn kezelés esetén csak 36 mg/kg Zn mennyiség nyerhető vissza a talajból, ami a terhelésnek csupán 7%-a, pH5 500 Zn esetén ez 14%-ra emelkedik pH4 500Zn esetén pedig már a terhelés 73%-a (133 mg/kg) mosható ki a talajból forró vízzel. Ez azért érdekes, mert az 500 mg/kg előzetes terheléssel alatta vagyunk az adszorpció során megkötött mennyiségnek (1758-1919 mg/kg). Ezek alapján arra következtethetünk, hogy a pH csökkenésével a Zn gyengébb, elektrosztatikus kötőerővel kötődik. A 2500 mg/kg terhelésnél, a 10 frakcióval lemosott Zn mennyiségek 42% (pH6 2500Zn), 40% (pH5 2500Zn), és 53%-nak (pH4 2500Zn), adódtak.

A szilárd fázisban visszamaradt Zn mennyiség növekedése 2500 mg/kg terhelésnél az 500 mg/kg terheléshez képest mindhárom pH kezelésnél jól érzékelhető. A nagyobb Zn terhelés kelát kötések kialakítása révén illetve a pH csökkenésnek köszönhetően (pH4 2500Zn pH_{KCl} 3,96) a kolloid – elsősorban szerves - méterű részecskék oldhatóságát lecsökkentette. Asszociátumok jöttek létre. Ezeknek az asszociátumoknak a méretével együtt azok belső felülete is nagyobb, melybe feltehetően nagyobb mennyiségű Zn diffundál be az érlelés időszaka alatt (Barrow, 1986a; Brummer, 1988).

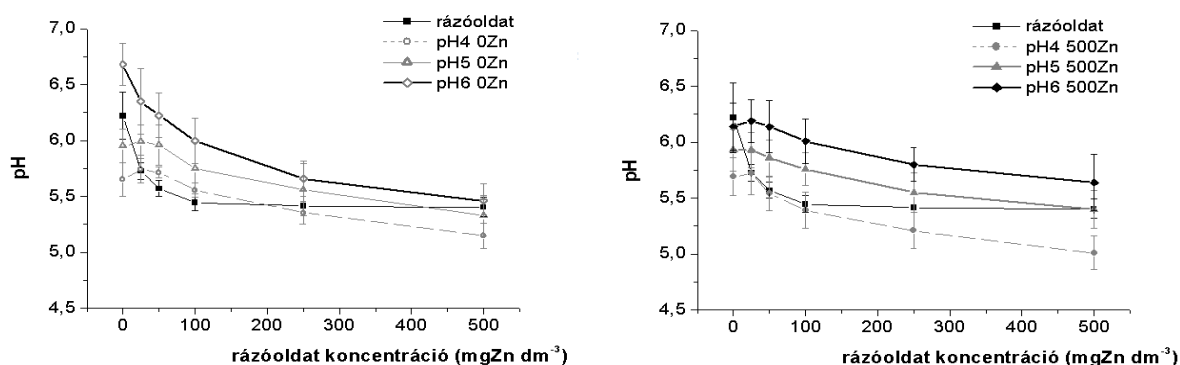
Fontos megfigyelés azt is, hogy a 1000 cm³ forró vízzel extrahálható Zn mennyiségek több mint 50%-a már az első frakcióval távozik, jelezvén ennek a hányadnak nagyfokú mobilitását.

Az egyensúlyi oldatok (M4 fejezt 15. táblázat) és a forróvizes extraktumok pH-ja (M4 fejezt 16. táblázat) is érdekesen alakul a szorpciós folyamatok során. A 14. ábrán látható, hogy a kiindulási oldat (rázóoldat) pH-ja a Zn hidrolízise következtében (2.3.1. fejezt) egy ideig

meredeken csökken, majd az egyensúly beálltával pH 5.5 értéknél stabilizálódik. Ehhez képest az eredeti (pH6) illetve kémhatás szempontjából kevésbé módosított (pH5) talajok kis Zn koncentrációknál (0-200 mg/dm³) csökkentik az oldatfázis savanyúságát a Zn ionok illetve az oldatba került H⁺ ionok megkötésével. Ez a jelenség tapasztalható mind a terheletlen mind a terhelt (500 mg/kg) talajok esetében, vagyis ilyen körülmények között a talaj még jó puffer közegnek bizonyul. A talaj pH nagyobb mérvű csökkenésével (pH4) a fent említett puffer képesség lecsökken, és a Zn terheléssel együtt a talajjal egyensúlyt tartó oldat jelentősebb savanyodása következik be.

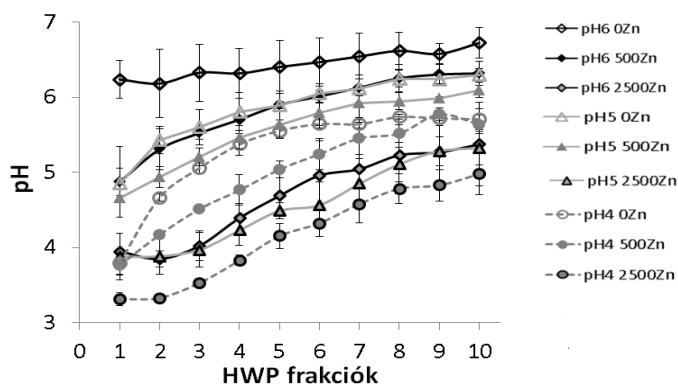
Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a talajszuszpenzióból végzett potenciométeres pH mérés sajátosságait ismerve messzemenő következtetéseket nem lehet levonni, azonban a szórásértékek ismeretében látható a tendencia. Elmondható, hogy a talaj jól tolerálta a külső hatásokat. A legszélsőségesebb esetben is (pH4 500Zn) 1-1,5 pH értékkel csökkent az egyensúlyi oldat pH-ja a kontrol talajéhoz képest (pH6 0Zn). A különböző kezelésekkel kialakult talaj-oldat rendszerek összetett puffer sajátosságát az is bizonyítja, hogy a pH4 500Zn kezelés adszorpciós vizsgálata során az 500 mg/dm³-es rázóoldattal kialakult egyensúlyi oldat pH-ja 5,0 volt. Ez magasabb, mint ami az érlelési kísérlet befejeztével volt mérhető (pH 4,1). Feltételezhető, hogy az oldatban jelenlévő Zn²⁺/Zn(OH)_n rendszer pufferezte az egyensúlyi oldat pH-ját. A Zn²⁺ ionok vizes oldatban történő hidrolízise eredményeként képződött ionformák (2.3.1.fejezet) minősége és mennyisége pH függő. A kísérlet során és a talajok természetes pH tartományában előálló szpecieszek a Zn²⁺ Zn(OH)⁻ és esetleg Zn(OH)₂. Ezek a formák H⁺ ionok leadásával és felvételével képesek egymásba átalakulni (2.6.1. fejezet), ezáltal némileg pufferelni a rendszert.

Továbbá az előzőekkel ellentétben kijelenthető, hogy míg a cink szorpciós képességre igen, addig az egyensúlyi oldatok pH-jára az előzetes 500 mg/kg cink terhelés hatása nem kifejezett.



14. ábra: A kiindulási (rázóoldat) és az egyensúlyi oldatok pH változása \pm se értékekkel az adszorpciós kísérlet során. (Az extrapolációt kizárólag a tendencia érzékeltetését szolgálja, a közbeeső értékek nem értelmezhetőek!)

A forró vizes extrakciónál tapasztalt pH változásokból látható, hogy az extraktumok pH-ja az első néhány frakció esetében kisebb, mint az adszorpciónál tapasztalt érték (15. ábra). Feltehetően a forró víz több H⁺ mobilizál a felületről. A 2500 mg/kg terhelés jelentősen lecsökkentette az extraktumok pH-ját, a többi esetben a fent már említett tendencia látható, miszerint az alkalmazott Zn terhelés hatása kifejezettebb, mint az előzetesen 1-2 egységgel történő pH befolyásolás.



15. ábra: A forró vizes extrakció (HWP) 10 frakciójának pH értékei a deszorpciós kísérlet során. (Az extrapoláció kizárólag a tendencia érzékeltetését szolgálja, a közbeeső értékek nem értelmezhetőek!)

4.3.2. Fa és csontszén rövidtávú hatása a talaj Cu és Zn megkötő képességére

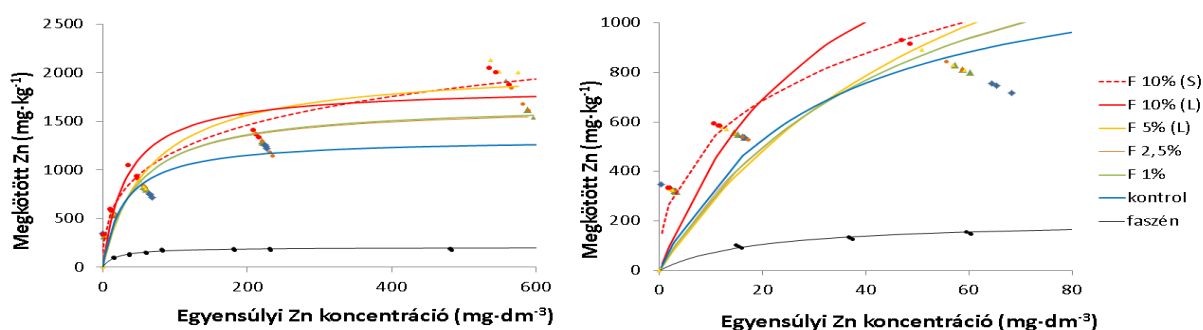
A frissen (pirolízissal) előállított fa és csontszén hatását a talaj Zn és Cu megkötő képességére egy Gödöllő-Szárítópuszta barna erdőtalaj segítségével vizsgáltam. Az izoterma modellek jól illeszkedtek a mérési pontokra ($R^2 = 0,7553_{\text{faszén}} - 0,9894$). A legjobb illeszkedést a Sips- izoterma ($R^2: 0,9301 - 0,9894$), a legkevésbé jó illeszkedést a Freundlich- modell mutatta ($R^2: 0,7553_{\text{faszén}}/ 0,9013 - 0,9866$). A Langmuir-izoterma illeszkedése nem sokkal marad el a Sips izoterma modellétől ($R^2: 0,8358 - 0,9888$). Ebben a kísérletben tapasztalható volt még egy előny a Langmuir izoterma javára a Sips izotermával szemben. Eszerint az izoterma illesztéséből adódó konfidencia intervallum a paraméter értékéhez képest jóval kisebb, így következtetésem ez esetben is többnyire a Langmuir izoterma paraméterein alapulnak.

4.3.2.1. Faszén hatása a talaj Zn és Cu megkötő képességére

A faszén cink és rézmegkötő képessége jóval kisebb a kontrol talajénál (M4 fejezet 17 és 18. táblázat), mégis a faszén a talajjal érlelve növeli annak cink- és rézviasszatartó képességét (q_{max} , A_L , A_S). Ez az emelkedés 10% faszén kezelésnél minimum másfélszeres cink és rézviasszatartást eredményezett. Ennek magyarázatát a frissen előállított és a talajban átalakult faszén kémiai struktúrájában kereshetjük. A faszének kémiai struktúráját illetően a pirolízis körülményeinek az alkalmazott nyersanyagoknak jelentős befolyás tulajdonítható. Az általunk használt faszén paraméterei az M4 fejezet 1-3 és 5. táblázataiban láthatók.

Az 1 és 2,5%-ban faszénnel kezelt talajok Zn megkötő képessége nagyobbak adódott a kontrol talaj adszorpciós kapacitásánál (A_L). Közöttük különbség nem mutatható ki, sem Langmuir sem Sips modell alkalmazásával, konfidencia intervallumaik átfedésben vannak. Az 5% és 10% ban faszénnel adagolt talajoknál ugyan ez a jelenség mutatkozik meg, bár ez esetben a mért értékek között (q_{max}) látható tendencia a 10%-os faszén dózis javára (M4 fejezet 17. táblázat).

Ha megvizsgáljuk a mérési pontok lefutását kisebb koncentrációknál (16. ábra), látható a 4.2. fejezetben már részletezett jelenség, miszerint a Sips- izoterma mutatja – kiterjedt koncentráció tartományban – a legjobb illeszkedést. A Freundlich- izoterma paramétereinek csak tendencia szinten informatívak, így azok részletes elemzésével itt sem foglalkozom.

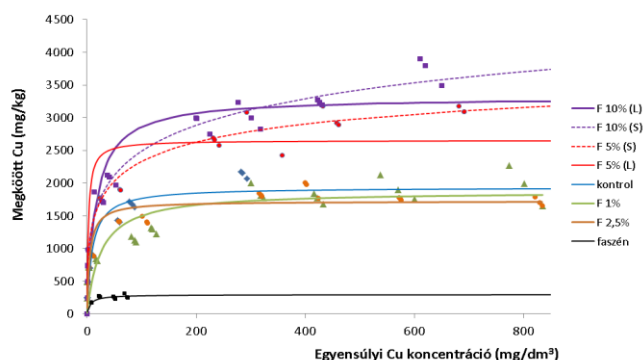


16. ábra Faszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) Zn megkötésére Langmuir- (L) és Sips- (S) izoterma modell alkalmazva

Langmuir- és Sips- modell alapján, Cu esetében, az 1 és 2,5% faszenes kezelés hatása megmutatkozik - a kontrolhoz képest- mind az izoterma illesztés (A_L), mind a maximálisan megkötött mennyiség (q_{max}) értékekben (M4 fejezet 18. táblázat). Nem jelenthetjük ki azonban egyértelműen, hogy a kontrolhoz képest az 1 és 2,5% kezeléseknak szignifikáns hatása van, hiszen visszaesés tapasztalható 2,5% faszenes kezelés hatására az 1% kezeléshez képest. Ezt a csökkenő tendenciát viszont nem támasztja alá a további dózisoknál (5-10% faszén) tapasztalt növekedés. Az 5% és 10%-os faszén kezelés hatására szignifikáns növekedés volt tapasztalható a Cu megkötésben.

A talajok Cu szorpciója során kapott eredményeire illesztett modellek közül a Freundlich-izoterma kevésbé marad el a Sips- izotermától, illetve jobb illeszkedést mutat mint a Langmuir-izoterma. Erre a következtetésre jutottak Coveló és munkatársai (2008) is. Jobban értelmezhető tendencia rajzolódik ki a Freundlich- izoterma K_F értékéből Cu megkötés esetén, bár ezek alapján adszorpciós kapacitást továbbra sem jósolhatunk. Értéke növekedést mutat a talajhoz kevert faszén növelésével együtt. A Freundlich- izoterma „b” paramétereinek figyelembe vételével (Arias 2005)

azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a faszén dózisének növekedésével növekszik az adszorbens felületi heterogenitása.



17. ábra Faszén hatása a talaj (Gödöllő-Száritópuszta) Cu megkötésére Langmuir- (L) és Sips- (S) izoterma modellt alkalmazva

Az előzőekben felvázolt bizonytalanságok megválaszolására: Van-e hatása a 1 és 2,5% faszén dózisnak a talaj réz és cink visszatartására? Mely modell eredményei a mérvadóak? - Sok esetben adszorpciós izotermák alapján nehéz válaszolni.

A bizonytalanság forrása sok esetben abból ered, hogy az illesztés során az „A” és „K” értékek nem függetlenek egymástól, így a számolt paraméterek kis különbsége esetén nem vonhatunk le egyértelmű következtetéseket a szorpciós viselkedéssel kapcsolatban. Ha az izotermák illesztését közös „K” értékkel végezzük, akkor azt feltételezzük, hogy a faszén csak az adszorpciós maximumra van hatással, nem befolyásolja a megkötődési folyamat egyensúlyi állandóját. Ezt akkor tehetjük meg, amikor a kérdéses adszorbensek között jelentős eltérés (összetétel, kémiai fizikai tulajdonságok) nem feltételezhető. Esetünkben az adszorbensek csupán az adagolt faszén dózisában különböztek. A közös „K” értékkel történő illesztés paraméterei a M4 fejezet 19. és 20. táblázatokban láthatóak.

Látható, hogy Langmuir- izoterma alkalmazásakor a cink adszorpciós maximumok alapján ugyan azt a tendenciát kapjuk, mint a különböző „K” értékekkel történő illesztés során. Még az sem okozott jelentős változást, hogy a talaj-faszén rendszerektől – adszorpciós maximumban és fizikai kémiai tulajdonságokban - jelentősen eltérő friss faszén cinkvisszatartó képességére vonatkozó adatok is részét képezték a közös „K” értékkel történő illesztésnek.

Sips- izotermák alkalmazásakor a kontrol talaj és a frissen előállított faszén cinkre vonatkoztatott affinitása („K” értékei) egy nagyságrenddel nagyobbak adódott a faszénnel kezelt talajminták „K” értékeinél, viszont adszorpciós kapacitása jelentősen elmarad az 1% és 2,5% faszén adag alkalmazásához képest (M4 fejezet 17. táblázat). Ha a Sips- modellnél közös „K” értékkel történő illesztést alkalmaztam, nem marad el olyan jelentősen a faszénnel kezelt talajoktól a kontrol

Zn megkötő képessége (M4 fejezet 19. táblázat). Így realisabb képet kaptam a faszén adszorpciós kapacitást növelő tendenciájával kapcsolatban.

Látható azonban, hogy az A_S (3587 mg/kg, 3569 mg/kg) értéket jelentősen megemelte (M4/19. táblázat), a kísérletileg tapasztalt q_{\max} (1277 mg/kg) értékhez képest (M4/17. táblázat), annak több mint kétszeresét kaptuk. Ennek alkalmazása egy valós környezeti probléma esetén kockázatos lehet, könnyen felül becsülhetjük a talaj „szennyezőanyag pufferoló képességét”. Így ezekben az esetben nem tartom indokoltnak a közös „K” értékkel történő izoterma illesztés eredményeinek használatát. Ilyen esetben az $A_{\max}/A_L/A_S$ és q_{\max} értékek együttes figyelembe vétele az indokoltabb.

A réz esetében (M4/20. táblázat) sem hozott új eredményt a közös „K” értékkel történő illesztés.

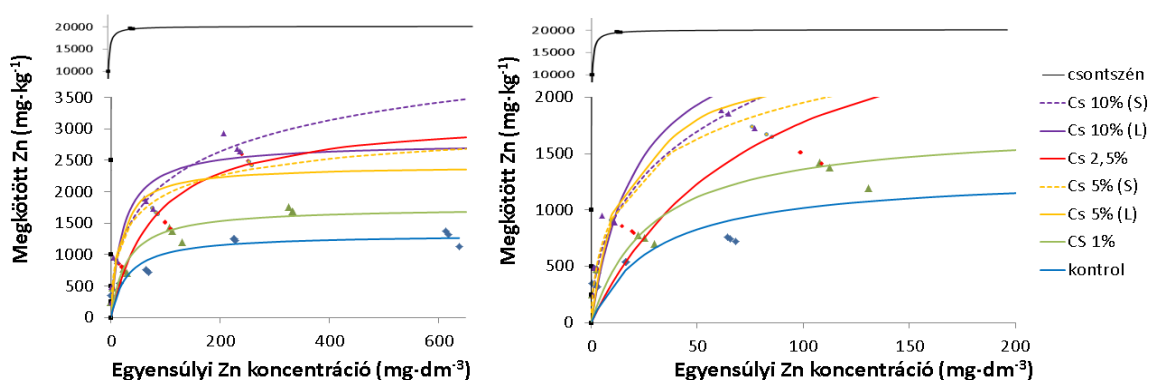
Számos tanulmány beszámol arról, hogy a magas hőmérsékleten előállított bioszenek (pirolizált növényi biomassa) talajba juttatva, kedvező hatással vannak annak tulajdonságaira mind közvetlen, mind - a talaj mikrobiális tevékenységén keresztül - közvetett úton is. (Uchimiya et al. 2010; Karami et al. 2011; Chen et al. 2013). Kémia szerkezetüket illetően jelentős mennyiségben tartalmaznak lebomlási folyamatoknak ellenálló kondenzált aromás vegyületeket (alacsony O/C és O/H arány), továbbá alacsony O/C aránya apoláros struktúrára is utal (Hilscher et al. 2009; Lehmann és Joseph, 2009; Alexis et al. 2010; Knicker 2011). Ennek alapján a frissen pirolizált szerves anyagok csekély kation megkötő képessége (204 mgZn/kg; 3,1 mmolZn/kg) vizes fázisból jól értelmezhető. A pirolizált adalékanyag kémiai és fizikai struktúrája azonban jelentősen befolyásolja a talajban lejátszódó biogén folyamatokat, amelyek visszahatva a kémiai struktúrára, képesek azt megváltoztatni, ezáltal változást előidézni a talaj szorpciós tulajdonságaiban. A mikrobák által könnyen hasznosítható szerves anyag oxidációja/mineralizációja, illetve a lebomlási folyamatoknak ellenálló struktúra a mikrobák ko-metabolikus folyamatainak köszönhetően megváltozik, mely folyamat jelentősen befolyásolt a külső körülmények által (nedvesség, hőmérséklet, pH stb.). Az eredetileg apoláros kémia struktúra átalakulva, poláros oldalláncokkal gazdagodva, képessé válik egyre jelentősebb mennyiségű kation megkötésére. Az előbb tárgyalt folyamat időtartamát tekintve lassú (10-100 év), viszont a talaj fizikai tulajdonságaiban előidézett hatások (vízmegtartó képesség, pH változás) hamarabb jelentkeznek.

4.3.2.2. Csontszén hatása a talaj Zn és Cu megkötő képességére

A csontszén összetétele alapján (M4 fejezet 1-3. és 5. táblázat) jól sejthetően teljesen más folyamatok állnak az anyag visszatartási folyamatok mögött (M4 fejezet 21. és 22. táblázat). Ezesetben a legvalószínűbb a csapadékképződés, lévén hogy a csontszén jelentős mennyiségben tartalmaz foszfort szervesen ortofoszfát ionok formájában ($AL-P_2O_5 = 48\ 500$

mg/kg). Ezek alapján feltételezhető, hogy a Cu és Zn nagy része a szilárd fázisban $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ($L_0 = 1,4 \cdot 10^{-37}$) illetve $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ($L_0 = 9 \cdot 10^{-33}$) formájában található. Továbbá a csontszén karbonát tartalma miatt CuCO_3 ($L_0 = 1,3 \cdot 10^{-10}$) illetve ZnCO_3 ($L_0 = 6 \cdot 10^{-11}$) kialakulását is eredményezheti. Cu és Zn esetében meg kell említenünk, hogy kalcittal koprecipitációra hajlamosak, melynek során különböző összetételű hidroxikarbonátjaik képződnek pl. $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ – hidrocinkit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ - malachit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ – azurit (Sposito 1989).

A csapadékképződés addig folytatódik egy oldatban, míg a csapadék kialakulásában részt vevő ionok megfelelő mennyiségben vannak jelen. Ez látható mind a Zn mind a Cu csontszéne történő megkötődésének vizsgálatakor. Nagy mennyiségű ion megkötésére képes csontszén telítési maximumát Cu esetében nem is sikerült elérni, illetve a Zn esetében is az látható, hogy az izotermagörbe meredeksége valamelyest csökken, de a hirtelen beálló nullához közeli meredekség nem helytálló (18. és 19. ábra).

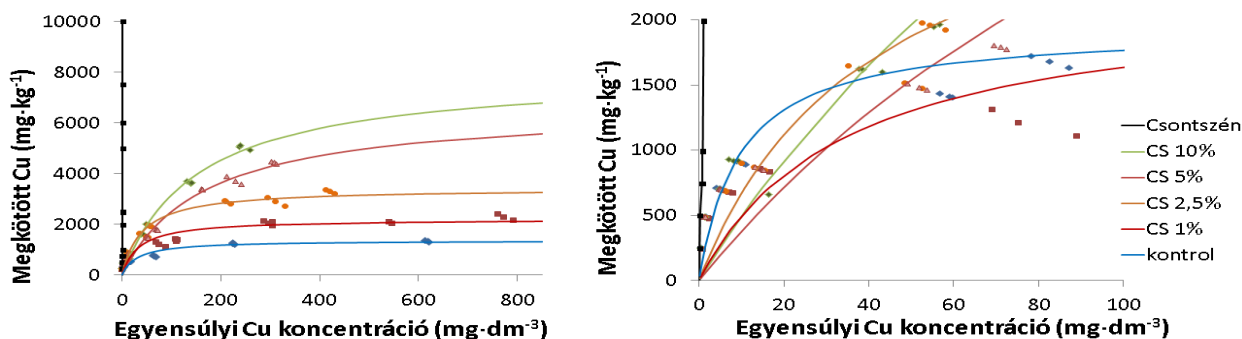


18. ábra: Csontszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) Zn megkötésére Langmuir- (L) és Sips- (S) izoterma modellt alkalmazva

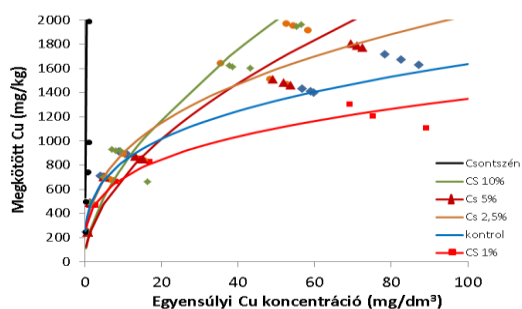
A Cs2,5% és Cs5% között fennálló bizonytalanságot a K_L értékkel lehet tisztázni, vagyis a csontszénnel 5%-ban kevert talaj cinkre vonatkozott affinitása közel ötszörös. Megállapítható, hogy a Langmuir- izoterma paraméterei alapján jól jellemezhető és magyarázható a csontszénnel kezelt talaj Zn megkötése, viszont a csontszén mennyiségének növekedésével (Cs 10%) egyre inkább szükségessé válik egyéb izoterma alkalmazása (18. ábra).

A csontszén a talaj Cu megkötő képességére gyakorolt hatásánál is hasonlóak mondhatóak el, mint a Zn esetében. Meg kell itt jegyezni, hogy tiszta csontszén esetében az adszorpciós izotermák rossz illeszkedése ($R^2 = 0,3706$) másik izoterma (pl. BET) illesztését indokolná. A további kezeléseknél azonban ez az izoterma modell már nem lenne indokolt, így ez esetben a maximálisan megkötött (q_{\max}) mennyiséget vettem figyelembe (M4/22. táblázat).

A kísérleti pontokra kis koncentráció tartományban rosszul illeszkedő Langmuir- izotermák félrevezető információt eredményeznének (19. ábra). Ha ebben a tartományban szeretnénk a talaj-csontszén rendszer rézre vonatkozó pufferkapacitását meghatározni, a Freundlich- izoterma vagy Sips- izoterma alkalmazása célravezetőbb (20. ábra).



19. ábra Csontszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) Cu megkötésére Langmuir- (L) izoterma modellt alkalmazva



20. ábra Csontszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) Cu megkötésére Freundlich- izoterma modellt alkalmazva

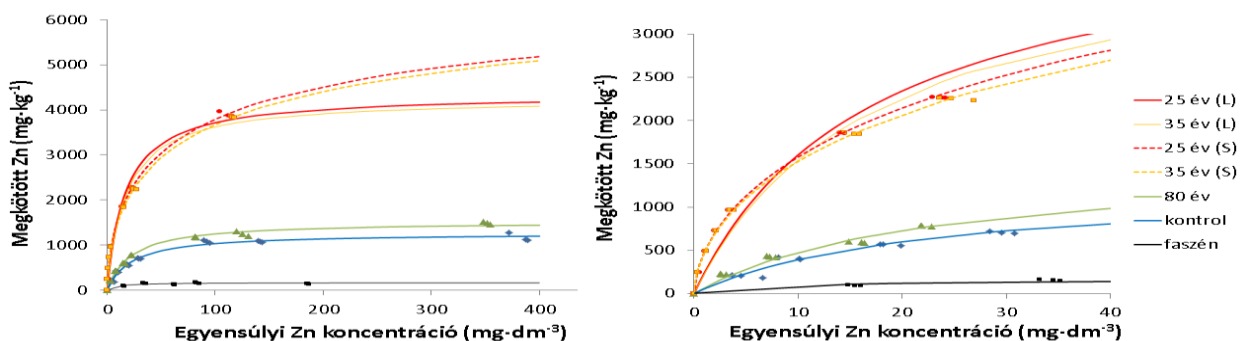
4.3.3. A faszén hosszú távú hatása a talaj Zn és Cu megkötő képességére

Egyazon földrajzi kiterjedésről származó (Trizs, barna erdőtalaj) faszén mentes (kontrol), és faszén tartalmú (25, 35 és 80 éves tfr.) modelltalajokon történő Zn és Cu megkötés eredményeire illesztett izotermák paraméterei az M4 fejezet 23. és 24. táblázataiban láthatók.

Az izotermák illeszkedését illetően megállapítható, hogy a Sips- izoterma mutatja a legjobb illeszkedést ($R^2_{Zn} = 0,9363 - 0,9990$; $R^2_{Cu} = 0,9813 - 0,9946$). A Langmuir- és Freundlich- izotermák illeszkedésének tendenciája változónak mondható az adszorptívumtól függően, de a Langmuir- izoterma R^2 értékei ($R^2_{Zn} = 0,9093 - 0,9912$; $R^2_{Cu} = 0,9742 - 0,9862$) általában jobb illeszkedést tükröztek, mint a Freundlich- izotermáé ($R^2_{Zn} = 0,9111 - 0,9924$; $R^2_{Cu} = 0,8247 - 0,9244$). Megállapítható továbbá, hogy az R^2 értékek Zn megkötés esetén minden esetben jobb illeszkedésről tanúskodtak, mint Cu esetében. A Zn savanyú pH -jú talajban az egyik legkevésbé kötődő átmeneti fém. A talaj ásványi és szerves komponensei

kicserélhető formában kötik. A Cu az egyik legnagyobb szorpciós affinitással rendelkező átmeneti fém. A talaj kolloidális méretű alkotói (Fe-, Al-, Mn-oxidok, szilikát-agyagásványok és humuszanyagok) igen erős komplexek kialakítására képesek a Cu ionokkal. A humuszanyagok például specifikusan képesek kötni a rezet amin (R-NH₂), szulfhidril (R-SH) és karboxilát (R-COO⁻) csoportjain keresztül (McBride, 1994). Ezeknek a jóval erősebb, nagyobb energiájú kötéseknél köszönhetően a Cu szorpciós viselkedése a magas szervesanyag tartalmú talajokban különösen eltér a reverzibilis, kicserélhető formában kötődő elemektől, mint amilyen a cink is. A Cu kis koncentráció tartományában a Freundlich- izoterma illeszkedése jobb, mint a Langmuir- izotermáé (Covelo et al. 2008.)

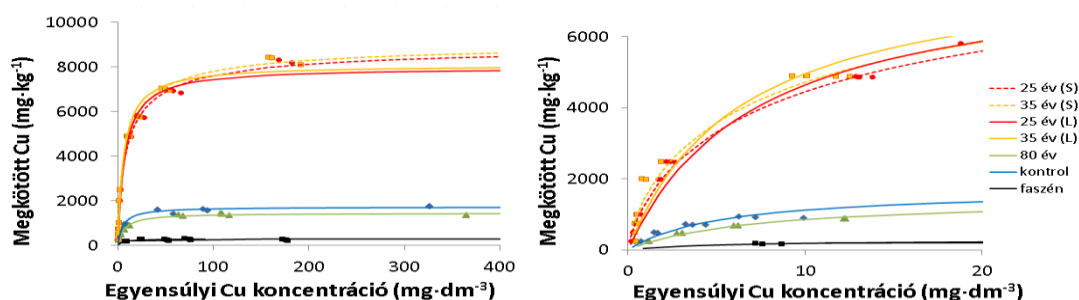
A faszén esetében rosszabb illeszkedés volt tapasztalható ($R^2_{Zn} = 0,7706 - 0,9363$; $R^2_{Cu} = 0,6402 - 0,9522$), azonban itt is látható a Zn szorpció nagyobb R^2 értéke a Cu -hez képest. A faszén Cu és Zn szorpciós viselkedését nem kívánom egybe kezelni a talaj faszén rendszerek eredményeivel. A 4.3.2. fejezetben bemutatott faszén ipari méretekben, reaktorban előállított termék, amely a pirolízis körülményeit illetve a terméket illetően nem hasonlítható össze a valószínűleg alacsonyabb hőmérsékleten, és kisebb nyomáson lejátszódó faszénégetéssel. Továbbá a frissen előállított faszén fajlagos felülete igen jelentős az esetek többségében, azonban a kationmegkötő képesség esetén nagyobb jelentősége van a specifikus kötőhelyek mennyiségének, mint a felület nagyságának (Leyva-Ramos et al, 2002). Erre jó példa az aktív szének esete, melyeket a pirolizált, „elszenesedett” szerves anyag aktiválásával, felületének oxidálásával állítanak elő (Ioannidou és Zabaniotou, 2007; Xiao és Thomas, 2004). Talajban ezt a felületi oxidációt a mikrobák végzik, melynek eredményeként növekszik a specifikus kötőhelyek száma, így a szén adszorpciós kapacitása (Lehman 2009, Ladigina 2013). A frissen előállított faszén Cu és Zn szorpcióra vonatkozó adatai (4.3.2. fejezet) kizárólag támpontot szolgálnak e fejezet belső eredményeim értelmezéséhez.



21. ábra Faszén hosszú távú hatása egy barna erdőtalaj (Trizs) Zn megkötő képességére Langmuir- (L) és Sips- (S) izoterma modellt alkalmazva

A kísérlet során tapasztalt megkötési kapacitások (q_{max}), illetve az alkalmazott modellek paraméterei (A_L , A_S és k_F) alapján (M4/23 és 24. táblázat), mindkét elemre (Zn és Cu)

megállapítható, hogy a talajokon több Cu kötődött meg, mint Zn. Továbbá a Zn és Cu megkötődés közötti különbség annál nagyobb, minél nagyobb a talaj eloxidálható szervesanyag tartalma (Karathanasis, 1999; Arias et al. 2006, Covelo et al., 2007, Sipos et al., 2008).



22. ábra Faszén hosszú távú hatása egy barna erdőtalaj (Trizs) Cu megkötő képességére Langmuir- (L) és Sips- (S) izoterma modellt alkalmazva

A kontrol és 80 éves tfr. adszorpciós kapacitásai között fellelhető különbségek a talajok szerves anyag tartalom, kationcsere kapacitás (CEC) és humuszanyag minőség értékeinek segítségével magyarázható (M4/ 1. 3. 4. táblázatok). A 80 éves tfr. minden vizsgálati módszer alapján magasabb szervesanyag tartalommal rendelkezik, mint a kontrol talaj, azonban míg Zn megkötő képessége hasonló volt a kontrol talajéhoz, addig Cu megkötő képessége szignifikánsan kisebb volt. Ez a talajok CEC értékével mutat hasonló tendenciát, illetve ezt támasztja alá a 80 éves tfr. alacsonyabb oxigén (OI) és hidrogén indexe (HI) is (M4/4. táblázat). A 80 éves tfr. a benne lévő faszén hatásának köszönhetően intenzívebb málásnak volt kitéve (ntenzívebb talajélet → több CO₂ → csökkenő pH). Ennek hatására először megnövekednek, majd a savas kémhatásnak köszönhetően idővel kimosódtak a kationmegkötés szempontjából jelentős amorf agyagásványok az allofánok (CEC: 50-100 cmol/kg) és vas-aluminium-hidroxidok, melyek IEP-nál nagyobb pH-n protondiszociáció következtében kationok megkötésére képesek ($pK_{a,I}$ értékek McBride (1994) nyomán: >Si-OH 2; >Fe-OH 6,5 és >Al-OH 5-7,5). Továbbá E4/E6 vizsgálatok eredményei arról tanúskodnak (M4/3. táblázat), hogy a 80 éves tfr. fejlettebb humuszfrakcióval rendelkezik (E4/E_{4kontrol}= 5,7; E4/E_{680étftr}= 3,4). Ez a kiterjedtebb poliaromás molekulaszervezet valószínűleg együtt jár a specifikus kötőhelyek csökkenésével. Ezt eredményezheti agyag-humusz komplexek kialakulása, melynek kialakulása során csökken a poláros oldalláncok száma a molekulamérethez viszonyítva (Tombácz, 2002; Tombácz et al. 2004; 2007; 2013). A fenti hatások eredményeként nem tapasztalható adszorpciós kapacitásbeli előny a 80 éves tfr. javára.

Ma et al. (2010), különböző ideig (8, 15, 35, 80 évig) rizstermesztésre használt talajok Cu és Pb megkötő képességét vizsgálva megállapították, hogy a talajok adszorpciós kapacitása és CEC értéke maximum görbével írható le, melynek csúcspontja 15 éves termesztési időnél volt

tapasztalható, továbbá ez a tendencia egybe esett a talajban található vas-oxid formák (szabad és amorf) változásával. Vagyis a talaj negatív töltését leárnnyékoló vas-, alumínium-oxid típusú vegyületek mállás hatására, „ledisszociálva” a felületről annak anionos töltését fokozzák (Yu, 1985). További mállás hatására a jelentős adszorpciós kapacitással rendelkező 2:1 típusú agyagásványokban is elszegényedik a talaj, ami együtt jár a CEC és ezáltal adszorpciós kapacitásának csökkenésével.

Mivel a szervesanyag tartalom változása és a talaj-faszén rendszer kora között összefüggés mutatkozik, továbbá a Cu és Zn megkötés és szervesanyag tartalom között bizonyítható az összefüggés, lehetőségünk nyílik a különböző faszén-talaj rendszerek adszorpciós kapacitásának ismeretében megjósolni, hogy a területen uralkodó körülmények között milyen hosszú idő után várható a faszén „eltűnése” (mineralizáció, humifikáció illetve kimosódás következményeként) a talajból. A különböző korú tfr.-ek adszorpciós kapacitásai és kora közötti korreláció paraméterei és az azokból számított kimerülési idő (kontrol talaj adszorpciós kapacitása alapján) a 11. táblázatban látható.

11. táblázat: Korreláció a talaj-faszén rendszerek kora (x) és Cu illetve Zn adszorpciós kapacitásai (y) között

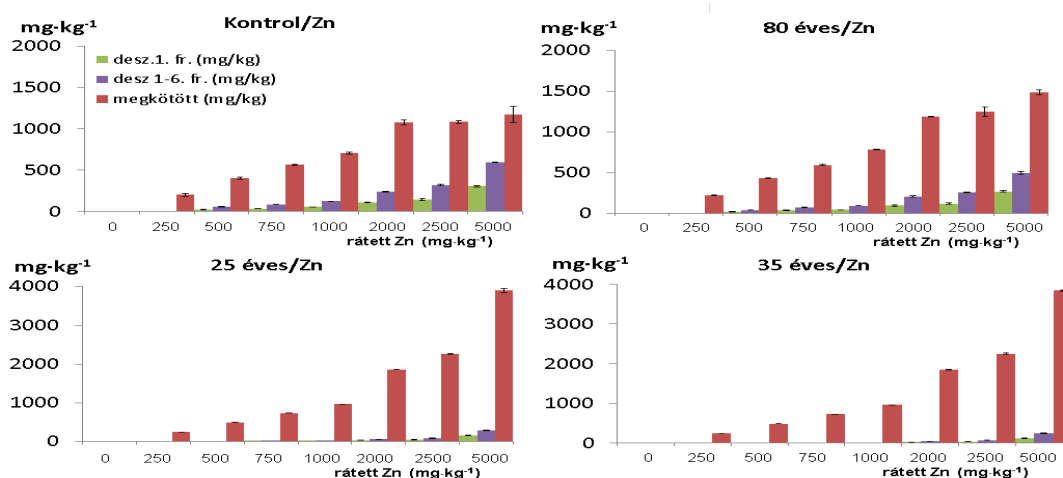
Elem	Adszorpciós kapacitás	Lineáris korreláció		„kimerülési idő”* (év)
		egyenlete	R ²	
Zn	Q _{max}	y = -109,7x + 10 591	0,9612	87,6
	A _L	y = -54,3x + 5 911	0,9796	85,6
	A _F	y = -46,5x + 5 241	0,9780	84,8
	A _S	y = -6,0x + 5 241	0,9796	85,2
Cu	Q _{max}	y = -133,6x + 12 185	0,9662	78,2
	A _L	y = -127,8x + 11 796	0,9654	79
	A _F	y = -31,6x + 2 962	0,9599	78,5
	A _S	y = -148,7x + 13 480	0,9647	78,6

*A faszén feltételezett kimerülési ideje a kontrol talaj adszorpciós kapacitása alapján

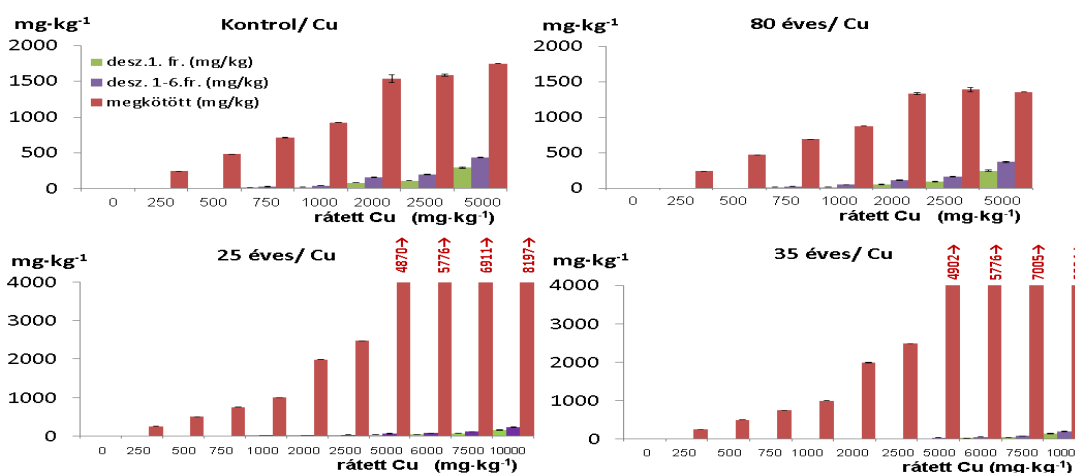
Látható, hogy a különböző modellek adszorpciós kapacitásai alapján közel azonos eredményre jutottunk, vagyis a faszén talajból való kiürülésének ideje kevesebb mint 100 év. Ez alapján megalapozottnak tartom Knicker (2011) megállapítását, mely szerint a pirolizált szerves anyag nem feltétlenül alkalmas a CO₂ talajban történő raktározására több száz évig. Külső körülményektől függően (éghajlat, vegetáció talajtípus) az ily formában talajba juttatott szén kevesebb, mint 100 év alatt visszakerülhet a légkörbe. Nem vitatható azonban, hogy ez idő alatt javítja a talaj tulajdonságait (ld. M4/1-5 táblázatok), pozitívan befolyásolva a benne zajló biogeokémiai folyamatokat.

Jól látható továbbá, hogy a faszén, ebből eredően a különböző növényi eredetű pirolizált szerves anyagok/bioszenek rövid illetve hosszú távon alkalmasak a talaj Cu és Zn megkötő képességét növelni, így ilyen szempontok alapján jól hasznosíthatóak a mezőgazdaságban.

A talaj kation megkötő képessége mellett elengedhetetlen a kation megtartó képesség vizsgálata is, hiszen a kialakult kötéstől függően következtethetünk a folyamat reverzibilitására. A kation megtartó képesség vizsgálatára irányuló kísérleteim (deszorpciós vizsgálatok) során az adszorpciós kísérletnél kapott, különböző Cu és Zn mennyiségekkel terhelt talajokat háttéroldat (0,01M NaNO₃) alkalmazásával, egymást követő többszöri (1-6) extrakciónak vettem alá. A következtetések levonásához nem csak adszorpciós izotermákat használtam - ellentétben a fejezetcímmel-, azonban a talajok elemvisszatartásával kapcsolatos kép kialakításához ebben a fejezetben szükséges foglalkoznom vele. Az eredmények a M4 fejezet 25. táblázatában, és 23. és 24. ábrákon láthatók.



23. ábra A különböző korú talaj-faszén rendszerek Zn megkötő képessége és a megkötött mennyiségek 0,01M NaNO₃-al extrahálható hányadai 6 egymást követő szekvens deszorpciós lépéssel (se értékekkel ábrázolva).



24. ábra A különböző korú talaj-faszén rendszerek Cu megkötő képessége és a megkötött mennyiségek 0,01M NaNO₃-oldattal extrahálható hányadai 6 egymást követő szekvens deszorpciós lépéssel (se értékekkel ábrázolva).

A kiindulási Zn/Cu koncentráció (terhelés) növekedésével monoton növekedést mutat a deszorbeálódó Zn/Cu mennyisége. A kontrol talajnál tapasztalt legnagyobb Zn telítési kapacitás (17,9 mmol/kg) 51%-a, míg a 80 éves tfr. telítési kapacitásának (22,7 mmol/kg) 33%-a

deszorbeálódik 6 egymást követő extrakciós lépés során. A Cu esetében a kontrol talaj telítési kapacitásának (27,4 mmol/kg) 25%-a, míg a 80 éves tfr. telítési kapacitásának (21,3 mmol/kg) 27 %-a deszorbeálódik a 0,01M NaNO₃-oldattal történő rázatás során.

A nagyobb szervesanyag tartalommal rendelkező 25 és 35 éves talaj-faszén rendszerek esetében az elért maximális adszorpciós kapacitások rendre 59,6 mmol/kg Zn illetve 58,7 mmol/kg Zn, melynek 7% illetve 6 % volt extrahálható, míg Cu esetében a vizsgálat során tapasztalt maximális megkötött mennyiségek 129 mmol/kg Cu (25 éves tfr.) illetve 130 mmol/kg Cu (35 éves tfr.) 3% illetve 2%-át sikerült eltávolítani a 6 deszorpciós lépés során.

Minden esetben igaz, nagyobb mennyiségű Zn deszorbeálódik mint Cu, illetve mind a Zn mind a Cu esetében a 6 frakcióval extrahálható Zn/Cu mennyiségének 40-60% - a már az első frakcióval távozik.

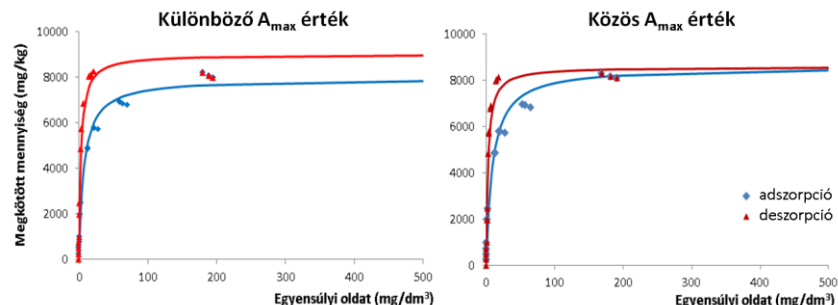
Az eredményekből látható, hogy a nagyobb mennyiségű megkötődés (mmol/kg) a Cu javára minden esetben kisebb mértékű deszorpcióval is jár (Arias, 2006, Wu et al. 1999). A megkötődésnél megmutatkozó jelenség, - miszerint a 80 éves tfr. nagyobb szervesanyag tartalma ellenére kevesebb rézet köt meg - deszorpciós kísérletek tapasztalatai alapján újabb tapasztalattal egészíthető ki. A 80 éves tfr.-nél - a legnagyobb terhelés (5000 mg/kg Cu; 78,7 mmol/kg Cu) kivételével - a kisebb Cu megkötődés kisebb deszorpcióval is jár. Ez szintén alátámasztja azt a feltevést, hogy a 80 éves talajban lévő szerves anyag fejlettebb struktúrával rendelkezik, ami komplexek, kelátkötések kialakulása közben erősebb kötést biztosít a Cu számára, mint a kisebb molekulaméretű, kevésbé kiterjedt struktúrával rendelkező szerves molekula.

„Pseudo” Hiszterézis

A szorpciós folyamatok összehasonlítására informatívnak bizonyult a folyamat során meghatározható hiszterézis távolságok elemzése. Ismert tény, illetve a fentiekből is kitűnik, hogy a talajok által megkötött adszorptívum mennyiségének töredéke nyerhető vissza különböző deszorpciós módszerekkel. Ez a hiszterézis jelensége, mely mögött molekuláris szinten különböző folyamatok állnak.

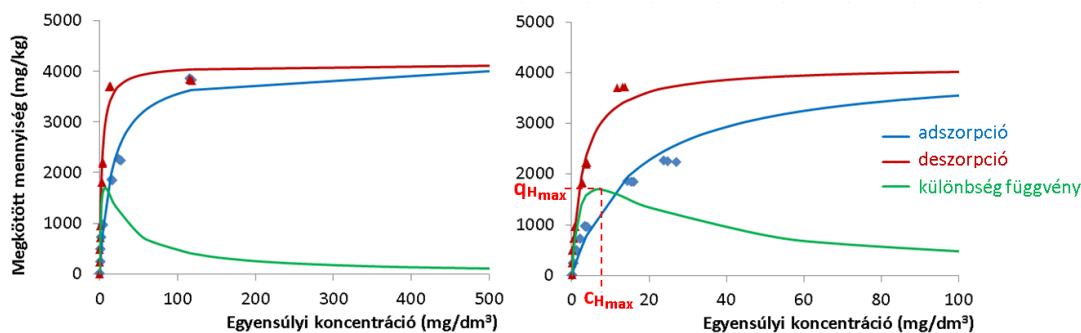
A szorpciós hiszterézis („pseudo hiszterézis”) az adszorpciós és deszorpciós folyamatokra illesztett izotermák együttábrázolásával látható (25. ábra). Problémát jelent, hogy az adszorpciós és deszorpciós folyamatokra illesztett izotermák ugyan azon talajok esetében különböző A_{max} értékekkel rendelkeznek. Ez a jelenség az illesztés során alkalmazott matematikai okokra vezethető vissza (legkisebb eltérés négyzetösszeg a valós és a modell értékek között). A talaj az adszorpció során - adott körülmények között (idő, hőmérséklet, pH,

adszorptívum koncentráció stb.) - elér egy maximális értéket. Az ezt követő szekvens extrakció során, erről az értékről indulva, adott idő vagy adott extraktum térfogat után a talajról már nem deszorbeálódik további adszorptívum. Ez a jelenség az adszorptívum és az adszorbens között kialakult kémiai kapcsolat milyenségétől függően különböző koncentrációknál következik be.



25. ábra: Cu szorpciójára közös illetve különböző A_{max} értékkel illesztett Langmuir- izotermák segítségével megjeleníthető „pszeudo hiszterézis” a 25 éves tfr. esetében

Ahhoz, hogy a hiszterézis különböző talajok esetében összehasonlíthatóvá váljon, a két izoterma (adszorpciós, deszorpciós) közötti különbséget számszerűsíteni szükséges.



26.

ábra: 80 éves tfr. Zn szorpciós folyamataira (adszorpció/deszorpció) illesztett Langmuir- izotermák és az azokból képzett különbségfüggvény

Ennek érdekében adszorpciós és deszorpciós folyamatokra közös A_{max} értékkel illesztett Langmuir- izoterma függvények (25. ábra) különbségfüggvényét ($f(x)$) képeztem (eq. 32.), majd a függvény maximumának ($\lim f'(x)$) meghatározása után (eq. 33.) számszerűsíthetővé vált a maximumhoz tartozó egyensúlyi oldat koncentráció értéke (c_{max}) (eq. 34.), illetve két izoterma görbe „y” irányú (megkötött mennyiség) maximális távolsága (q_{Hmax}) (26. ábra).

$$f(x) = q_{desz} - q_{adsz} = \frac{A_{max} \cdot c \cdot (k_d - k_a)}{(c \cdot k_d + 1) \cdot (c \cdot k_a + 1)} \quad (\text{eq. 32})$$

$$\lim f'(x) = \frac{A_{\max} \cdot (k_a - k_d) \cdot (c^2 \cdot k_d \cdot k_a - 1)}{(c \cdot k_d + 1)^2 \cdot (c \cdot k_a + 1)^2} = 0 \quad (\text{eq.33.})$$

$$c_{\max} = \frac{1}{\sqrt{k_a \cdot k_d}} \quad (\text{eq.34.})$$

12. táblázat: A különböző korú tfr. Zn és Cu szorpciójánál (adszorpció/deszorpció) tapasztalható hiszterézis jellemzésére alkalmas paraméterek.

	Zn					Cu				
	A _L (közös illesztés)		Hiszterézis maximum		$\frac{q_{H_{\max}}}{A_{\max}} \cdot 100$	A _L (közös illesztés)		Hiszterézis maximum		$\frac{q_{H_{\max}}}{A_{\max}} \cdot 100$
	mg/kg	R ²	C _{H_{max}} mg/dm ³	Q _{H_{max}} mg/kg		mg/kg	R ²	C _{H_{max}} mg/dm ³	Q _{H_{max}} mg/kg	
kontrol	1242	0,9676	9,7	462	37	1697	0,9520	3,2	410	24
80 éves	1510	0,9777	9,8	558	37	1345	0,9052	3	422	31
25 éves	4232	0,9734	7,5	1527	36	8579	0,9730	4,7	2659	31
35 éves	4132	0,9708	6,8	1705	41	8449	0,9691	3	3487	41

A hiszterézis távolság ($q_{H_{\max}}$) - kis szervesanyag tartalmú minták esetén hasonló volt (12. táblázat). A kevéssel nagyobb értékek a Zn szorpció javára, a Cu szorpciót leíró, közös A_L értékkel illesztett izotermagörbék rosszabb illeszkedéséből adódhattak ($R^2_{Cu} < R^2_{Zn}$). A magasabb szerves anyag jelenléte a 25 és 35 éves tfr. esetében, a Cu megkötéshez tartozó maximális hiszterézis távolság kétszeresét eredményezi a Zn -nél tapasztalható képest. Ez összhangban van Arias et al. (2006), McLaren et al. (1983), Barow et al. (1989), Wu et al. (1999) eredményeivel.

Továbbá a maximális hiszterézis távolsághoz tartozó egyensúlyi koncentráció ($c_{H_{\max}}$) Cu esetében kisebb egyensúlyi koncentrációnál mutatkozik. Ezek az értékek mind azt bizonyítják, hogy a jóval nagyobb megkötött mennyiség Cu esetében erősebb megkötést is jelent egyben. A 35 éves tfr.-nél tapasztalható, - a szerves anyag fejlettségéről tanúskodó - korábban már kifejtett E4/E6 érték itt is jól láthatóan jelentkezik. Eszerint 25 éves tfr.-el összemérhető szervesanyag tartalom mellett a 35 éves tfr. jellemzően nagyobb hiszterézis távolsággal jellemezhető.

Számtalan tanulmány kimutatta, hogy a batch adszorpciók technikánál tapasztalható hiszterézis jelenség a kinetikailag gátolt folyamatnak (az adszorbens felületről lassan képes csak leszakadni) vagy pedig az irreverzibilis megkötődésnek (pl. csapadékképződés) köszönhető. A Cu heterogén felületen történő megkötődésének energiái széles skálán mozognak. Kis adszorbens koncentrációknál a megkötődés többnyire irreverzibilis, továbbá az irreverzibilisen

megkötődött Cu mennyisége a kontakt idővel növekszik (Harter, 1984). A Cu nagy affinitást mutat a talaj szerves frakciójához illetve a rétegszilikátokhoz is, így azokhoz specifikus kötással rögzülve jelentős szorpciós hiszterézis mutat (Wu et al. 1999). Atanssova (1995) Cu megkötődését vizsgálta vertisolon és planosolon. Míg a planosol esetében nem tapasztalt hiszterézist (durva frakció), addig a nagy agyag és szervesanyag tartalmú vertisol esetében jelentős szorpciós hiszterézis mutatkozott.

4.3.4. Glicerín melléktermék hatása a talaj Zn megkötő képességére

A glicerín a biodízel gyártás során képződő értékes makro- és mikroelemeket tartalmazó melléktermék, ami miatt alkalmas lehet talajerő visszapótlásra. Vízmegkötő képessége miatt előnyösen befolyásolja a talaj vízáteresztő és vízvisszatartó képességét (Czinkota, 2007). A glicerín továbbá könnyen mozgósítható szénforrás a talaj mikrobiális élőlényei számára, így talajba juttatva hosszú távon növelheti a szervesanyag tartalmat (Lee et al. 2001; Németh és Sevella, 2007; Wee és Obbard, 2010; Qian et al. 2011).

A kísérlet megtervezésekor a kérdés az volt, hogy a glicerín melléktermék talajba kerülése hogyan változtatja meg a talaj cink szorpciós képességét, illetve egy cinkkel előzőleg terhelt talaj és azzal egyensúlyt tartó oldat összetétele hogyan változik meg a melléktermék talajba kerülésével. Mivel a glicerín melléktermék pH-ja lúgos így szorpciós kísérleteink során vizsgáltuk a talajban végbemenő pH változást is.

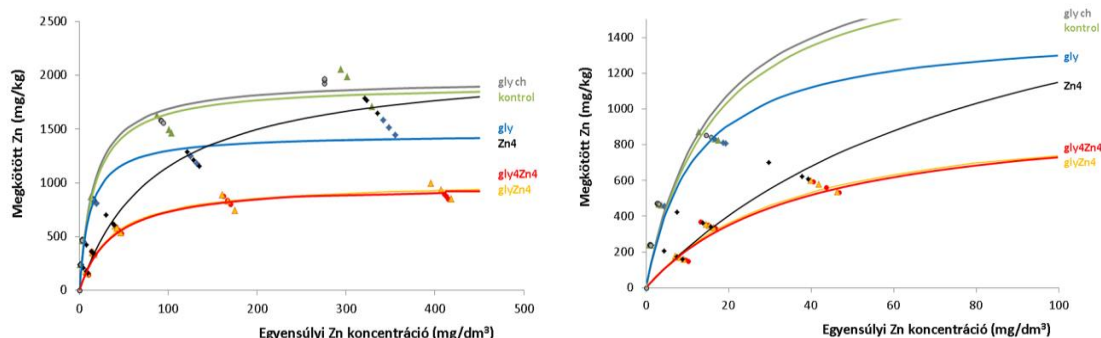
A szorpciós vizsgálatokat barna erdőtalajon (Gödöllő-Szárítópuszta) végeztem. Az alkalmazott glicerín melléktermék paraméterei az M4 fejezet 26. táblázatában látható. A kísérletben alkalmazott kezelések és jelöléseik a 2. táblázatban láthatók.

A kísérleti pontokra Langmuir-, Freundlich- és Sips- izotermát illesztettem. A reziduumok normalitás vizsgálatát alapján megállapítható volt, hogy a modellek alkalmasak a folyamat leírására. Az R^2 értékek alapján (M4/27. táblázat) a legjobb illeszkedést a Sips- izoterma mutatta, a Langmuir- izoterma R^2 értéke kevéssel marad el tőle. A Freundlich- izoterma kis koncentrációknál mutat jó illeszkedést, R^2 értéke alatta marad az előző két modellnek. A vizsgálat értékeléséhez a Langmuir- izoterma paramétereit használtam.

A M4/27. táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy a glicerín melléktermékkel valamilyen módon kezelt talajok az alkalmazott koncentráció tartományban kevesebb Zn-et kötöttek meg (q_{max}), amit alátámasztanak a kísérleti eredményekre illesztett Langmuir- izoterma „ A_L ” paraméterei is.

Mivel az Izoterma „ K_L ” értéke összefüggésbe hozható a megkötődés energiájával, megállapítható, hogy a glicerín melléktermék hatása nem olyan kifejezett, mint az előzetesen

adagolt Zn terhelés, amely jelentősen lecsökkenti a talaj cinkre vonatkoztatott affinitását. A glicerinnel kismértékben megterhelt talaj megnövelte a „ K_L ” értékét, ami magyarázható a melléktermék lúgos kémhatásával. A vegytiszta glicerinnel (gly ch) a kontrollhoz képest nincs szignifikáns hatása a „ K_L ” értékre.



27. ábra Glicerinnel kismértékben megterhelt talaj (Gödöllő-Szárítópusztá) Zn megkötő képességére Langmuir- (L) izoterma modellt alkalmazva. (Nagy és kis koncentráció tartomány)

A görbék lefutása (27. ábra) is mutatja, hogy az izotermák két csoportra oszthatóak. A cinkkel előzetesen nem terhelt talajok izoterma görbéi meredekebbek (kisebb rázóoldat koncentrációnál nagyobb megkötött Zn) mint a cinkkel terhelt talajok. Ez a jelenség jól magyarázható az előzetes érlelés során adagolt 500 mg/kg Zn terhelés hatására bekövetkező, kation megkötésére képes helyek részleges telítődésével.

A két, glicerinnel és cinkkel érlelt talajminta (glyZn4, gly4Zn4) adszorpciós izotermáinak lefutása között jelentős különbség nem mutatkozik, vagyis az adszorpciós maximum tekintetében nem okozott változást a kétszer hosszabb (8 hét) inkubációs idő.

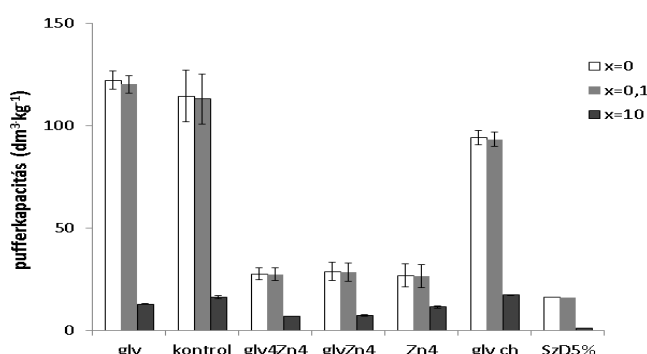
Moore és Dixon (1970) kimutatták, hogy a glicerinnel képes megkötődni a talaj ásványi alkotóin, jelen kísérletben ennek hatása nem volt tapasztalható, a tiszta vegyszer glicerinnel kezelt talajminta Zn adszorpciós tulajdonságai nem tértek el jelentősen a kontrol talajétól.

Az előzetesen csak Zn-el kezelt minta paramétereit, illetve az izotermagörbe lefutását vizsgálva nehezen magyarázható eredményre jutunk: az 500 mg/kg előzetes terhelés ellenére a Zn4 talajminta közel azonos cink megkötésére képes (A_L értéke alapján) mint a kontrol talaj. Különbség csupán a K_L értékben tapasztalható, ami alapján a többi, előzetesen Zn-el kezelt mintával egy csoportba sorolható (glyZn4, gly4Zn4). A probléma megválaszolására alkalmaztam a közös K_L értékkel történő nem lineáris illesztést (ld. 4.2. fejezet Adsz izoterm alk), feltételezve azt, hogy a K_L értéke nem függ a kezeléstől, az egyes minták csak A_{max} értékben különböznek egymástól. Az így kapott izoterma paraméterek a 13. táblázatban láthatók.

13. táblázat: A cink megkötő képesség leírására alkalmazott Langmuir- izoterma paraméterei ($\pm 95\%$ konfidencia intervallum), közös „K” értékkel illetve

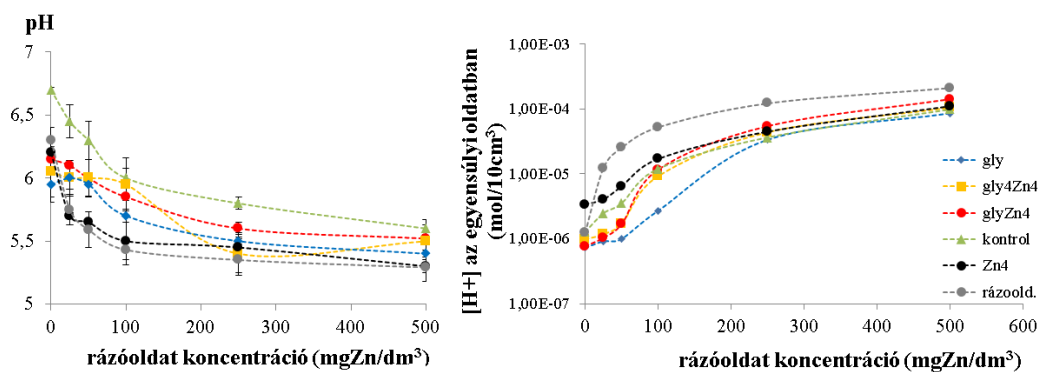
A _L (mg/kg)						K _L (közös) (dm ³ /kg)	R ²
kontrol	Zn4	gly ch.	gly	glyZn4	gly4Zn4		
2098 \pm 75	1573 \pm 66	2077 \pm 76	1651 \pm 69	938 \pm 59	960 \pm 59	0,03475 \pm 0,0035	0,9409

Megállapíthatjuk, hogy az adszorpciós kísérletben tapasztalt maximálisan megkötött cink mennyiség (q_{\max}) (M4/27. táblázat) és a rögzített „K” értékkel történő izotermaillesztés ugyan azt a tendenciát mutatja. Eltérés kizárólag a cinkkel (Zn4) kezelt minta esetében volt tapasztalható. Ezesetben valószínűbbnek tűnik, hogy a Zn terhelés nemcsak kisebb Zn affinitást eredményez, hanem az adszorpciós maximumot illetően is okozott csökkenést. Ez látható ugyan az adszorpciós kísérlet eredményeiből (q_{\max}), azonban a görbeillesztés során az „A_L” paraméterre irreálisan nagy érték adódott.



28. ábra: Az adszorpciós izotermák meredeksége (pufferkapacitás) különböző egyensúlyi oldat koncentrációknál (x), ± 1 szórás értékkel és SzD_{5%} értékkel ábrázolva

A minták pufferkapacitását (adszorpciós izoterma különböző pontokban vett differenciálhányadosa) vizsgálva, jól látható, hogy a növekvő cink koncentráció hatására csökken a talajok pufferkapacitása (28. ábra). Ez a jelenség legkifejezettebb az előzőleg cink terhelésben nem részesült mintáknál (gly, kontrol, gly ch.), amelyek kezdeti nagy pufferkapacitása ($c = 0; 0,1$ pontban) ötödére- tizedére esik vissza, míg az eredetileg cinkkel terhelt minták pufferkapacitása a görbe három vizsgált pontjában kevésbé változik, és alacsony értéket mutat. Megállapítható, hogy hasonló következtetésre jutottunk, mint az előzőekben, vagyis hogy a Zn terhelés hatása a minták pufferkapacitás értékére látványosabb különbségeket okoz, mint a glicerin melléktermékkel történő kezelés.



29. ábra: pH és a titrálható H^+ mennyiségének változása az egyensúlyi oldatokban az adszorpció során ± 1 szórás értékkel ábrázolva. (Az extrapoláció a tendencia érzékeltetését szolgálja, a közbeeső értékek nem értelmezhetőek!)

A pH és a H^+ koncentráció változását vizsgálva minden kezelésnél megállapíthatjuk, hogy az adszorpció során a rázóoldat H^+ koncentrációjához illetve pH-jához képest csökkent az egyensúlyi oldatok potenciometrikusan mérhető és titrálható H^+ koncentrációja (29. ábra). A növekvő cink koncentrációjú rázóoldat H^+ koncentrációjának változásából látható, hogy ez a görbe fut a legmeredekebben felfelé, platója a legmagasabb értéket képviseli, jelezve a cink savanyú hidrolízisét (2.3.1. fejezet). A talajminták egyensúlyi -oldatainál tapasztalható H^+ koncentráció csökkenés a kiindulási cink-oldathoz (rázóoldat) képest több folyamat együttese. Így: (I) a hidrogén és cink ionok között kompetíció zajlik a kötőhelyekért, (II) a nem megkötődött cink ionok hidrolízisének visszaszorulása csökkenti a H^+ ionok mennyiségét (4.3.1. fejezet), (III) a melléktermék bázikus kémhatása növelve a pH-t semlegesíti a H^+ egy részét.

A glicerinnel kezelt minták H^+ koncentráció értéke kisebb értékről indul az adszorpció során, vagyis kevésbé savanyúak, mint azok a talajok, amelyek nem voltak glicerinnel kezelve. Az alkalmazott 1% glicerinnel kezelt talaj H^+ koncentrációra gyakorolt hatása a 2500 mg/kg adszorpciós terhelésig fokozatosan csökken, ekkor az egyensúlyi -oldatok H^+ koncentrációja – az összes kezelés esetében - beáll egy közel azonos értékre. A talaj pH pufferoló hatása jobbnak bizonyul a melléktermékkel kezelt talajoknál, ami magyarázható a melléktermék lúgos kémhatásával.

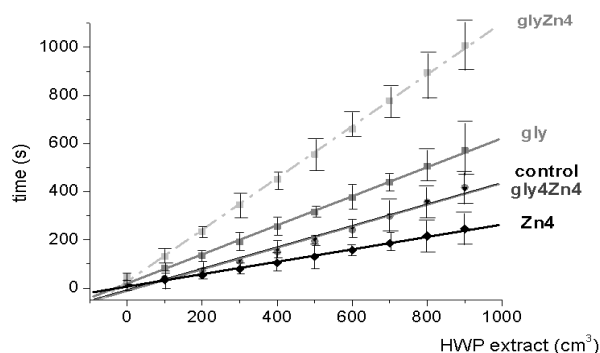
A forró vizes extrakció kísérleti pontjaira illesztett elsőrendű kinetikai egyenlet paraméterei illetve az illesztés alapján becsült paraméterek konfidencia intervallumai a 14. táblázatban láthatóak. A kinetikai modell által számolt és mért értékek különbségei normális eloszlást mutattak, az R^2 értékek alapján kijelenthetjük, hogy az elsőrendű kinetika modell jó illeszkedést mutat a kísérleti pontokra.

14. táblázat: A Zn forró vizes extrakcióját leíró kinetikai görbék paraméterei ($\pm 95\%$ konfidencia intervallum)

	A_d mg/kg	k_a 1/s	R²
gly	3,6 ($\pm 0,14$)	0,0011 ($\pm 1,2 \cdot 10^{-4}$)	0,9666
control	3,1 ($\pm 0,36$)	0,0072 ($\pm 2,4 \cdot 10^{-3}$)	0,8966
gly4Zn4	38,8 ($\pm 0,60$)	0,03951 ($\pm 4,2 \cdot 10^{-3}$)	0,9595
glyZn4	40,2 ($\pm 0,87$)	0,0196 ($\pm 3,2 \cdot 10^{-4}$)	0,9395
Zn4	27,4 ($\pm 1,26$)	0,0585 ($\pm 1,5 \cdot 10^{-3}$)	0,8743

Az előzetesen cinkkel terhelt minták kinetikai görbéi egyértelműen elkülönülnek a cinket nem kapott minták görbeitől. Az előzetesen adagolt cink hatása a nagyobb „A_d” értékben (a forró vízzel extarhálható Zn maximális mennyisége) és a nagyobb „k_a” értékben is látható. A 30. ábrán, az egységnyi forróvizes frakció levételéhez szükséges idők (egyenes meredekségei), illetve ennek reciproka, a térfogati sebesség értékek láthatóak.

A Zn kezelés a talaj vízáteresztő képességére gyakorolt hatását vizsgálva megállapítható, hogy a kizárólagos Zn kezelés megnövelte a talaj vízáteresztő képességét. Ez könnyen magyarázható a nehézfémek kolloidokat kicsapó hatásával, vagyis azzal, hogy a nagyon erősen és gyakran irreverzibilisen adszorbeálódó pozitív cink ionok a talajkolloidok jellemzően negatív töltését semlegesítik, ezzel a duzzadt állapotukat megszüntetik, diszperzitás fokuk csökken, elősegítve ezzel a pórusokon átáramló víz mozgását.



	glyZn4	gly	kontrol	gly4Zn4	Zn4
egyenes meredeksége (s/cm³)	1,07	0,60	0,45	0,44	0,26
térfogati sebesség (cm³/s)	0,93	1,66	2,22	2,27	3,84

30. ábra: Forró vizes (HWP) cink extrakció kinetikai görbéi (± 1 szórás értékkel ábrázolva). (Az extrapolációt kizárólag a tendencia érzékeltetését szolgálja, a közbeeső értékek nem értelmezhetőek!)

Ellentétben a megkötődési folyamatokkal, deszorpció esetében különbség mutatkozik a két, glicerinnel és cinkkel kezelt (gly4Zn4, glyZn4) minta között (30. ábra). Azok a minták, amelyeket először egy hónapig glicerinnel, majd a szükséges cink terhelés hozzáadása után további egy hónapig – összesen 2 hónapig - érleltünk (gly4Zn4) gyorsabban ($2,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) adták le közel azonos cink mennyiséget, mint azok a minták, amelyek összesen egy hónapig, egyszerre glicerinnel és cinkkel (glyZn4) voltak érlelve ($0,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Itt valószínűleg a

hosszabb érlelési idő hatására a glicerín oly módon alakult át a talajban (mineralizálódott vagy szerves kötésbe került), hogy már nem volt képes kifejteni a vízáteresztést gátló hatását.

Hasonló eredményre jutunk, ha a deszorpció leírására kinetikai paraméterként a talajon átfolyt forró víz térfogatát használjuk. Látható, hogy a talajon megkötődött Zn mennyiségének feleződéséhez mekkora átfolyt forró vízre van szükség a Zn-el kezelt minták esetében (15. táblázat).

15. táblázat: A Zn forró vizes extrakcióját leíró kinetikai görbe paraméterei ($\pm 95\%$ konfidencia intervallum).

	A_d (mg/dm ³)	k_d (1/cm ³)	$h_{1/2}$ (cm ³)	R^2
gli4Zn4	3,75 ($\pm 0,12$)	0,0088 ($\pm 0,0003$)	78,67	0,9766
gliZn4	4,97 ($\pm 0,08$)	0,0070 ($\pm 0,0005$)	98,8	0,9889
Zn4	3,98 ($\pm 0,10$)	0,0126 ($\pm 0,0061$)	55,1	0,9536

Jól látható, hogy hasonló „kioldható” koncentrációkat kapunk, a minták kinetikai állandó értékében. A felezési térfogat értékében azonban különböznek, vagyis a glicerines kezelés esetében több átáramlott forró vízre van szükség közel azonos Zn mennyiség lemosásához.

A glicerín, mint deszorpció folyamatot módosító tényező ebben a kísérleti beállításban úgy jelentkezik, hogy azokról a talajokról, amelyek glicerinnel voltak érlelve (gly4Zn4 és glyZn4), kevéssel több cink mosható le forró vízzel (38,8 és 40,2 mg/kg) mint arról a talajról, ami melléktermékkel nem volt kezelve (Zn4 27,4 mg/kg). Továbbá megállapítható, hogy a nagyobb cink mennyiséget lassabban, időben elhúzódva adják le a mellékterméket kapott minták. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ezek a mennyiségek nem összemérhetőek az előzetes terhelés nagyságával (500 mg/kg).

A 16. táblázatban láthatóak a különböző szorpció kísérletek esetében tapasztalt, talajjal egyensúlyt tartó oldatfázis Zn mennyiségei, egy kiszemelt terhelésnél (500 mg/kg Zn= 500 μ g/g talaj). Ezekben az esetekben 500 μ g/g Zn van a talajon vagy előzetes terhelés formájában, vagy az adszorpció kísérlet rázóoldatának köszönhetően (50 mg/dm³ koncentrációjú rázóoldat esetén egy g talajra eső Zn mennyisége 500 μ g). A HWP értékeknél (szürke sorok) az 500 mg/kg előzetesen terhelt talajmintákról (30 g) forró vízzel „leolott” (10x100 cm³) Zn mennyiség látható az 1 g talajról extrahálható Zn (μ g) dimenzióban.

Az egyes egyensúlyi Zn koncentrációk között az egytényezős ANOVA vizsgálatok (Tukey féle páros teszt, LSD_{5%}) szignifikáns különbségeket mutattak (gly-control; gly-Zn4; gly-Zn4_{HWP}; control-glyZn4_{HWP}; Zn4-glyZn4_{HWP}; gly4Zn4_{HWP}-Zn4_{HWP}; glyZn4_{HWP}-Zn4_{HWP}). Látható azonban az is, hogy az értékek hasonlóak, vagyis a talajról deszorbeálódott cink mennyiségeket nem befolyásolja jelentősen sem a cinkkel való érlelési idő (1 vagy két hónap

érlelés, vagy 20 h rázatási idő az adszorpciós kísérlet során), sem a szorpciós vizsgálati módszer (szobahőmérsékleten végzett Batch módszer vagy forró vízzel végzett extrakció).

16. táblázat: A glicerinnel történő kezelés hatása a talaj Zn visszatartó képességére különböző kísérleti körülmények között

módszer	Kezelések	Zn koncentráció az egyensúlyi oldatban* ($\mu\text{gZn/g}$ talaj)	Zn koncentráció előzetes terhelés / rázóoldat ($\mu\text{gZn/g}$ talaj)
adszorpciós kísérlet	gly	45,1	500
	gly4Zn4	39,1	500
	glyZn4	35,3	500
	control	34,2	500
	Zn4	32,7	500
HWP	gly4Zn4	41,4	500
	glyZn4	45,5	500
	Zn4	30,2	500
LSD _{5%}		6,88	
módszer	Kezelések	Forró vízzel extrahálható Zn $\mu\text{gZn/g}$ talaj**	Zn koncentráció előzetes terhelés / rázóoldat ($\mu\text{gZn/g}$ talaj)

* (1 g talaj + 10 ml oldat) ** (Σ 10 frakció; 30 g talaj - 10x100 cm³ extraktum)

4.3.5. Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) és Co(II) kompetitív megkötődésének értékelése különböző korú talaj - faszén rendszerekben

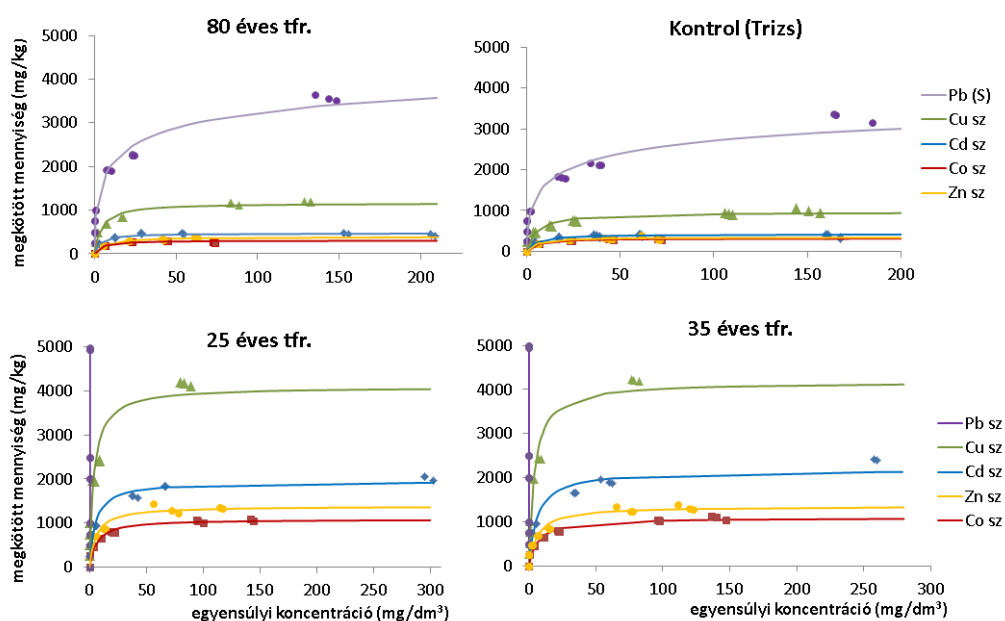
Kísérleteimet különböző korú (25, 35 és 80 éves), természetes körülmények között fejlődő (barna erdőtalaj, Trizs) talaj-faszén rendszereken (felhagyott faszénégető boksák bolygatatlan feltalaja) végeztem. A vizsgálatok értékelését megoszlási hányados segítségével a 4.2.1. fejezetben már részleteztem. Alább az adszorpciós izotermák illesztéséből levonható következtetéseimet ismertetem.

A megkötődés leírására Langmuir-, Freundlich- és Sips- izoterma modellt is alkalmaztam. A Langmuir- izotermák és az izoterma paraméterek az M4 fejezet 28. táblázatában és 31. ábrán láthatók. A Freundlich- és Sips- izotermák paramétereit az M4 fejezet 29. táblázatában mellékeltem.

Az M4/28. táblázat adataiból látható, hogy a talaj ólom-ion megkötő képessége kiemelkedő a többi ionféleséghez képest, ami egybevág számtalan kísérleti eredménnyel (Fontes et al. 2000, Sipos et al. 2008, Zhang et al. 2011, Jiang et al. 2012). Ez a nagy eltérés tompul, sőt kisebb eloxidálható szervesanyag tartalommal rendelkező talajoknál (kontrol és 80 éves tfr.) el is tűnik, ha a megkötött mennyiség dimenziója nem mg/kg, hanem mmol/kg. Ezen esetben a maximálisan megköthető ólom ionok anyagmennyisége megegyezik a maximálisan megköthető Cu ionok mennyiségével (17. táblázat).

A nagyobb szervesanyag tartalommal rendelkező talajok (25 és 35 éves tfr.) szorpciójáról nem vonhatunk le következtetést csupán az izoterma paramétereiből, mivel az ólom esetében még

igen messze vagyunk az ólom telítési kapacitástól. Az ólom megkötését leíró kísérleti pontokra a Langmuir- izoterma nem illeszkedik kellően jól, még a kisebb szervesanyag tartalmú talajoknál sem. A Freundlich- izoterma jobban leírta a folyamatot (M4 fejezet 29. táblázat). Ez egybevág Martinez-Villegas et al. (2004) eredményeivel, mely szerint pH>5 esetén az ólom talajon történő megkötődésének leírására a Freundlich- modell jobb illeszkedést mutat, mint a Langmuir- modell.



31. ábra: Különböző korú talaj-faszén rendszereken történő Pb(II) Cu(II) Cd(II) Co(II) és Zn(II) kompetitív megkötődésének leírása Langmuir- és Sips- (S) izotermákkal

A 17. táblázat (mmol/kg) alapján felállítható megkötődési sorrend $Pb \geq Cu > Zn \geq Co > Cd$. Ez a sorrend a Cd helyétől eltekintve megegyezik a K_d (megoszlási hányados) alapján felállított sorrenddel (ld. 4.2.1. fejezet). Ott a Cd a sor közepén, a Cu és a Zn között helyezkedett el, itt a sor végére szorult, ami viszont egybevág más irodalmi adatokkal (Benedetti et al. 1995; Jang et al. 1998; Fontes et al. 2000; Anoniadis és Tsadilas, 2007). A Cd^{2+} ion mobilitását Smolders és Mertens (2013) „soft” jellegével magyarázza. Ennek köszönhetően kovalens kötással belső szférás komplex kialakítására nagyobb hajlandóságot mutat, mint a „hard” jellegű kationok (pl. Ca^{2+}), azonban nagy ionrádiusza miatt (95 pm) nehezen képes bejutni az oxid-hidroxid típusú vegyületek kristályrácsainak hézagaiba, így nem képes beépülni Al^{3+} (50 pm) és Fe^{3+} (61 pm) helyére az agyagásványok oktaéderes rétegébe sem. Ezen okok miatt a talajok Cd megkötése jellemzően reverzibilis, a megkötött Cd több mint 80%-a két év elteltével, még semleges pH körüli tartományban (pH<6,5) is visszanyerhető.

A 17. táblázat adataiból látható, hogy az ötféle ion adszorpciós maximumát mmol/kg dimenzióban szummázva, nem kapjuk meg a talaj CEC értékét. Ennek elsődleges oka az, hogy

a CEC érték \sim pH7 (ammónium-acetát) értéknél előálló felületi töltésmennyiséget tükröz, míg esetünkben az adszorpciós maximum az oldat és szilárd fázis által kialakított egyensúlyi pH-ra (\sim pH5) jellemző felületi töltést tükrözi. Az viszont jól látható, hogy az összes aktív hely (CEC) hasonló hányada vesz részt az egyes ionféleségek megkötésében, függetlenül a szilárd fázis tulajdonságától. A %-os adatok arról tanúskodnak továbbá, hogy a magas szervesanyag tartalmú talajok esetében (25 és 35 éves tfr.) az ólom ionok megkötődése minden ionfajta szorpcióját visszaszorította.

17. táblázat: A szimultán (ötelemes) megkötődés maximálisan megköthető mennyiségei mmol/kg dimenzióban Langmuir- izoterma alapján. Az öt elemre vonatkozó szorpciós kapacitások összege a CEC érték százalékában.

	A mmol/kg és CEC % dimenzióban						CEC*
	Pb	Cu	Cd	Co	Zn	Σ	cmol/kg
kontrol	15,9 13%*	15,1 13%*	3,73 3%*	5,45 5%*	5,28 5%*	45,5 40%*	11,6
80 év	16,7 16%*	18,3 17%	4,18 4%	5,21 5%	5,99 6%	50,4 47%*	10,7
25 év	24~	64,8 11%	17,3 3%	18,4 3%	20,9 4%	145,4 26%*	56,4
35 év	24~	65,8 11%	19,4 3%	18,5 3%	20,7 4%	148,4 26%*	58,1

~ nem telítési maximum *CEC érték százalékában

Az előzőekben már említett volt a probléma, mely szerint szimultán megkötődés esetén, jogos ellenérvek merülnek fel a Langmuir- izoterma létjogosultságát illetően (több ion verseng a kötőhelyekért). Megoldásként a kompetitív megkötődésre léteznek Langmuir- izoterma-hoz hasonló modellek Kónya és Nagy (2009) illetve Xue et al. (2009) nyomán. Ez az izoterma (eq. 14) levezethető egy olyan rendszerre, amiben egymással kompetícióban álló adszorptívumok vannak jelen. Így viszont figyelmen kívül hagyhatjuk a talajban eredetileg jelenlévő ionokat.

A többelemes kompetícióra levezetett Langmuir- típusú izotermát (eq. 14.) nem lineáris illesztés segítségével az ötelemes szimultán megkötődésre alkalmaztam. A kapott paraméterek a 18. táblázatban láthatók. Az illesztéshez Microsoft Excelben, dr. Tolner László által készített programot használtam, mely a mért és a modell által számolt legkisebb „eltérésnégyzetösszeg” (SQ) minimalizálásán alapul.

18. táblázat: A Langmuir- izoterma (eq.12.) nem lineáris illesztéséből és a Kompetitív izoterma (eq.14.) nem lineáris illesztés során nyert paraméterek összehasonlítása. A Langmuir- izoterma egyelemes (Cu vagy Zn) szorpciós kísérlet adataira volt illesztve. A kompetitív izoterma ötelemes (Cd, Co, Cu, Zn, Pb) kompetitív megkötődés esetén két-két ion egyensúlyi koncentrációjára (mg/dm³) és megkötött mennyiségeire (mg/kg) volt alkalmazva.

Minta	kompetíció típusa	kompetitív izoterma				egyelemes Langmuir			
		A_{max}	K_1	K_2	R^2	$A_L(1)^*$	$K_L(1)^*$	$A_L(2)^*$	$K_L(2)^*$
80 éves tfr.	Cu- Zn	1127	0,2775	0,0015	0,9585	1164	0,2440	392	0,1691
	Zn - Cu	392	0,1611	0,0011	0,9902	392	0,1691	1164	0,2440
	Zn - Co	172	0,3713	0,1858	0,9980	392	0,1691	307	0,2466
	Co - Zn	124	0,7249	0,4771	0,9981	307	0,2466	392	0,1691
25 éves tfr.	Cu- Zn	2098	1,0396	0,0135	0,6811	4097	0,2664	1384	0,1797
	Zn - Cu	1189	0,2144	0,4987	0,7948	1384	0,1797	4097	0,2664
	Zn - Co	1148	0,2038	0,0250	0,9467	1384	0,1797	1085	0,1677
	Co - Zn	756	0,3006	0,1178	0,9510	1085	0,1677	1384	0,1797

*a kompetitív izoterma különböző pozícióiban (1.,2.) lévő elemek megfelelő paraméterei az egyelemes Langmuir- izoterma alkalmazásakor

Kérdésként merül fel, hogy az A_{max} értéke mivel azonosítható. A levezetés szerint a szilárd fázis által megköthető összes kationt jelenti. Az illesztés eredményei alapján (18. táblázat), kis szerves anyag tartalmú talajnál (80 éves tfr.), szorpciós tulajdonságokban igen különböző elemek esetén (Cu-Zn), az A_{max} érték az első számú (c1-q1) kation megkötött mennyiségéhez áll közel. Ha viszont szorpciós tulajdonságban hasonló elemek között kívánunk sorrendet felállítani (Zn-Co), a fenti következtetés már nem állja meg a helyét, a kapott paraméterek csak tendenciájukat illetően irányadóak. Nagy szerves anyag tartalmú talajoknál (25 éves tfr.) már Cu-Zn kompetíció vizsgálatok sem kapunk valósághoz közeli értékeket, itt már kizárólag csak a két kompetáló elem szorpciója közötti tendencia látható.

Látható továbbá az értékekből, hogy a modell nem kommutatív, vagyis a kompetáló kationok felcserélésével az esetek többségében eltérő eredményhez (K) jutunk.

A fentiek ismeretében meg kell továbbá jegyezni, hogy az A_{max} értéke nehezen helyettesíthető konkrét értékkel (pl. CEC). Az előzőekben már tárgyalt CEC értéke pH függő, a szorpciós folyamatok során előálló pH, pufferelés nélkül jelentősen különbözhet ettől. Ebből adódóan minden egyes kationra vonatkozóan más az A_{max} értéke mind kémiai milyenségtől, mind az egyéb kationok mennyiségétől függően. Erre legjobb példa a M4/24. táblázat és a 18. táblázat adatainak összevetésekor látható. Ha a talajon az egyik legjobban kötődő Cu^{2+} egyedüli megkötését vizsgáltam, a kontrol, 80 éves, 25 éves, 35 éves talajokra rendre 27, 23, 125, 127 mmol/kg A_{max} érték adódott. Ha a Cu^{2+} mellett 4 másik ion is jelen volt (Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) a megkötődésnél, az egyes ionok A_{max} értékének szummázásakor 46, 50, 145 és 148 mmol/kg adódott. Vagyis az A_{max} érték nem tekinthető konstansnak egy adott adszorbens esetén, hanem függ az alkalmazott további adszorptívumok kémiai minőségétől. Mindezek ellenére az A_{max} és a CEC fontos paraméterek, melyek közül a CEC -ről számos esetben kimutatott, hogy jól korrelál egyes kationok, például Cu(II) vagy az Pb(II) talaj által megkötött mennyiségével (Liang et al. 2010).

A CEC érték azonban függ a talaj szerves és szervetlen talajalkotóinak felületi töltésétől, a fenti korreláció tovább bontható, mely alapján az Pb és a Cu megkötődése talajon korrelál a talaj szervesanyag tartalmával, míg a Cr, Cd, Ni, Zn visszatartása elsősorban az agyagásványoktól, oxidoktól (kaolint, gibbszit vermikulit) függ (Covelo et al. 2007b, Guo et al. 2006).

Elméleti síkon lehetőségünk nyílik két kiszemelt ionféleségre (Cu illetve Zn) felírni kompetitív Langmuir- izoterma egyenletet (eq.14.) az egyensúly állapotában:

$$\frac{q_{Cu}}{q_{Zn}} = \frac{A_{\max(Cu)} \cdot k_{Cu}}{A_{\max(Zn)} \cdot k_{Zn}} \cdot \frac{c_{Cu}}{c_{Zn}} \quad \text{eq. 35.}$$

Ábrázolva a mérési adatokat (c_{Cu}/c_{Zn}) és azokból számolt értékeket (q_{Cu}/q_{Zn}) az egyenesek meredeksége tartalmazza az „ A_{\max} ” és „ k ” értékek hányadosát. Néhány példa az ötelemes kompetíció esetén felírt, kétionos egyensúlyt jellemző lineáris egyenletére a 19. táblázatban látható.

19. táblázat: Kompetitív izoterma alkalmazása, két elemre felírt szorpciós egyensúly (eq. 35.) esetén (x-c, y-q)

Minta *	Cd/Co		Zn/Co		Cu/Zn		Cu/Cd		Pb/Cu	
	egyenlet	R ²	egyenlet	R ²	egyenlet	R ²	egyenlet	R ²	egyenlet	R ²
kontrol	y= -0,45x+1,8	0,86	y=0,57x+0,5	0,22	y=-0,12x+2,5	0,77	y=-0,19x+2,4	0,73	y=-0,01x+1,9	0,48
80 éves	y=-0,54x+2,4	0,96	y=0,56x+0,4	0,09	y=-0,08x+2,5	0,85	y=-0,24x+2,8	0,81	y=-0,04x+2,1	0,97
25 éves	y=-0,13x+1,8	0,47	y=-0,3x+1,6	0,55	y=-0,01x+1,5	0,03	y=-0,07x+1,8	0,29	**	**
35 éves	y=-0,31x+2,5	0,99	y=-0,5x+1,2	0,67	y=-0,02x+1,7	0,17	y=0,001x+1,1	0,01	**	**

* Trizs, talaj-faszén rendszerek

** C_{Pb}= 0 mg/dm³

Látható az R² értékekből, hogy a legtöbb esetben a kísérleti pontok nem írhatóak le csupán egy egyenlessel - elsősorban a magas szervesanyag tartalmú talajoknál (25 és 35 éves tfr.), illetve azoknál az elemeknél, melyeknek szorpciós viselkedése hasonló (Zn-Co). Továbbá, ebben az esetben is (eq.35.) egyfajta linearizálás történt, melyről az előzőekben már megállapítást nyert, hogy jelentős torzító hatással bír.

Mind a kompetitív megkötődésre, mind az ioncserére levezetett modellek jól alkalmazhatóak tiszta rendszerekben, mint például kation cserélt bentoniton (Nagy et al. 2015), Ca-montmorilloniton (Nagy és Kónya, 1992), azonban talajon történő megkötődés leírására, a szorpció termodinamikai körülményeinek jellemzésére feltételesen alkalmas (Xue et al. 2009).

Fontes et al. (2000), Fontes és Gomes (2003), Markiewicz-Patkowska et al. (2005), Serrano et al. (2005), Seo et al. (2008), Sipos (2009), Fontes and Santos (2010), Molina et al. (2010), Fonesca et al. (2011), Langmuir- izotermát alkalmaztak kompetitív kationmegkötés leírására, annak köszönhetően, hogy jó illeszkedést mutat a kísérleti pontokra.

Ha a Langmuir- izoterma paramétereit alkalmazva összehasonlítom az egyelemes Zn/Cu megkötődésnél kapott értékeket (M4 fejezet 23. és 24. táblázat) az ötelemes szimultán megkötődésnél kapott eredményekkel, a következő következtetésekre jutottam (20. táblázat, 32. ábra).

Mind a réz min a cink esetén megállapítható, hogy az izotermafüggvény illeszkedése jobb, ha egy adszorptívum van jelen az oldatban (Vega et al. 2008). Ilyenkor sokkal kevésbé érzetik hatásukat a háttérben lejátszódó összetett folyamatok (ioncsere, kompetíció, többletanyag pufferrendszerben beálló egyensúlyi folyamatok, esetlegesen előálló redoxi folyamatok) melyek módosítják a megoszlást a szilárd és folyadékfázis között. Ezt a hatást hivatott kiküszöbölni az általam is minden esetben alkalmazott 0,01M NaNO₃-oldat, azonban ezek a próbálkozások sem visznek megfelelő közelségbe azokhoz a körülményekhez, amelyek természetes körülmények között előállnak egy talajban. A tudományos irodalom, különböző megfontolásból számtalan háttéroldatot alkalmaz mind kémiai mind koncentráció szempontjából (Weng 2004, Arias 2005, Singh 2006, Pérez-Novo et al. 2008, Abat 2012, Silbert 2012).

20. táblázat: A szimulán (ötelemes) és az önálló (egyelemes) Cu vagy Zn megkötődést leíró Langmuir-izotermák paramétereit a különböző korú talaj-faszén rendszerek esetén (Trizs)

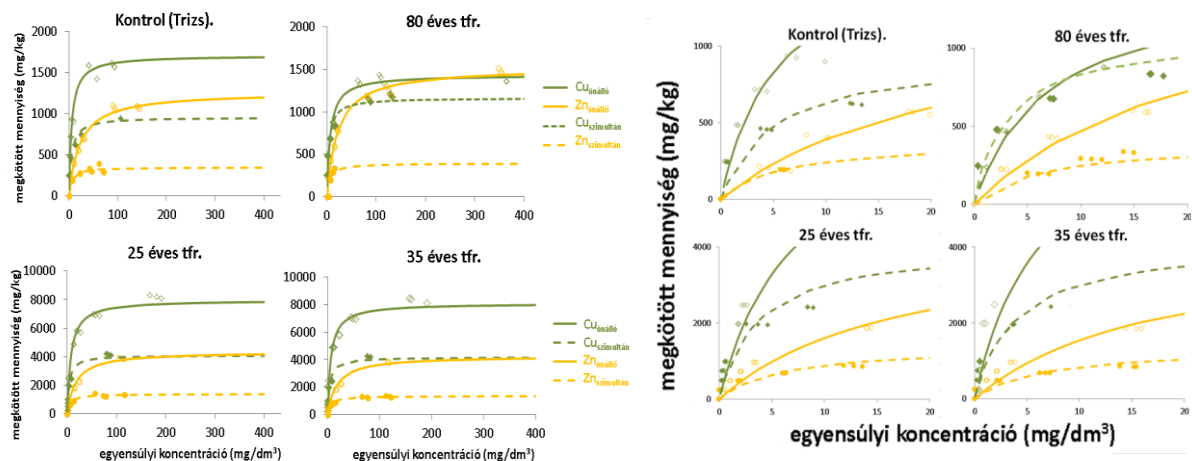
Cu	Önálló				A ₀ /A _{Sz} *	Szimultán			
	A _L		K _L	R ²		A _L		K _L	R ²
	mg/kg	mmol/kg	dm ³ /kg			mg/kg	mmol/kg	dm ³ /kg	
kontrol	1712	27	0,1882	0,9779	1,8	958	15,1	0,1942	0,9531
80 év	1435	22,5	0,1471	0,9862	1,2	1165	18,3	0,2438	0,9552
25 év	7974	125	0,1393	0,9831	1,9	4097	64,8	0,2655	0,9414
35 év	8092	127	0,1583	0,9742	1,9	4175	65,8	0,2537	0,9333

Zn	Önálló				A ₀ /A _{Sz} *	Szimultán			
	A _L		K _L	R ²		A _L		K _L	R ²
	mg/kg	mmol/kg	dm ³ /kg			mg/kg	mmol/kg	dm ³ /kg	
kontrol	1265	19,3	0,0449	0,9855	3,7	345	5,28	0,2050	0,9644
80 év	1522	23,3	0,0458	0,9912	3,9	392	5,99	0,1691	0,9874
25 év	4350	66,5	0,0584	0,9742	3,1	1384	20,9	0,1797	0,9351
35 év	4259	65,1	0,0567	0,9722	3,1	1354	20,7	0,1625	0,9339

*adszorpciós kapacitások hányadosa, az egyelemes (A₀) és a szimultán ötelemes (A_{Sz}) kísérletből számítva

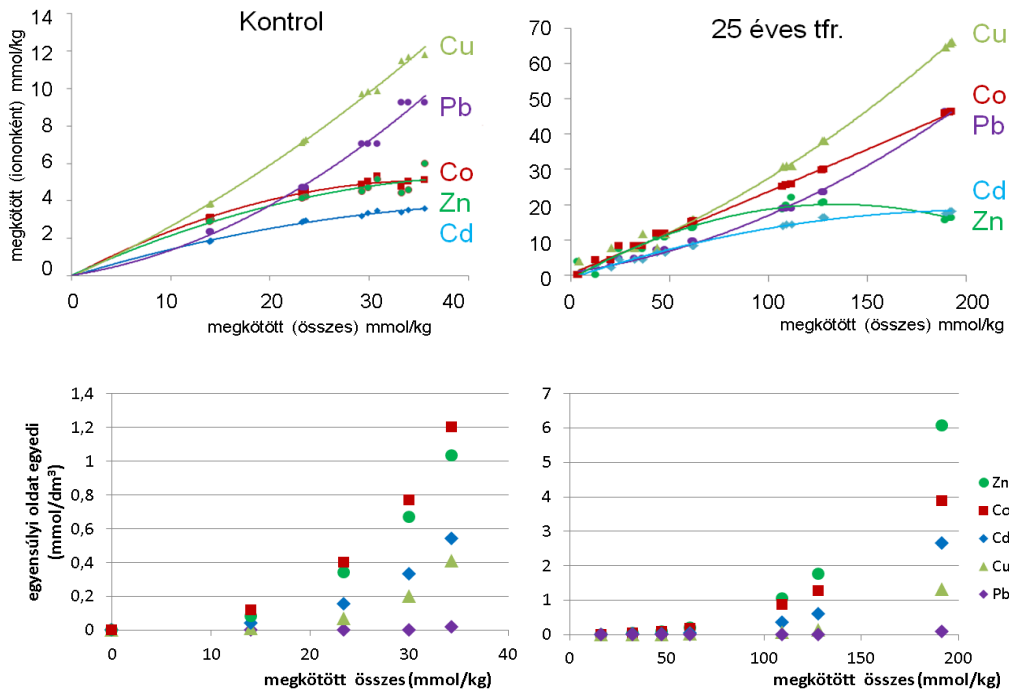
Mind az „A_L” mind a „K_L” értékek nagyobbak adódnak monoelemes megkötődés esetén rézre nézve, mint cinkre. Ötelemes kompetitív megkötődéskor a Cu egyedüli megkötődésénél tapasztalható érték jelentősen csökken a többi kompetícióban lévő – elsősorban Pb – elemnek köszönhetően. Így az „A_L” értéke Cu esetében a felére (kivéve 80 éves tfr), Zn esetében harmadára illetve negyedére esett vissza a talaj szerves széntartalmától függően. A Cu esetén a 80 éves tfr. rendszernél tapasztalható jelenség, miszerint a talaj mind az egyelemes mind a szimultán 5 elemes megkötődéskor közel ugyan annyi rézet kötött meg, magyarázható azzal, hogy ez a fejlett szervesanyag tartalommal rendelkező talaj (ld. M4/3. táblázat E4/E6) a réz megkötésére specifikus kötőhelyekkel rendelkezhet (Bradl, 2004, Adriano, 2001).

A Zn esetén a „ K_L ” értéknél érdekes jelenség tapasztalható, miszerint értéke nagyobb, ha a Zn kompetícióban van, mintha monoelemként kötődne meg (39. táblázat). Ismerve azt, hogy „ K_L ” értékében benne foglaltatik - az adszorbens affinitása mellett - a rendszerben jelenlévő, az adszorbenssel kompetícióban lévő ion(ok) hatása is, ez a jelenség nehezen magyarázható egy kevésbé kötődő elem esetében.



32. ábra: Cu és Zn monoelemes és 5 elemes kompetitív megkötődésének összehasonlítása különböző korú talaj-faszén rendszerekben (Cu_{önálló} —; Cu_{szimultán} - - -; Zn_{önálló} —; Zn_{szimultán} - - -)

A 32. ábra jobb oldalán - ahol az egyensúlyi oldat kis koncentráció-tartománya van felnagyítva - látható, hogy az önálló és kompetitív megkötődés során mért eredmények és az izotermagörbék lefutása kis koncentráció tartományban megegyező, vagy legalább is hasonló képet mutat mind a Cu mind a Zn esetében. Az adszorpciós izotermák elkülönülése a koncentráció növekedésével éri el az ábra bal oldalán látható tendenciát. Ez a jelenség látható a 33. ábrán is, ahol az iononként megkötött mennyiségek (mmol/kg) láthatóak az összes megkötött mennyiség (mmol/kg) függvényében a 25 éves tfr. és a hozzá tartozó kontrol talaj (Trizs) esetében.



33. ábra: Az egyes elemek megkötődésének aránya az ötelemes kompetitív megkötődés különböző koncentráció tartományában, illetve az egyes állapotokhoz tartozó egyensúlyi koncentrációk - Trizs. (A pontokra illesztett görbe kizárólag a jobb láthatóságot szolgálja.)

A 32. ábra felső két grafikonja alapján arra a következtetésre juthatnánk, hogy kis koncentrációknál a Cu mellett a Zn is és a Co is nagyobb mennyiségben kötődik, mint az ólom. Azonban megfigyelve az alsó két grafikon - ahol az egyes szorpciós pontokhoz tartozó egyensúlyi oldat koncentrációk vannak ábrázolva - belátható, hogy ezen a szakaszon az egyensúlyi oldat Pb koncentrációja 0, vagyis a legjobban kötődő Pb nem kompetál a többi ionnal, elegendő mennyiségű potenciális kötőhely van akár még a kisebb intenzitással kötődő Co és Zn számára is. Amint az oldat fázisban megjelenik a Cu, a megkötött Co és Zn hányada visszaesést mutat.

A fenti jelenségek arról tanúskodnak, hogy a kompetíció a potenciális kötőhely telítődésével egyre intenzívebb, és nagyobb koncentráció-tartományban érezteti hatását (Saha et al. 2002; Antoniadis és Tsadilas, 2007).

5. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK

A leggyakrabban alkalmazott empirikus modellek talajon történő megkötődés leírására a megoszlási hányados (K_d), a Freundlich- (~1900) és a Langmuir- (1916) izoterma. Mindhárom modell jól alkalmazható, azonban következtetések levonásakor figyelemmel kell lenni a modell mögött álló fizikai és kémiai folyamatokra.

A **megoszlási hányados (K_d)** értékek irányadóak lehetnek a talaj vagy adszorbens adszorptívumra vonatkozó affinitásával kapcsolatban. Kompetitív adszorpció esetén megkönnyíti a megkötődési sorrend felállítását a szorpciós folyamat egy adott pontján, elkerülve az illesztésből adódó esetleges hibákat. A talaj-faszén rendszerek 5 elemes kompetitív szorpciójával kapcsolatban a következő sorrend állítható fel a megoszlási hányadosok alapján: $Pb \gg Cu \gg Cd \geq Zn \geq Co$.

A megoszlási hányados értékek lehetőséget adnak korreláció vizsgálatra, melynek segítségével összefüggés mutatható ki egy talaj adott elemre vonatkozó szorpciós képessége és valamely tulajdonsága között. Szoros összefüggést ($R^2 > 0,88$) sikerült kimutatni a szorpciós kísérlet során az egyensúlyi rendszerben előálló pH és a megoszlási hányados logaritmus között. Ezen összefüggések alkalmazhatóságát azonban fenntartással kell kezelni, mert a logaritmus transzformáció jelentős torzítást idéz elő a mért értékekben, ezáltal alkalmazása téves következtetések levonásához vezethet.

A K_d érték nem ad kellő információt a talaj - adott adszorptívumra vonatkozó - telített vagy telítetlenségével kapcsolatban. Ahhoz, hogy ezzel kapcsolatban következtetést tudjunk levonni, egy adszorpciós sor felvételére van szükség, ha pedig erre lehetőségünk nyílik, az **adszorpciós izotermák** alkalmazásával pontosabb és hasznosabb következtetések levonására nyílik lehetőségünk.

A legfontosabb eredmény, amit egy vizsgálat eredményeiből kaphatunk a **maximális megkötési kapacitás**, amit a fent említett három modell közül a Langmuir- izoterma egyenletből kapunk csak meg (A_L). A másik két izoterma (K_d és Freundlich) ezzel kapcsolatban nem ad iránymutatást. Nagyon fontos a szorpciós folyamatok **termodinamikai háttere**, amelyre a modellek egyensúlyi állandójából következtethetünk. Mind a Freundlich- mind a Langmuir- izoterma elvi síkon lehetőséget ad erre, azonban mivel a Langmuir- izoterma homogén felületet feltételez - peremfeltételei igen messze állnak a talajon lejátszódó szorpciós folyamatoktól - nem vonhatunk le messzemenő következtetéseket. Mértéktartó lehet az a kijelentés, miszerint a Langmuir- izoterma „ K_L ” paramétere megmutatja a szilárd fázis affinitását (leginkább kezdeti affinitását) az adszorptívumhoz.

A **Freundlich- izoterma** Gauss eloszlású kötőhelyeket feltételezve heterogén felületre jobban alkalmazható lenne, azonban tapasztalataim alapján nehezen magyarázható az adszorbens tulajdonságainak ismeretében a Freundlich- izotermából kapott $1/b$ (Freundlich-exponens) paraméter. A tudományos irodalom számtalan esetben alkalmazza a Freundlich-izotermát, hivatkozva arra, hogy jobban illeszkedik a kísérleti pontokra, mint a Langmuir-izoterma, azonban vizsgálataim során megállapítottam, hogy sem a maximális megkötési kapacitás, sem a folyamat termodinamikáját illetően nem rendelkezett kellő információ tartalommal.

A **modellek illeszkedését** illetően informatív érték az R^2 , ami a függvény egészét jellemzi, nem mutat rá a függvény sajátságaira a kiterjedt koncentráció tartomány egyes szakaszain. A talajok retenciós tulajdonságait viszont kellően nagy, a természetes rendszereket meghaladó tartományban is ajánlott vizsgálni.

Az alkalmazott modellek reziduum vizsgálata alapján arra az eredményre jutottam, hogy az általam alkalmazott szervetlen adszorptívumok („nehézfém” kationok) esetében, a Freundlich- izoterma nem mutatott jobb illeszkedést, mint a Langmuir- izoterma, a szorpciós vizsgálat teljes koncentráció tartományában. A legkisebb különbség a mért és a modell által számolt értékek között minden esetben a telítési görbe középső szakaszán volt tapasztalható, azonban míg kis koncentráció tartományokban a Freundlich- izoterma fölbecsüli, addig a Langmuir- izoterma alábecsüli az adszorptívum kapacitását. Az iménti megállapítás nagy valószínűséggel akkor is fennáll, ha nem hagyjuk figyelmen kívül a Gauss féle hibaterjedést, mely a megkötött mennyiség számításánál áll elő.

Kísérleti adataimra legjobb illeszkedést az előző két modellhez képest kevesebbet alkalmazott **Sips- (Langmuir-Freundlich-) izoterma** mutatta. Kis koncentráció tartományban a Freundlich- izotermához áll közelebb, lefutásában a kötőhelyek közötti heterogenitás jobban érzékelhető. Azonban a nagyobb energiájú kötőhelyek telítődése után, a kötőhelyek energetikailag közelebb állnak egymáshoz, így a függvény a Langmuir-izotermához hasonlóan elér egy telítési értéket, ami jó közelítéssel megegyezik a kísérlet során maximálisan megkötött mennyiséggel (q_{\max}). Kevés kivételtől eltekintve a Sips- izoterma mutatta a legjobb R^2 értékeket, illetve a legkisebb reziduum értékeket a szorpciós folyamat kiterjedt koncentráció tartományában. A Sips- modell jobb illeszkedéséből következik, hogy a szorpciós folyamat során, alkalmazásával jobban becsülhető az adszorbens pufferkapacitása, ami egy jól illeszkedő modell informatív paramétere. Így tehát olyan esetben, amikor egy szorpciós kísérlet adataira illesztett empirikus izoterma alapján, minél jobb képet szeretnénk kapni az adszorbens megoszlásáról a szilárd és az azt körülvevő oldat fázis között, indokoltnak tartom a Sips-izoterma használatát.

Az **izotermák linearizált alakjának** illesztésével és abból levont következtetésekkel kapcsolatban megállapítható, hogy a nem linearizált Langmuir- izoterma torzítása a különböző linearizált formákhoz képest rendszerint kisebb. A lineáris illesztésből nyert függvény paraméterei esetenként jelentősen fölbecsülik az adszorbens szorpciós kapacitását, továbbá egymástól is különböznek. A jelenség annál kifejezettebb, minél nagyobb szorpciós kapacitással állunk szemben (pl. magas szervesanyag tartalmú talajok). Ez valós környezeti probléma esetén nagy kockázatot jelent, tehát a Langmuir- izoterma linearizált alakjának alkalmazásából származó eredmények messzemenő következtetések levonására kevésbé bizonyulnak alkalmasnak.

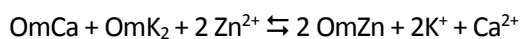
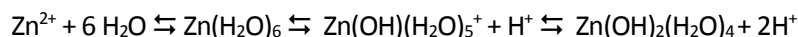
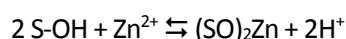
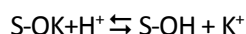
A nem lineáris izoterma illesztés során a Langmuir- izoterma paraméterei (A_L és K_L) nem függetlenek egymástól. Ebből adódó probléma esetenként elkerülhető **közös A_L vagy közös K_L értékkel történő illesztéssel**, azonban ennek használata nem minden esetben megalapozott, illetve nem mindig vezet informatívabb eredményre.

Megállapítható tehát, hogy a fent említett modellek különböző megfontolások alapján jól alkalmazhatóak talajon történő szervesanyag visszatarthatási folyamatok jellemzésére. A legjobb illeszkedést mutató modell a Sips, azonban ettől kevéssel marad el a Langmuir, melynek egyes paraméterei (A_L , K_L , illetve az izotermagörbék deriváltjai), kellő körültekintéssel, hasznos alapot szolgáltatnak a különböző adszorbensek szorpciós viselkedésének összehasonlításához. Alkalmazhatóságukat alátámasztja, hogy nagyszámú, talajon vagy talaj frakción történő szorpciós kísérleti eredményre jó illeszkedést mutatnak (Arias et al. 2006; Ücer et al. 2006; Covelo et al. 2007, 2008; Liang et al. 2010; Sen és Gomez 2011; Shaker és Albishri, 2014), ezzel lehetőséget teremtve a szorpciós folyamatok mögött álló összetett folyamat következményeinek értelmezéséhez, esetleg modellalkotáshoz az adott anyag terjedését illetően.

A kapott eredmények értelmezésekor azonban figyelembe kell venni a háttérben lejátszódó folyamatokat, ellenkező esetben helytelen következtetéseket vonhatunk le a folyamatot –elsősorban annak termodinamikáját – illetően.

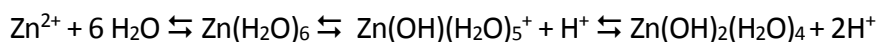
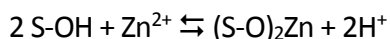
A talajok szorpciós tulajdonsága számos külső körülmény által befolyásolt. A **pH** mesterséges befolyásolása (pH6→pH5 illetve pH6→pH4) és **előzetes** (500 illetve 2500 mg/kg Zn) **terhelés hatásait** tanulmányozva megállapítható, hogy egy modell barna erdőtalajon:

- a talaj kémhatásában előidézett változás illetve a talaj előzetes terhelése hatással van annak további szorpciós sajátságaira.
- A folyamat a vizsgált koncentrációtartományban Langmuir- és Sips- izoterma segítségével jól leírható ($R^2 > 0,9342$).
- Az illesztett izotermák (Langmuir) paramétereit alapján megállapítható, hogy a vizsgált barna erdőtalaj (Putnok/Magyarország) Zn megkötő képességét nem befolyásolta jelentősen a pH mesterséges csökkentése pH6-ról pH4 értékre, jelezvén, hogy a talaj ilyen mértékű savanyodást képes hatékonyan pufferelni.
- A talaj pH-jának csökkenése csak a talaj pufferkapacitásában nyilvánul meg, vagyis kisebb koncentráció tartományban ugyanakkor cink egyensúlyi oldat koncentrációhoz kisebb megkötött mennyiség tartozik.
- Az előzetes Zn terhelés hatása a talaj szorpciós képességére kifejezettebb, mint a pH változtatás hatása. Ha a talaj pH-ját direkt nem módosítjuk nem tapasztalható jelentős csökkenés a szorpciós kapacitást illetően, az előzetes mérsékelt terhelésen túl (500 mg/kg) ugyanannyi Zn-et képes megkötni a talaj, mint a terheletlen kontrol. Ez feltételezhetően annak köszönhető, hogy az érlelési idő alatt a Zn bediffundál a talajszemcsék/asszociátumok belső pórusaiba, lehetőséget adva további kationok megkötésére. A talaj adszorpciós kapacitását (~2000 mg/kg) meghaladó terhelést (2500 mg/kg) a talaj már nem képes a fenti módon pufferelni, további Zn megkötés az érlelési idő elteltével nem tapasztalható, a Zn deszorpciója kerül előtérbe.
- Ha a savasodással egy időben Zn terhelés is éri a talajt, további Zn megkötő képessége csökkenni fog, közel annyival, amekkora az előzetes terhelés volt.
- A talajról forró vízzel extrahálható cink mennyisége jelentős lehet, elérheti akár a megkötött mennyiség 50%-át is. Abban az esetben, ha a terhelés nagyobb, mint a talaj maximális megkötő képessége, az adszorpciós maximum feletti rész igen könnyen mobilizálódik.
- A vizsgálat körülményei között feltételezhetően a következő folyamatok játszódhatnak le a talaj szerves (S) illetve szerves makromolekula (Om) szorpció szempontjából aktív felületén:



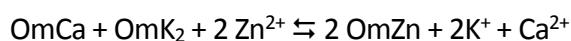
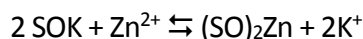
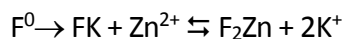
A talajon alkalmazott **glicerin melléktermék** (4/8 hetes laboratóriumi érlelést követően) Zn szorpciós tulajdonságokra gyakorolt **hatásai** a következők voltak.

- A glicerin melléktermék kismértékben csökkentette a talaj cink megkötő képességét. A talaj cinkre vonatkoztatott affinitásában tapasztalható kismértékű csökkenés magyarázható egyrészt a melléktermék jelentős kation tartalmával, melyek kompetícióban vannak a megkötődés során a cinkkel, másrészt a cink ionok és a melléktermékben jelenlévő anionok között kialakult komplexek képződésével, mely leárnnyékolva a cink pozitív töltését, csökkentik annak megkötődését.
- Az előzetes cink terhelés hatása a talaj cinkmegkötő képességre sokkal kifejezettebb volt, mint a melléktermék glicerin hatása.
- A glicerin melléktermék hatással volt a talaj vízáteresztő képességére, csökkentette azt.
- Az előzetesen cinkkel terhelt minták forró vízzel extrahálható cink mennyiségét nem befolyásolta jelentősen a glicerin melléktermékkel történő érlelés, továbbá kijelenthetjük, hogy a forró vízzel extrahálható mennyiség (<40 mg/kg) töredéke volt az előzetes terhelésnek (500 mg/kg).
- A melléktermék glicerin lúgos kémhatása nem okoz jelentős változást a talaj pH-jában 1%-os bekeverési aránynál, azonban pozitív hatással volt a talaj pH pufferoló képességére. Ezek alapján megállapítható, hogy kedvezően hathat savanyú talajokra.
- További vizsgálatok eredményeitől függően (pl. szántóföldi), kis mennyiségben alkalmazva (maximum 1%), jó talajjavító anyagnak bizonyulhat jelentős makro és mikroelem, továbbá szervesanyag tartalmának köszönhetően.
- A jelentős kation (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) és szerves makromolekula (Om_g^-) tartalmú glicerin melléktermékkel érlelt talajminta (S-OH) cink szorpciós kísérlete során tapasztalt eredmények háttérében a következő folyamatok állhatnak:



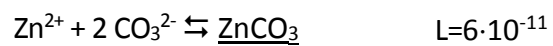
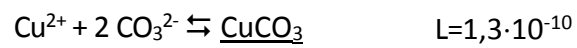
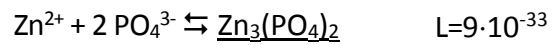
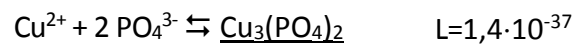
Frissen előállított 1; 2,5; 5; 10% -ban talajhoz kevert **faszén** és **csontszén** (4 hét inkubálás) talaj Zn és Cu szorpciós tulajdonságaira gyakorolt **hatásainak** vizsgálatokor a következő eredményekre jutottam:

- A jelenség leírására alkalmazott izotermamodellek (Freundlich, Langmuir, Sips) együttesen tették lehetővé a jelenség értelmezését. A közös „K” értékkel történő illesztés (Langmuir) nem bizonyult hasznosnak, nem nyújtott többlet információt egyetlen kérdéses esetben sem.
- Minden esetben több réz kötődött meg a mintákon, mint cink. A réz az egyik legjobban kötődő „nehézfém” a talajban (Chen et al. 1992, Stevenson, 1982), stabil komplexeket képez a talaj szerves/humusz anyagaival (Schnitzer 1969, Harter 1979)) továbbá ásványi összetevőivel is (vermikulit) (Covelo et al. 2007).
- A faszén 1%-ban és 2,5% -ban történő alkalmazása – talajjal történő érlelés hatására - nem vagy kismértékben növelte a talaj réz és cink visszatartását, az 5% és 10% -os kezelések azonban szignifikánsan ($p < 0,05$) megnövelte azt. Zn megkötődésnél nem volt kimutatható különbség az 5 és 10% dózis hatásai között, míg Cu esetében ez is bizonyítható volt.
- A faszénnel (F^0) adalékolt talajok kation megkötése mögött a következő feltételezett ioncsere folyamatok állhatnak:



- A csontszén által megkötött Cu és Zn mennyiségek ($> 10\,000$ mg/kg) nagyságrendekkel nagyobbak a faszén által megkötött mennyiségeknél (200-300 mg/kg). A kialakult kötés a csontszén esetében - annak magas foszfát és karbonát tartalmának köszönhetően - nagy valószínűséggel belső szférás, specifikus kötés. Erre figyelemmel kell lenni, ha tápelemekről van szó (pl. esszenciális mikroelemek), mivel ezek a kationok nehezebben kerülnek oldatba, mintha kicserélhető formában csupán elektrosztatikus erőkkel kötődnének.
- A 2,5% csontszén tartalmú talaj kétszer több cinket és rézet köt meg, mint a kontrol savanyú barna erdőtalaj. 10%-os bekeverési aránynál a Zn megkötés nem változik jelentősen, a Cu megkötés háromszorosa a kontrol talajénak.
- Feltűnő jelenség, hogy a csontszén tartalmú talajminták (még Cs10% minta is) adszorpciós izotermáinak meredeksége és telítési értéke jelentősen elmarad a tiszta csontszénhez képest. Ennek oka, hogy a talajban eredetileg jelen lévő kationok telítik a csontszén kation megkötésre képes felületét.

- A csontszénnel adalékolt talajok kationmegkötése mögött az ioncsere folyamatok mellett a csontszénben jelenlévő foszfátok, karbonátok miatt a következő feltételezett csapadékképződési folyamatok állhatnak:



A valaha volt (25/35/80 évvel ezelőtt) faszénégetés, igazoltan bolygatatlan helyszínéről származó **talaj- faszén rendszerek** Cu Zn szorpciós tulajdonságaival kapcsolatban kapott eredményeim a következők:

- A faszén hosszú távú jelenléte a talajban (25 év, 35 év) jelentősen megnövelte annak Cu (négyeszeres) és Zn (háromszorosára) megkötő képességét.
- Az alkalmazott szorpciós modellek paraméterei (A_L , A_S és k_F) alapján megállapítható, hogy a talajokon több Cu kötődött meg, mint Zn, továbbá a Zn és Cu megkötődés közötti különbség annál nagyobb, minél nagyobb a talaj eloxidálható szervesanyag tartalma (Karathanasis, 1999; Arias et al. 2006, Covelo et al., 2007, Sipos et al., 2008).
- 80 év elteltével a talaj szerves anyag tartalmában, Cu és Zn szorpciós kapacitásában már nem mutatkozik jelentős különbség a kontrollhoz képest. Szignifikánsan kevesebb azonban a deszorbeálódó kation (elsősorban Cu) mennyisége. A jelenség valószínűleg a fejlettebb szerves anyagnak köszönhető (kisebb E4/E6 érték, magasabb HI és OI). A 80 éves tfr. –ben lévő szerves anyag feltehetően fejlettebb struktúrájának köszönhetően komplexek, kelátkötések kialakulása révén erősebb kötést biztosít a Cu számára, mint a kisebb molekulaméretű, kevésbé kiterjedt struktúrával rendelkező szerves molekulák a kontroll talajban.
- A különböző korú tfr.-ek adszorpciós kapacitásai és kora közötti korreláció szoros összefüggést tükröz ($R^2 > 0,9599$; $p < 0,05$), az összefüggés alapján számított kimerülési idő kevesebb, mint 100 év. Vagyis a pirolizált szerves anyag nem feltétlenül alkalmas a CO₂ talajban történő raktározására több száz éven keresztül (Knicker, 2011).
- A faszén pozitív hatása a talaj szerkezetére, kémia fizikai tulajdonságaira 80 év elteltével is kimutatható.
- A faszén, ebből eredően a különböző növényi eredetű pirolizált szerves anyagok/bioszenek rövid illetve hosszú távon alkalmasak a talaj Cu és Zn megkötő képességét megnövelni, így ezen szempontok alapján jól hasznosíthatóak a mezőgazdaságban.
- Az „adszorpciós és „deszorpciós folyamatok között megmutatkozó „pszeudo hiszterézis” jelensége jól látható és értékelhető közös „ A_L ” értékkel történő illesztést követően. Az „adszorpciós” és „deszorpciós” görbe különbség függvényeinek határértékei segítségével jellemezhető a hiszterézis távolság. A 25 és 35 éves tfr. esetében a Cu megkötéshez tartozó maximális hiszterézis távolság kétszerese tapasztalható a Zn –nél számítottához képest. A maximális hiszterézis távolsághoz tartozó egyensúlyi koncentrációk ($c_{H_{max}}$) Cu esetében kisebbek. A fentiek mind alátámasztják azt, hogy a talaj szerves anyagának nagyobb az affinitása a Cu-hez mint a cinkhez.

A különböző korú talaj-faszén rendszereken (25, 35 és 80 éves) végzett **ötelemes (Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) kompetitív megkötődés** vizsgálatából levont következtetésem:

- A kísérleti pontokra a Langmuir- modell R² értéke kevéssel maradt el a Sips- izoterma modell R² értékétől.
- A Freundlich- modell az ólom megkötődését leíró kísérleti pontokra mutatta csak a legjobb illeszkedést, köszönhetően az Pb talajra vonatkoztatott nagy affinitásának.
- Az A_L értékek (mmol/kg) alapján felállítható megkötődési sorrend Pb>Cu>Zn>Co>Cd, mely a Cd helyétől eltekintve megegyezik a K_d (megoszlási hányados) alapján felállított sorrenddel. A K_d nem számol maximális adszorpció kapacitással!
- Egy olyan összetett rendszerben, mint a talaj, a hagyományos Langmuir- izotermához képest nem nyerünk többlet információt (sem A_L sem K_L értékeket illetően), ha figyelembe vesszük a kompetícióban jelenlévő ionokat is (kompetitív izoterma). További kérdésként merül fel, hogy az adszorptívum ionokon túl mely - a talajon eredetileg jelenlévő – ionokat vegyük figyelembe a modell alkalmazásakor!
- A kompetitív izoterma modell matematikailag nem kommutatív, vagyis a kapott eredmények függenek attól, hogy két egymással kompetáló ion esetében melyik szerepel az izoterma 1. és melyik a 2. helyén.
- Több egyidejűleg jelenlévő adszorptívum kation esetében a kompetíció a potenciális kötőhely telítődésével egyre intenzívebb, és nagyobb koncentráció-tartományban érezheti igazán hatását (Saha et al. 2002; Antoniadis és Tsadilas, 2007).

Az egyelemes Cu és Zn megkötődés eredményeinek (4.3.3. fejezet) a kompetitív ötelemes megkötődéskor Cu-re és Zn-re kapott eredményeivel történő összehasonlításakor a következő megfigyeléseket tettem:

1. Mind a réz min a cink esetén megállapítható, hogy az izotermafüggvény illeszkedése jobb, ha egy adszorptívum van jelen az oldatban (Vega et al. 2008).
2. A fejlett szerves anyaggal rendelkező talaj (E4/E6 alapján) mind az egyelemes mind a szimultán 5 elemes megkötődéskor közel ugyan annyi Cu-et kötött meg, bizonyítva azt, hogy a talaj a réz megkötésére specifikus kötőhelyekkel rendelkezhet (Bradl, 2004, Adriano, 2001).

5.1. Új tudományos eredmények

1. Igazoltam, hogy a talajban előidézett pH változás (pH6→pH5→pH4), illetve előzetes Zn terhelés (500 mg/kg) hasonlóan negatív hatással van a talaj további szorpciós tulajdonságaira. Míg a pH mesterséges csökkentése csak a pufferkapacitás csökkenésben manifesztálódik addig az előzetes terhelés a szorpciós kapacitást is jelentősen csökkenti.
2. Kimutattam, hogy a glicerin, mint kémiai vegyület nincs jelentős hatással a talaj Zn szorpciós képességére. A Zn megkötő képességben tapasztalt csökkenés - 1%-os glicerin melléktermékkel történő kezelésnél - a melléktermékben található egyéb ionok kompetíciója miatt áll elő.
3. Kimutattam, hogy a frissen pirolizált csontszén alkalmazása (1-10%) jelentős növekedést eredményez a talaj réz és cink szorpciós képességében, míg a frissen előállított faszénnek (1-10% bekeverésnél) nincs jelentős hatása a talaj réz és cink megkötő képességére. Ezzel szemben a talajban több tíz évig jelenlévő faszén megnöveli a talajban a réz és cink szorpciós kapacitást. A faszén szorpciós kapacitásra gyakorolt hatása az idő függvényében egy maximummal rendelkező görbével jellemezhető.
4. Megállapítottam, hogy a faszénnek, a talaj szorpciós kapacitására gyakorolt hatása az idő függvényében egy maximummal rendelkező görbével jellemezhető. A faszén életidejére szorpciós kísérleteim alapján következtettem, ami kevesebbnek adódott mint 100 év.
5. A szorpciós hiszterézis jellemzésére matematikai módszert alkalmaztam. Az „adszorpciós” és „deszorpciós” görbe különbség függvényének határértéke segítségével értékelhetővé vált a maximális hiszterézis távolság, és az ahhoz tartozó egyensúlyi adszorptívum koncentráció.
6. Megállapítottam és nagyszámú mérési eredményem alapján *bizonyítottam* (reziduumok vizsgálata), hogy talajon történő nehézfém kationok megkötődésekor, a leggyakrabban alkalmazott izotermák (megoszlási hányados, Freundlich-, Langmuir-, Sips-/Langmuir-Freundlich izotermák) közül, kiterjedt koncentráció tartományban a legjobban illeszkedést a Sips izoterma mutatja. Telítési körüli koncentrációknál a Langmuir-izoterma hasonló lefutást mutat a Sips izotermához, a Freundlich izoterma nem nyújt kellő információt a telítési kapacitással kapcsolatban. Kis koncentráció tartományban a Freundlich izoterma fölé, míg a Langmuir izoterma alul becsüli a megkötött mennyiséget.

7. Megállapítottam - szimultán és egyelemes szorpciós kísérleteim összehasonlításával – hogy olyan összetett rendszerben, mint a talaj, a hagyományos Langmuir- izotermához képest nem nyerünk többlet információt (sem A_L sem K_L értékét illetően), ha figyelembe vesszük a kompetícióban jelenlévő ionokat is (kompetitív izoterma). Eredményeim arról tanúskodnak, hogy a kompetitív izoterma modell matematikailag nem kommutatív, vagyis a kapott értékek függenek attól, hogy két egymással kompetáló ion esetében melyik szerepel az izoterma 1.és melyik a 2. helyen.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori értekezésem témájaként a talajban történő kation megkötési folyamatok vizsgálatát választottam. A vizsgált kationok a tápanyag utánpótlás szempontjából fontos mikroelemek (Co, Cu, Zn) illetve a környezeti szempontból kockázatot jelentő toxikus elemek (Cd, Pb) voltak. A téma aktualitását indokolja, hogy a talajban történő szorpciós folyamatok vizsgálata mind a tápelemek, mind a toxikus elemek szempontjából elengedhetetlen. A laboratóriumi megkötődési folyamatok eredményeinek, tapasztalatainak felhasználása valós környezeti problémára - modellezésen keresztül - napjainkban is intenzíven fejlődő terület. A valós folyamatokat legjobban megközelítő terjedési modellek a kísérleti eredményeket legjobba, legegyszerűbben leíró elemi modellekből kell felépülnie.

Vizsgálataimhoz savanyú barna erdőtalajokat (Putnok, Gödöllő-Szárítópuszta; Trizs) használtam. (i) Tanulmányoztam a pH mesterséges befolyásolásának ($\text{pH}6 \rightarrow \text{pH}5$; $\text{pH}6 \rightarrow \text{pH}4$) és az előzetes Zn terhelés (500 és 2500 mg/kg Zn) hatását a talaj további Zn megkötő képességére. (ii) Vizsgálatokat folytattam potenciális, és gyakorlatban alkalmazott szerves adalékanyagok (biodízel melléktermék glicerín, pirolizált növényi biomassza \approx faszén, pirolizált állati biomassza \approx csontszén) talajban történő laboratóriumi érlelése során, illetve természetes körülmények között (felhagyott faszénégető boksák igazoltan 25, 35 és 80 éve bolygatatlan feltalaja) végbement átalakulásának szorpciós tulajdonságokra gyakorolt hatására vonatkozóan. A vizsgálatokat monoelemes (Zn, Cu), és szimultán ötelemes (Co, Cu, Zn, Cd, Pb) megkötődési kísérletek segítségével, batch technikával hajtottam végre.

A kísérleti pontokra a leggyakrabban alkalmazott modelleket (megoszlási hányados, Freundlich- izoterma, Langmuir- izoterma, Sips- izoterma) illesztettem, a modellek illeszkedését statisztikai módszerekkel elemeztem, alkalmazhatóságukat értékeltem.

A megoszlási hányados (K_a) értékek irányadóak lehetnek kompetitív megkötődés során megkötődési sorrend felállításánál egy adott kiindulási koncentráció esetén, azonban nem ad kellő információt a talaj - adott adszorptívumra/adszorptívumokra vonatkozó - telített vagy telítetlenségére vonatkozóan. Ahhoz, hogy ezzel kapcsolatban következtetést tudjunk levonni, egy adszorpciós sor felvételére van szükség, ha pedig erre lehetőségünk nyílik, egy **adszorpciós izoterma** alkalmazásával pontosabb és hasznosabb következtetések levonására nyílik lehetőségünk.

Freundlich- izoterma nem mutatott jobb illeszkedést, mint a Langmuir- izoterma a szorpciós vizsgálat kiterjedt koncentráció tartományában. A telítési görbe középső szakaszán

volt tapasztalható a legkisebb különbség a mért és a modell által számolt értékek között minden esetben, azonban míg kis koncentráció tartományokban a Freundlich- izoterma fölbecsüli, addig a Langmuir- izoterma alábecsüli az adszorptívum kapacitását. A Langmuir- izoterma a vizsgált esetek döntő százalékában jobb illeszkedést mutatott a kísérleti pontokra, mint a Freundlich- izoterma. Ettől kevésbé tért el, de mégis a legjobb R^2 értékek, illetve a legkisebb reziduum értékek voltak tapasztalhatóak - a szorpciós folyamat kiterjedt koncentráció tartományában - a Sips- izoterma alkalmazásakor. A Sips- modell jobb illeszkedéséből következik, hogy a szorpciós folyamat során alkalmazásával jobban becsülhető az adszorbens pufferkapacitása, ami egy jól illeszkedő modell informatív paramétere. Így olyan esetben, amikor egy szorpciós kísérlet adataira illesztett empirikus izoterma alapján minél jobb képet szeretnénk kapni az adszorptívum megoszlásáról a szilárd és az azt körülvevő oldat fázis között, indokoltnak tartom a Sips- izoterma használatát.

Megállapítottam, hogy a fent említett modellek különböző megfontolások alapján jól alkalmazhatóak talajon történő szervesanyag-visszatartási folyamatok leírására, jellemzésére. A legjobb illeszkedést mutató modell a Sips, ettől kevéssel marad el a Langmuir, melynek egyes paraméterei (A_L , k_L , illetve az izotermagörbék deriváltjai), kellő körültekintéssel, hasznos alapot szolgáltat a különböző adszorbensek szorpciós viselkedésének összehasonlításához, szorpciós folyamatok mögött álló összetett folyamatok következményeinek értelmezéséhez, esetleg modellalkotáshoz.

Az izotermák linearizált alakjának illesztésével és abból levont következtetésekkel kapcsolatban megállapítottam, hogy a nem linearizált Langmuir- izoterma torzítása a különböző linearizált formákhoz képest rendszerint kisebb. A lineáris illesztésből nyert függvény paraméterei esetenként jelentősen fölbecsülik az adszorbens szorpciós kapacitását, továbbá egymástól is különböznek. A jelenség annál kifejezettebb, minél nagyobb szorpciós kapacitással állunk szemben (pl. magas szervesanyag tartalmú talajok). Ez valós környezeti probléma esetén nagy kockázatot jelent, tehát a Langmuir- izoterma linearizált alakjának alkalmazásából származó eredmények messzemenő következtetések levonására kevéssé bizonyulnak alkalmasnak.

A nemlineáris izoterma illesztés során a Langmuir- izoterma paraméterei (A_L és k_L) nem függetlenek egymástól. Ebből adódó probléma esetenként elkerülhető közös A_L vagy közös k_L értékkel történő illesztéssel, azonban ennek használata nem minden esetben megalapozott, illetve nem mindig vezet informatívabb eredményre.

Vizsgálati eredményeim alapján megállapítottam, hogy az **előzetes Zn terhelés** (500 mg/kg) hatása egy barna erdőtalaj (Putnok) további Zn szorpciós képességére kifejezettebb, mint a **pH változtatás hatása**. Vagyis a pH-ban bekövetkező egy illetve két értékkel történő csökkenés után a talaj az előzetes mérsékelt terhelésen túl (500 mg/kg) ugyan annyi Zn-et képes megkötni, mint a terheletlen kontrol. Valószínűsíthető, hogy az érlelési idő alatt a Zn bediffundál a talajszemcsék/asszociátumok belső pórusaiba, lehetőséget adva további kationok megkötésére. A talaj adszorpciós kapacitását (~2000 mg/kg) meghaladó terhelést (2500 mg/kg) a talaj már nem képes a fenti módon pufferelni, további Zn megkötés az érlelési idő elteltével nem tapasztalható, a Zn deszorpciója kerül előtérbe.

Nem tapasztalható jelentős csökkenés a szorpciós kapacitást illetően, ha a talaj pH-ját nem változtattam meg. A talaj pH-jának mesterséges befolyásolása (pH6→pH5 illetve pH6→pH4) csak a talaj pufferkapacitásában nyilvánul meg, vagyis kisebb koncentráció tartományban ugyanakkora cink egyensúlyi oldat koncentrációhoz kisebb megkötött mennyiség tartozik.

Ha a savasodással egy időben Zn terhelés is éri a talajt, további Zn megkötő képessége csökkenni fog, közel annyival amekkora az előzetes terhelés volt.

A **glicerín melléktermék** talajra gyakorolt hatását illetően megállapítottam, hogy 1%-ban alkalmazva 4 hét talajinkubáció után kismértékben csökkentette a talaj cink megkötő képességét (szorpciós kapacitást). A talaj cinkre vonatkoztatott affinitásában tapasztalható kismértékű csökkenés magyarázható a melléktermék jelentős kation tartalmával, melyek egyrésztől kompetícióban vannak a megkötődés során a cinkkel, továbbá a Zn ionok és a melléktermékben jelenlévő anionok között kialakult komplexek képződésével, mely leárnyékolva a Zn pozitív töltését, csökkenti annak megkötődését.

A glicerín melléktermék a talaj vízáteresztő képességét csökkentette. Lúgos kémhatása azonban nem okozott jelentős változást a talaj pH-jában 1%-os bekeverési aránynál (Dalias and Policarpou, 2014). Pozitív hatással volt viszont a talaj pH puffereoló képességére. Ezek alapján megállapítható, hogy kedvezően hathat savanyú talajokra.

Talajinkubációs (4 hét) kísérletben 1 illetve 2,5% -ban alkalmazva a frissen előállított **faszén** nem vagy csak kismértékű növekedést tapasztaltam a talaj Cu és Zn visszatartásában, míg az 5% és 10% -ban történő alkalmazás szignifikánsan ($p < 0,05$) megnövelte azt. Zn megkötődésnél nem volt kimutatható különbség az 5 és 10% dózis hatásai között míg Cu esetében ez is bizonyítható volt.

A **csontszén** által megkötött Cu és Zn mennyiségek nagyságrendekkel nagyobbak adódtak a faszén által megkötött mennyiségeknél. A jelenség a csontszén magas foszfát és karbonát tartalmának köszönhető. Erre figyelemmel kell lenni, ha tápelemekről van szó (pl. esszenciális mikroelemek), mivel ezek a kationok nehezebben kerülnek oldatba - a kialakult specifikus kötés miatt,- mintha kicserélhető formában, csupán elektrosztatikus erővel kötődnének. Megjegyzendő, hogy a csontszén tartalmú talajminták (még Cs10% minta is) adszorpciós izotermáinak meredeksége és telítési értéke jelentősen elmarad a tiszta csontszénhez képest. Ennek oka, hogy a talajban eredetileg jelen lévő kationok telítik a csontszén potenciálisan kation megkötésre képes felületét.

Vizsgálati eredményeim alapján megállapítottam, hogy a **faszén hosszú távú jelenléte a talajban** (25 év, 35 év) jelentősen megnövelte annak Cu (ötszörösére) és Zn (háromszorosára) megkötő képességét. 80 év elteltével a tfr. Cu és Zn szorpciós kapacitásában már nem mutatkozik jelentős különbség a kontrollhoz képest. Ez a mineralizációs folyamatoknak köszönhető, ami tükröződik a kontrollal összemérhető eloxidálható szerves anyag tartalomban. Amiben különböznek, az a deszorbeálódó kation (elsősorban Cu) mennyisége. A jelenség valószínűleg a 80 éves talaj-faszén rendszer fejlettebb szerves anyagának tulajdonítható (kisebb E4/E6 érték), komplexebb struktúrájának köszönhetően, kelátkötések kialakulása révén erősebb kötést biztosít a Cu számára, mint a kisebb molekulaméretű, kevésbé kiterjedt struktúrával rendelkező szerves molekulák a kontrol talajban.

Eredményeim alapján (adszorpciós kapacitás és a tfr.-ek kora közötti korreláció) bebizonyosodott, hogy a pirolizált szerves anyag nem feltétlenül alkalmas a CO₂ talajban történő raktározására több száz évig (Knicker, 2011). Pozitív hatása van viszont – még 80 évelteltével is - a talaj szerkezetére, kémia fizikai tulajdonságaira.

Sikerült kimutatnom, közös „A_L” értékkel történő illesztést követően, a különböző korú tfr.-ek „adszorpciós és „deszorpciós folyamatai között megmutatkozó „pszeudo hiszterézis” jelenségét. A két folyamatot leíró görbe különbség függvényeinek határértékei segítségével számítottam a hiszterézis távolságot, mely alapján megállapítottam, hogy a 25 és 35 éves tfr. esetében a Cu megkötéshez tartozó maximális hiszterézis távolság kétszerese tapasztalható a Zn –nél számítottához képest, illetve hogy a maximális hiszterézis távolsághoz tartozó egyensúlyi koncentrációk ($c_{H_{max}}$) Cu esetében kisebbek. A fenti eredmények a Cu jobb megkötődéséről tanúskodnak.

Talajok és különböző korú tfr.-ek (Trizs) **ötelemes (Co, Cu, Zn, Cd, Pb) kompetitív megkötődésének vizsgálata** során megállapítást nyert, hogy a Freundlich- izoterma mutatta a

legjobb illeszkedést az Pb –nál kapott kísérleti pontokra, köszönhetően az Pb talajra vonatkoztatott nagy affinitásának. A többi esetben a Langmuir- izoterma illeszkedése volt jobb, kevéssel lemaradva a Sips- izotermához képest.

A kompetitív izoterma (eq.14.) használatával nem jutottam többlet információhoz, sem A_L sem k_L értékeket illetően, továbbá az illesztések során bebizonyosodott, hogy a kompetitív izoterma modell matematikailag nem kommutatív, vagyis a kapott eredmények függenek attól, hogy két egymással kompetáló ion esetében melyik szerepel az izoterma 1. és melyik a 2. helyen.

Az A_L értékek (mmol/kg) segítségével lehetőségem nyílt megkötődési sorrend felállítására: $Pb \geq Cu > Zn \geq Co > Cd$. Ez a sorrend a Cd helyétől eltekintve megegyezik a K_d (megoszlási hányados) alapján felállított sorrenddel. A K_d nem számol maximális adszorpciós kapacitással!

A kompetíció koncentrációfüggését illetően megállapítottam, hogy a potenciális kötőhelyek telítődésével, nagyobb koncentráció-tartományban érezhető igazán hatását (Saha et al. 2002; Antoniadis és Tsadilas, 2007).

Az egyik legjobban kötődő „nehézfém”, a réz egyelemes és szimultán ötelemes megkötődésekor tapasztalt eredmények alapján megállapítottam, hogy a fejlett szerves anyaggal rendelkező talaj (E4/E6 alapján) mind az egyelemes mind a szimultán 5 elemes megkötődéskor közel ugyan annyi Cu-et kötött meg, bizonyítva, hogy a talaj a réz megkötésére specifikus kötőhelyekkel rendelkezhet (Bradl, 2004, Adriano, 2001).

7. SUMMARY

My PhD research topic was the examination of the cation adsorption processes in soils. The examined cations were microelements (Co, Cu, Zn), important in plant nutrition, and toxic elements (Cd, Pb), that can cause environmental risk. The importance of the topic is supported by the fact that the examination of the sorption processes is essential from the aspects of nutrients and toxic elements. These adsorption processes are widely studied in laboratory experiments and also in real environmental problems, by modeling, and it is an intensively developing research area. The distribution models have to be made of models that describe the real processes the best and the simplest way.

I used brown forest soils (Putnok, Gödöllő-Szárítópuszta; Trizs) for my experiments. (i) I studied the effect of artificial pH change (pH6→pH5; pH6→pH4) and preliminary Zn load (500 and 2500 mg/kg Zn) on the soil Zn adsorption capacity. (ii) I carried out experiments on organic materials, that are used as soil amendments (glycerol as biodiesel by-product; pyrolyzed plant biomass ≈ biochar; and pyrolyzed animal biomass ≈ bonechar), after four weeks of incubation in soils. I also examined the effect of biochar products from historical wood burning piles (the topsoil from 25, 35 and 80 year-old piles, undisturbed) on sorption processes through one-element (Zn, Cu) and five-element (Co, Cu, Zn, Cd, Pb) adsorption experiments by batch technique.

On the experimental points, the most frequently used isotherms (partition coefficient - K_d , Freundlich-isotherm, Langmuir-isotherm, Sips-isotherm) were fit. The fit of the models was statistically analyzed and its applicability was evaluated.

The K_d values are sufficient to set up the order of adsorption during competitive adsorption at an initial concentration, however, it does not give enough information whether the soil is saturated or not by a given adsorbent. In order to draw conclusions about this phenomenon, an adsorption order has to be created. If this is possible, then by applying an adsorption isotherm, more accurate and useful conclusions can be drawn.

The Freundlich-isotherm did not show better fit than the Langmuir-isotherm during the sorption experiment in extended concentration range. In all cases, the middle of the saturation curve had the smallest difference between the measured and the values that were calculated by the model. However, in case of low concentration ranges, the Freundlich-isotherm overestimates, while the Langmuir-isotherm underestimates the adsorption capacity. The Langmuir-isotherm showed better fit onto the experimental points in the majority of the cases than the Freundlich-isotherm. The Sips-isotherm only slightly differed from this, and the best R^2 values and the smallest residuum values were obtained during the sorption experiment in an extended concentration range. From the better fit of the Sips model, we can conclude that by the application of this model during the sorption process the buffering capacity of the adsorbent can be

better estimated, since it is an informative parameter of the model with very good fit. Thus, I suggest applying the Sips-isotherm if we want to get the best estimate of the distribution of the adsorbent between the solid and the liquid phase around it. I concluded that the above mentioned models are well applicable to describe the adsorption of mineral matter based on different aspects. The best fit was given by the Sips, then it was followed by the Langmuir model with a slight difference. Certain parameters of the Langmuir-isotherm (A_L , k_L , and the derivatives of the isotherm curves) with adequate consideration, can give an important basis for the comparison of the sorption behavior of the different adsorbents. It can be also used to understand the consequences of the complicated processes behind the sorption processes and also for modeling.

When the linearized forms of the isotherms were fitted, and the conclusions were drawn, I stated that the distortion of the non-linear Langmuir-isotherm is generally smaller compared to the different linearized forms. The parameters of the function obtained from the linear fit significantly overestimate the adsorption capacity of the adsorbent in some cases, and they differ from each other. This phenomenon is even more pronounced if the sorption capacity is greater (eg. soils with high organic matter content). In case of a real environmental problem, this means a great risk, thus, the conclusions that can be drawn from the results of the linearized forms of Langmuir-isotherm, are less suitable.

In case the fitting of the non-linear isotherm, the parameters of the Langmuir-isotherm (A_L and k_L) are not independent from each other. This problem can be avoided in some cases with fitting with common A_L or common k_L values, however, the use of this is not substantiated in all cases, and it does not necessarily lead to a more informative result.

Based on my results, the effect of the **preliminary Zn load** (500 mg/kg) on the further Zn adsorption capacity of a brown forest soil (Putnok) is more pronounced than the **effect** of the **pH change**. Thus, the soil can adsorb the same amount of Zn on the top of the previous Zn load (500 mg/kg), as the untreated control samples. The reason for this is probable that during incubation, the Zn diffuses into the inner pores of the soil particles, creating the possibility for the adsorption of further cations. The soil cannot buffer the above mentioned way any further load (2500 mg·kg⁻¹) that exceeds the adsorption capacity of soils (~2000 mg·kg⁻¹). Further Zn adsorption cannot be detected after the incubation time, and the desorption of Zn will occur.

There was no significant decrease in the sorption capacity, if the soil pH was not changed. The effect of artificially change of soil pH (pH6→pH5 and pH6→pH4) was only detectable in soil buffering capacity, ie. for the same Zn equilibrium solution smaller amount of Zn was adsorbed in lower concentration range. If acidification and Zn load occur in the soil at the same time, the further Zn adsorption capacity of soil will decrease, about the same amount as the previous Zn load.

Based on the examination of the effect of **glycerol by-product**, I concluded that it slightly decreased the Zn adsorption (sorption) capacity of soils, when it was applied at 1%, after four weeks of

soil incubation. The slight decrease of the affinity of the soil to Zn can be explained by the significant amount of cations of the by-product. These cations are, on one hand in competition with the Zn during the adsorption, and on the other hand, Zn ions can form complexes with the anions present in the by-product, thus, by shadowing the positive charge of Zn, it decreases its adsorption.

It decreased the water infiltration capacity of soil. Its alkaline pH, however, did not cause significant change in soil pH at 1% mixing rate (Dalias and Policarpou, 2014). It had positive effect on soil buffering capacity. Based on these, we can state that glycerol can have positive effect on acidic soils.

The **freshly produced biochar** applied in 1 and 2,5% in soil incubation experiment (4 weeks) did not, or only slightly increased the Cu and Zn adsorption capacity of soils. When it was applied at 5 and 10%, it significantly ($p < 0,05$) increased the Cu and Zn adsorption capacity. In case of Zn adsorption, there was no detectable difference between the 5 and 10% application rate, however, in case of Cu, this was significant.

The amount of Cu and Zn adsorbed by **bonechar** was significantly greater compared to the amount adsorbed by the biochar. This phenomenon is probably due to the high phosphate and carbonate content of bonechar. Attention must be paid to this phenomenon in case of nutrients (eg. essential microelements), since these cations can go into solution in a more difficult way (due to the formed specific bonds), than if they were electrostatically bond in an exchangeable form. It is important to point out that the steepness and the saturation values of the adsorption isotherms of samples that contain bonechar (even Cs10% sample) are significantly lower compared to the clear bonechar. The reason for this might be that the cations that are originally in the soil can saturate the adsorption surfaces of the bonechar.

The **long-term presence of biochar** in soil (25 and 35 years) significantly increased its Cu (fivefold) and Zn (threefold) adsorption capacity. After 80 years, there is no significant difference in Cu and Zn adsorption capacity of soils, compared to the control sites. This is due to the mineralization processes, which can be detected by the oxidizable organic matter content of the control site. The main difference between them is the amount of desorbed cation (mainly Cu). This phenomenon is probably due to the more developed soil organic matter (lower E_4/E_6 ratio) in the 80 year-old soil-biochar system. The organic matter in the 80 year-old site probably has more developed structure, thus, it can provide stronger bonds for Cu by complex, and chelate bonds, as compared to the sites with organic matter that has lower molecular weight and less complex structure in the control soil.

Based on my results (correlation between the adsorption capacity and age of these different biochar sites), it is proved that the pyrolyzed organic matter is not necessarily applicable to store CO_2 in the soil for several years (Knicker, 2011). The positive effect of biochar on the structure, chemical and physical properties of soils is still detectable after 80 years.

I successfully proved after fitting with common „ A_L ” value, the “pseudo hysteresis” phenomenon that exist between the “adsorption” and “desorption” processes of the differently aged soil-biochar

systems. The hysteresis distance can be characterized by the help of the limit values of the difference functions of “adsorption” and “desorption” curves. The maximum hysteresis distance ($q_{H_{max}}$) of the Cu adsorption in case of the 25 and 35 year-old soil-biochar system is twice as much as the calculated value in case of the Zn. The equilibrium concentrations ($c_{H_{max}}$) that belong to the maximum hysteresis distance are lower in case of the Cu. The above mentioned points support the fact that soil organic matter has greater affinity to adsorb Cu than Zn.

I can state based on the **competitive adsorption experiment with five elements (Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺)** (Trizs) on the differently aged soil-biochar systems, that the Freundlich-isotherm showed the best fit onto the experimental points obtained for Pb, due to the high affinity of Pb to soils. In the other cases, the fit of the Langmuir-isotherm was better.

By using the competitive isotherm (eq. 14), I did not gain more information, neither the A_L nor the k_L values. Furthermore, during the fitting, it was proved that the competitive isotherm is mathematically not commutative, ie. the obtained results depend on whether in the case of the two competing ions which one is present in the 1. and 2. place of the isotherm.

By the help of A_L values (mmol/kg) is the following adsorption order was set: $Pb \geq Cu > Zn \geq Co > Cd$. This order is the same as the order set by the K_d value except for the place of Cd. The K_d value does not calculate with the maximum adsorption capacity.

Regarding the dependence of concentration of competition, I proved that as the potential exchange sites saturate, its effect is more detectable in higher concentration range (Saha et al. 2002; Antoniadis and Tsadilas, 2007).

Based on my results about one of the most adsorbable “heavy metal”, Cu, I can state that the soil samples with the well developed soil organic matter (based on E_4/E_6 ratio) adsorbed approximately the same amount of Cu in both the one-element, and the five-element adsorption. It proves that the soil probably has specific bounding sites (Bradl, 2004, Adriano, 2001).

8. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek **Dr. Füleky György[†]** professzornak és mestereimnek **Dr. Czinkota Imrének, Dr. Tolner Lászlónak** és **Vejzer Tiborné Erzsikének** mindazért a tudásért, ami elindított és eddig elkísért a talajokkal végzett munkám során.

Köszönöm **Csákiné Dr. Michéli Erikának** és **Dr. Aleksza Lászlónak**, hogy ösztönöztek és támogattak, kollégimnak/barátaimnak **Dr. Simon Barbarának, Dr. Gulyás Miklósnak, Dr. Vargha Viktóriának, Dr. Gál Anitának, Prokainé Nemes Ágnesnek, Egyháziné Tamás Évának** és **Török Zsuzsának**, hogy szükség esetén mindig számíthattam a segítségükre.

Köszönöm volt **hallgatóimnak** (Vejzer Adrienn, Kerper Zsuzsanna, Könczöl Anikó, Labancz Viktória, Pogácsás Krisztina, Varga Dániel és Zságer Gergő), **Dr. Rama Nand Yadavnak** illetve **Dr. Simándi Péternek** a munkával együtt töltött időt.

Férjemnek, Gyermekeimnek és Édesanyámnak pedig **a legnagyobb hálával tartozom!** Köszönöm Nektek, hogy mindig mellettem álltok, segítettek, támogattok, szerettek és elviseltek. A Ti fényetek mutatja számomra mindig az irányt!

9. MELLÉKLETEK

M1 Irodalom

1. Abat, M., McLaughlin M. J., Kirby J. K., Stacey, S.P. (2012): Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. *Geoderma* (175–176) 58–63.
2. Adriano, D.C. (1986): *Trace Element in the Terrestrial Environment*, Springer-Verlag, New York.
3. Adriano, D.C. (2001): *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. Springer Science+Business Media, LLC.
4. Agbenin, J.O., Olojo, L.A. (2014): Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma*, 119 85-95
5. Ainsworth, C.C., James, L.P., Gassman, P.L., Van Der Sluys, W.G. (1994): Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1615–1623.
6. Allen, H., Chen, Y.-T., Li, Y., Huang, C. P. (1995): Soil Partition Coefficients for Cd by Column Adsorption and Comparison to Batch Adsorption Measurements, *Environmental Science Technology*, 29: 1887-1891
7. Allen, S.J., McKay, G., Porter, J.F. (2004): Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid Interface Sci.* 280, 322-333.
8. Alexis, M.A., Rumpel, C., Knicker, H., Leifeld, J., Rasse, D., Pécot, N., Bardoux, G., Mariotti, A. (2010): Thermal alteration of organic matter during a shrubland fire: A field study. *Organic Geochemistry* 41, 690-697.
9. Alloway, B.J. (1990): The origin of heavy metals in soils. In Alloway, B.J., (ED.) *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, UK, pp. 38-57.
10. Alloway, B.J. (2013): *Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer Science and Business Media.
11. Alves, M.E., Lavorenti, A. (2005): Point of zero salt effect: Relationship with clay mineralogy of Representative soils of the Sao Paulo state, Brazil. *Pedosphere* 15 (5) 545-553
12. Amacher, M.C., Kotuby-Amacher, J., Selim, H.M., Iskandar, I.K. (1986): Retention and release of metals by soils: Evaluation of several models. *Geoderma* 38: 131-154.
13. Anonidis, V., Tsadilas, C.D. (2007): Sorption of cadmium, nickel and zinc in mono- and multimetal systems. *Applied Geochemistry* 22: 2375-2380.
14. Anwar, J., U. Shafique, M. Salman, Waheed-uz-Zaman, S. Anwar, J.M.A. (2009): Removal of chromium (III) by using coal as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 171. 797-801.
15. Apak, R. (2002): In: Hubbard, A. (szerk) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Dekker, New York, p:385.
16. Arias, M., Barral, M.T., Mejuto, J.C. (2002): Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere* 48: 1081-1088.
17. Arias, M., Pérez-Novo, C., Osorio, F., López, E., Soto, B. (2005): Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 288: 21-29.
18. Arias, M., Pérez-Novo, C., López, E., Soto, B. (2006): Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma* 133: 151-159.
19. Armour, J.D., Ritchie, G.S.P., Robson, A.D. (1989): Changes with time in the availability of soil applied zinc to navy beans and in the chemical extraction of zinc from soils. *Aust. J. Soil Res.* 27, 699–710.
20. Ashworth, D.J., Alloway, B.J. (2004): Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution* 127, 137-144

21. Atanassova, I.D. (1995): Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria. *Environ. Pollut.* 87:17-21. (In: Selim, H.M., Sparks, D. L. Heavy metals release in soil. CRC Press LLC Boca Raton, Florida.)
22. Atkins, P.W. (1992): *Fizikai kémia I-III.* Tankönyvkiadó, Budapest
23. Baeyens, B., Bradbury, M.H. (1997): A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* 27: 199-222.
24. Baldock, J.A., Boors, K. (2012): Soil Organic matter. In: P.M. Huang, Y. Li; M.E. Sumner (ed). *Handbook of Soil Sciences. Properties and processes. Second Edition*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton
25. Ballenegger, R. (1958): *Talajvizsgálóti módszerkönyv.* Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
26. Barrow, N.J. (1986 a): Testing a mechanistic model. II. The effects of time and temperature on the reaction of Zn with a soil. *J. Soil Sci.* 37, 277–286.
27. Barrow, N.J., Ellis A.S. (1986 b): Testing a mechanistic model. V. The point of zero salt effect for phosphate retention , for zinc retention and for acid/alkali titration of soil. *Journal of Soil Science* 37. 303-310. (In Silber, A., B. Bar-Yosef, S. Suryano, I. Levkovitch (2012) Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature and pre-use as growth substrate. *Geoderma* 170. 159-167)
28. Barow, N.J., Bowden, J.W. (1987): A comparison of models for describing the adsorption of anions on variable charge mineral surface. *Journal of Colloid Interface Science* 119:236-250.
29. Barrow, N.J., Gerth, J., Brummer, G.W. (1989): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite: II. Modelling the extent and rate of reaction. *Journal of Soil Science* 40: 437-450.
30. Bar-Tal, A.; Bar-Yosef, B.; Chen, Y. (1988): Effects of fulvic acid and pH on. Zn sorption by montmorillonite. *Soil Science* 146:367-373.
31. Bar-Tal, A., Sparks, D.L., Pesek, J.D., Feigenbaum, S. (1990): Analyses of Adsorption Kinetics Using a Stirred-Flow Chamber: I. Theory and Critical Tests. *Soil Science Society of American Journal* 54: 1273-1278.
32. Bar-Yossef, B. (1979): pH-dependent zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 1095–1099.
33. Beall, F. C. (1972): Introduction to thermal analysis in the combustion of wood. *Wood Science* 5: 102-108.
34. Benedetti, M. F., Milne C. J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L. K. (1995): Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (2):446–457
35. Bethke, C.M. (2011): *Geochemical and biogeochemical reaction modelling.* Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom.
36. Bini, C., Bech, J. ed. (2014): *PHEs in Environment and Human Health. Potentially harmful elements in the environment and the impact on human health.* Springer Science+Business Media Dordrecht.
37. Black, A.S., Campbell, A.S. (1982): Ionic strength of soil solution and its effect on charge properties of some New Zealand soils. *European Journal of Soil Science.* 33(2): 249-262.
38. Bolland, M.D.A., Posner, A.M., Quirk, J.P. (1977): Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate. *Aust. J. Soil Res.* 15: 279–286.
39. Bozsó, G. (2010): *A Szegedi Fehér-tó szikes üledékeinek környezetgeokémiai tulajdonságai.* PhD értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Környezettudományi Doktori Iskola, Ásványtan Geokémia és Kőzettan Tanszék
40. Bradl, H.B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soil and soil constituents. *J. Colloid Interf. Sci.* 277:1-18.
41. Brigatti, M.F., Campana, G., Medici, L., Poppi, L. (1996): The Influence of Layer Charge on Zn²⁺ and Pb²⁺ Sorption by Smectites. *Clay Minerals* 31:477-483.

42. Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J. (2000): "Metal removal from wastewater using peat." *Water Research* 34 (16): 3907-3916.
43. Brümmer, G.W., Gerth, J., Herms, U.: (1986). Heavy metal species, mobility and bioavailability in soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149, 382-398
44. Brümmer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G. (1988): Reaction kinetics of the sorption and desorption of nickel, Zn and cadmium by goethite. I. Sorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39, 37–52.
45. Bruun, E.W., Ambus, P., Egsgaard, H., HAuggaard-Nielsen, H. (2012): Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil Biol. Biochem.* 46: 73-79.
46. Buchter, B., Davidof, B., Amacher, M.C. Hinz, C., Iskandar, I.K., Selim, H.M.(1989): Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. *Soil Science* 148. 370-379
47. Bulut, E., Ozacar, M., Sengil, I.A. (2008): Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design, *Micropor. Mesopor. Mater.* 115, 234-246.
48. Burgess, J. (1978): *Metal Ions in Solution*. ISBN 0-85312-027-7. Ellis Horwood. Chichester p. 481.
49. Buzas I. (szerk.) (1988): *Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv*. 1-2. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
50. Calvet, R., Barriuso, E., Dubus, G.I. (2006): Application of two surface complexation models to the adsorption of weak organic acids by soil: an additive approach. *European Journal of Soil Science* 58: 609-624.
51. Cavallaro, N., McBride, M.B. (1978). Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:550-556.
52. Cavallaro, N., McBride, M.B. (1984): Effect of selective dissolution on pH-dependent charge in acid soil clays. *Clays Clay Miner. Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:1050–1054.
53. Charalambos, P., Wooyong, U. (2001): Anion and Cation Transport in Zeolitized Tuffs from the Nevada Test Site: Effect of ion type, pH, and ionic strength. In: Selim, H. M., Sparks, D. L., *Heavy metals release in soils*. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida
54. Chen, C.T., Lee, D.Y., Houn, M. (1992): Competitive adsorption of Cd, Cu and Pb by acid soils. *J. Ch. Agric. Chem. Soc.* 30(1) 83-99.
55. Chen, C., Wang, X., Jiang, H., Hu, W. (2007): Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302:121-125.
56. Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G. (2011): Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology.* 102:8877-8884.
57. Chena, C.J., Liua, X., Zhenga, J., Zhanga, B., Lua, H., Chib, Z., Pana, G., Lia, L., Zhenga, J., Zhanga, X., Wang, J., YuaaInstitute, X. (2013): Biochar soil amendment increased bacterial but decreased fungal gene abundance with shifts in community structure in a slightly acid rice paddy from Southwest China. *Applied Soil Ecology* 71: 33–44.
58. Chesworth, W. (ed). (2008): *Encyclopedia of Soil Science*. Springer.
59. Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Parsons, J.R., Govers, H.A.J. (1997): The temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 31, 454-460.
60. Covelo, E.F.; Álvarez, N.; Andrade, M.L. Vega, F.A.; Marcet, P. (2004): Zn adsorption by different fractions of Galician soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 280:343-349.
61. Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. (2007.a.): Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in acid soils I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials* 147: 852-861.

62. Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. (2007.b.): Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of Hazardous Materials* 147: 862-870.
63. Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A. (2007.c.): Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials* 140 (1-2): 308-315.
64. Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. (2008): Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *Journal of Hazardous Materials* 159, 342-347.
65. Cravo-Laureau, C., Hernandez-Raquet, G., Vitte, I., Jezequel, R., Belet, V., Godon, J.J., Caumette, P., Balaguer, P., Duran, R. (2011): Role of environmental fluctuations and microbial diversity in degradation of hydrocarbons in contaminated sludge. *Research in Microbiology* 162:888-895.
66. Cross, A., Sohi, S.P. (2011): The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status. *Soil Biol. Biochem.* 43: 2127-2134.
67. Czinkota, I. (1994): Talajok forróvizű extrakciója. Egyetemi doktori értekezés. SZIE
68. Czinkota, I. (2007): Glicerinnel kiegészített talajszervesanyagok hasznosítása. Szent István Egyetem, Talajtani és Agrokémiai Tanszék, Gödöllő.
69. Czinkota, I., Földényi, R., Lengyel, Zs., Marton, A. (2002): Adsorption of propisochlor of soils and components equation for multi-step isotherms. – *Chemosphere* 48: 725-731
70. Czinkota, I. (2016): Szóbeli közlés
71. Czinkota, I., Rétháti, G., Tolner, L., Dálnoki, B., Sebők, A. (2017): Derivation and application of generalised exchanged sorption isotherms. *Publikálás alatt.*
72. Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. (2012): Langmuir-, Freundlich-, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, ISSN: 2278-5736. (3) 38-45. p.
73. Dang, Y.P., Tiller, K.G., Dalal, R.C., Edwards, D.G. (1996): Zinc speciation in soil solutions of Vertisols. *Aust. J. Soil Res.* 34: 369-383.
74. Demirbas, A. (2008): Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157:220-229.
75. Diatta, J.B., Kocialkowski, W.Z., Grzebisz, W. (2003): Lead and zinc partition coefficients of selected soils evaluated by Freundlich and linear isotherms. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 34 (17, 18): 2419-2439.
76. Dolling, P. J. and P. Ritchie, G. S. (1985): Estimates of Soil Solution Ionic Strength and the Determination of pH in West Australian Soils" *Australian Journal of Soil Research*, 23 (2): 309 – 314.
77. Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., Tang, H. (1997): Adsorption of Copper at Aqueous Illite Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 187: 232–242.
78. Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, E., Buszewski, B. (2001): Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies* 10 (1): 1-10.
79. Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. (1990): *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.
80. Edmeades, D.C., Wheeler, D.M., Clinton, O.E. (1985): The chemical composition and ionic strength of soil solution from New Zealand topsoils. *Australian Journal of Soil Research* 23(2):151-165.
81. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W. (1960): Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. *Kungl. Lantbrukshögsk. Ann.* 26. 199–215.

82. Elliott, H.A., Liberati, M.R., Huang, C.P. (1986): Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality* 15:214-217.
83. 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.
84. Erdey-Grúz, T. (1963): *A fizikai kémia alapjai*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
85. Essington, M.E. (2004): *Soil and water chemistry. An Integrative Approach*. CRC Press LLC. Boca Raton, Florida
86. Everett A. J. (1998): *Adsorption of metals by Geomedia- Variables, Mechanisms, and Model Applications*, Academic press San Diego London Boston New York Sydney Tokyo Toronto
87. Fernández-Calviño, D., Garrido-Rodríguez, B., Cutillas-Barreiro, L., Araújo-Nespereira, P., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M., J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A. (2014): Influence of mussel shell on As and Cr competitive and non-competitive sorption-desorption kinetics in a mine soil: stirred flow chamber experiments. *Geoderma* 232-234: 300-3008.
88. Filep, Gy. (1987): *Talajtani alapismeretek I. Általános talajtan*. Egyetemi jegyzet, Debreceni Agrártudományi Egyetem
89. Filep, Gy. (1988): *Talajkémia*. Akadémiai Kiadó, Budapest
90. Filep, Gy. (1995): *Talajtani alapismeretek I. Egyetemi jegyzet*, Debreceni Agrártudományi Egyetem Mezőgazdaságtudományi Kar
91. Fonesca, 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.
92. Fontes, M.P.F., De Matos, A.T., Da Costa, L.M., Neves, J.C.L. (2000): Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly-weathered Brazilian soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 31:2939-2958.
93. Fontes, M.P.F., Gomes, P.C. (2003): Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry* 18:795-804.
94. Fontes, M.P.F., Santos, G.C.D. (2010): Lability and sorption of heavy metal cations related to chemical, physical and mineralogical characteristics of highly weathered soils. *Journal of Soil Sediments*, 10:774-786.
95. Fontes, M.P.F. (2013) Behaviour of Heavy Metals in Soil: Individual and Multiple Competitive Adsorption. In: Selim, H.M. (ed): *Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and Geological media*. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton
96. Foo, K.Y., B.H. Hameed (2010): Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
97. Földényi, R., Czinkota, I., Ertli, T. (2004): Presentation of multi-step isotherms formed at the adsorption of herbicides. *Progress in Colloid and Polymer Science* 125: 117-120.
98. Friedland, A.J. (1989): The movement of metals through soils and ecosystems. In: Shaw, A.J. (ed): *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects*. CRC Press, Inc. Boca Raton, p. 7-20.
99. Füleky, Gy., Czinkota, I. (1993): Hot water percolation (HWP) a new rapid soil extraction method *Plant and Soil*, 157, 131-135.
100. Gad, N. (2015): *Cobalt in Plant, Animal and Human Nutrition*. Cobalt nutrition. Lap Lambert Academic Publishing.
101. Garcia-Gil, J.C., Plaza, C., Soler-ROvira, P., Polo, A. (2000): Long-term effects of municipal solid waste compost application on soil enzyme activities and microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry* 32, 1907-1913.
102. Garcia-Miragaya, J., Cardenas, R., Page, A.L. (1986): Surface loading effect on Cd and Zn sorption by kaolinite and montmorillonite from low concentration solutions. *Water Air Soil Pollut.* 27, 181-190.
103. Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A. (1974): A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* 47: 766-778.

104. Goldberg, S. (2005): Equations and Models Describing adsorption processes in soils, In: M.A. Tabatabai and D. L. Sparks (ed) Chemical processes in soil, SSSA Book Series, no. 8, Soil Science Society of America, Inc. Madison Wisconsin USA, p. 489-517
105. Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., Da Silva, A.G., Medonca, E.S. Nettó, A.R. (2001): Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soli Sci. Soc. Am. J.* 65:1115-1121.
106. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1997): *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann
107. Gregorich, E.G.; Carter, M.R. (1997): *Soil Quality for crop production and ecosystem health*. Elsevier science BV.
108. Gu, X., Evans, L.J. (2007): Modelling the adsorption of Cd(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II) and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307: 317-325.
109. Guo, X.Y.; Zhang, S.Z.; Shan, X.Q.; Luo, L.; Pei, Z.; Zhu, Y.G.; Tao, L.; Xie, Y.N.; Gault, A. (2006): Characterization of Pb, Cu, and Cd adsorption on particulate organic matter in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 25, No. 9, pp. 2366–2373, 2006
110. Gupta, R.K., van den Elshout, S., Abrol, I.P. (1987): Effect of pH on Zn adsorption precipitation reactions in an alkali soil. *Soil Science* 143, 198–204.
111. Gustafsson, J.P., Van Schaik, J.W.J. (2003): Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling. *European Journal of Soil Science* 54(2):295-310.
112. Haghseresht, F., Lu, G. (2010): Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy Fuels* 12, 1100-1107. (In K.Y. Foo, B.H. Hameed Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.)
113. Han, N., Thompson, M.L. (1999): Soluble organic carbon in biosolids-amended mollisol. *Journal of Environmental Quality* 28, 652-658. In: Ashworth, D.J., Alloway, B.J. (2004): Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution* 127: 137-144
114. Harter, R.D. (1979): Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several Northeastern United States soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 670-683.
115. Harter, R.D. (1984): Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. *Soil Sci. Am. J.* 48: 749-752.
116. Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W., Leckie, J.O. (1991): Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *Journal of Colloid and Interface Science* 142: 448-469.
117. Hendrickson, L.L., Corey, R.B., (1981): Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Sci.* 131: 163–171.
118. Hilscher, A., Heister, K., Siewert, C., Knicker, H. (2009): Mineralisation and structural changes during the initial phase of microbial degradation of pyrogenic plant residues in soil. *Organic Geochemistry* 40: 332-342.
119. Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G. (2002): Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air and Soil Pollution* 141: 1-33.
120. Houn, K.H., Lee, D.L. (1998): Comparison of linear and nonlinear Langmuir and Freundlich Curve-fit in the study of Cu, Cd and Pb adsorption on Taiwan soils. *Soil. Sci.* 163: 115-121.
121. Huang, P.M., Li, Y., Sumner, M.E. (ed.) (2012): *Handbook of soil science. Properties and processes*. Second edition. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton
122. Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007): Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 1966–2005.
123. Jang, A., Y.S. Choi, In S. Kim (1998): Batch and column tests for the development of an immobilization technology for toxic heavy metals in contaminated soils of closed mines. *Wat. Sci. Tech.* 37: 81-88.

124. Jiang, H., Li, T., Han, X., Yang, X., He, Z. (2012): Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils. *Environmental Monitoring and Assessment* 184: 6325–6335.
125. Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001): *Trace elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press LLC, Boca Raton, USA.
126. Kabata-Pendias, A. (2011): *Trace elements in soils and plants*. CRC Press/Taylor&Francis, Boca Raton.
127. Karamia, N., Clementeb, R., Moreno-Jiménezc, E., Leppd, N.W., Beesleya, L. (2011): Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials* 191: 41–48.
128. Karathanasis, A.D. (1999): Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *Soil Science Society of America Journal* 63: 830-838.
129. Katz, L. Y., Hayes, K.F. (1995): Surface complexation modelling I. Strategy for modelling monomer complex formation at moderate surface coverage. *Journal of colloid and interface science* 170: 477-490.
130. Kilic, M., Kirbiyik, C., Cepeliogullar, Ö., Pütün, A.E. (2013): Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science* 283: 856-862.
131. Knicker, H. (2011) Pyrogenic organic matter in soil: Its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environments. *Quaternary International* 243: 251-263.
132. Konda, L. N., Czinkota, I., Fuleky, G., Morovjan, G. (2002): Modeling of single-step and multistep adsorption isotherms of organic pesticides on soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:7326-7331.
133. Konova, M.M.:1966. *Soil organic matter*. Pergamon Press, Oxford
134. Kónya, J., Nagy, N.M. (2009): Isotherm equation of sorption of electrolyte solutions on solids: how to do heterogenous surface from homogenous one? *Periodica polytechnica Chemical Engineering* 52(2): 55-60.
135. Kónya, J., Nagy, N.M. (2013): Misleading information on homogeneity and heterogeneity obtained from sorption isotherms. *Adsorption (Journal of the International Adsorption Society, ISSN 0929-5607)* 19:701-707.
136. Kovács, A., Tóth, M., Somogyi, F., Tolner, L., Czinkota, I., - Béres, A., Wilk, T., Aleksza, L. (2015): The effect of biodiesel by-products on germination and plant growth. *Applied Ecology and Environmental Research*. 13: 1171-1181.
137. Kovács, B. (2004): *Hidrodinamikai és transzportmodellezés (Processing MODFLOW környezetben) I.* Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Geokémiai és Közöttani Tanszék, GÁMA-GEO Kft., Miskolc
138. Kovács, Zs., Tállai, M., Kátai, J.(2013): Examination on the effect of lead and copper heavy metal salts on soil microorganisms under laboratory circumstances. *Növénytermelés* 62 Suppl. 261-264.
139. Kuo, S., Mikkelsen, D.S., (1980): Kinetics of Zn desorption from soils. *Plant Soil* 56, 355–364.
140. Kurdi, F., Doner, H.E. (1983): Zinc and copper sorption an interaction in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47.:873- 876.
141. Ladygina, N., Rineau, F. (2013): *Biochar and Soil Biota*. CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
142. Langmuir, I. (1916): "Part I". *The Research Laboratory of The General Electric Company*: 2221.
143. Langmuir, I. (1918): "The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum". *The Research Laboratory of The General Electric Company*: 1361–1402. doi:10.1021/ja02242a004. Retrieved 11 June 2013.

144. Langmuir, I. (1918): "Part II". The Research Laboratory of The General Electric Company: 1848.
145. László, K. (2011): Felületek fizikai kémiája. Tipotex, Budapest
146. Lee, P. C.; Lee, W. G.; Lee, S. Y.; Chang, H. N. (2001): Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of anaerobiospirillum succiniciproducens using glycerol as a carbon source. *Biotechnology and Bioengineering* 72: 41-48.
147. Lehman, J., da Silva, J.P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B. (2003): Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: Fertiliser, manure and charcoal amendments. *Plant and Soils*, 249, 343-357
148. Lehmann, J., Joseph, S. (ed.): (2009): Biochar for Environmental Management. Science and Technology. Earthscan, London.
149. Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A., Mendoza-Barron, J., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M. (2002): Adsorption of Zn (II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Material B90*, 27-38.
150. Limousin, G., GAudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007): Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* (22) 249-275.
151. Loganathan, P., Burau, 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 I *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41-57.
152. Lund, T.J., Koretsky, C.N., Landry, C.J., Schaller, M.S., Das, S. (2008): Surface complexation modelling of Cu (II) adsorption on mixtures of hydrous ferri oxide and kaolinite. *Geochemical Transactions* 9:9.
153. Ma, L., Xu, R., Jiang, J. (2010): Adsorption and desorption of Cu (II) and Pb (II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. *Journal of Environmental Science* 22: 689-695.
154. MacCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., Bloom, P.R. (1990): Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings. American Society of Agronomy Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
155. Maguire, M., Slavek, J., Vimpany, I., Higginson, F.R., Pickering, W.F. (1981): Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays. *Aust. J. Soil Res.* 19: 217.
156. Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E. (2006): Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science* 299: 537-546.
157. Maraqa, M.A., Zhao, X., Wallace, R.B., Voice, T.C. (1998): Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 142-152.
158. Markiewicz-Patkowska, J., Hursthouse, A., Przybyla-Kil, H. (2005): The interaction of heavy metals with urban soils: Sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with typical mixed brownfield deposit. *Environment International* 31:513-521.
159. Martinez-Villegas, N., Flores-Velez, L.M., Dominguez, O. (2004): Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in Mexico. *Chemosphere* 57:1537-1542.
160. McBride, M.B., Blasiak, J.J. (1979): Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil I *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 866.
161. McBride, M.B. (1991): Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G.H., De Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 149-175.
162. McBride, M.B. (1994): *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Inc. New York
163. McBride, M.B., Sauve, S., Hendershot, W. (1997): Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48(2):337-346.
164. McKay, G., Porter, J. F. (1997): Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 69(3): 309-320.

165. McLaren, R.G., Williams, J.G., Swift, R.S. (1983): Some observations on the desorption and redistribution behaviour of copper with soil components. *J. Soil Sci.* 34: 325–331.
166. McLaren, R.G., Lawson, D.M., Swift, R.S. (1986): Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. *J. Soil Sci.* 37: 413–426.
167. Mislin, H., Ravera, O. (ed.) (1986): *Cadmium in the Environment*. Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Stuttgart
168. Molina, M., MANquian-Cerda, K., Escudey, M. 2010. Sorption and selectivity sequences of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in single- and multi-component systems in a cultivated Chilean Mollisol. *Soil Sediment Contamination*, 19:405-418.
169. Moore, D.E., Dixon, J.B. (1970): Glycerol Vapor Adsorption on Clay Minerals and Montmorillonitic Soil Clays. *Soil Science Society of America Proceedings* 34:816-822.
170. Myneni, S.C.B., Brown, J.T., Martinez, G.A., Meyer-Ilse, W. (1999): Imaging of Humic substance MAcromolecular Structures in Water and Soils. *Science* 286: 1335-1337.
171. Naganuma, K., Okazaki, M., Yonebayashi, K., Kyuma, K., Vijarnsorn, P., Abu Bakar, Z. (1993): Surface charge and adsorption characteristics of copper and zinc on tropical peat soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 39 (3): 455-462.
172. Nagy, N.M., Kónya, J. (1992): The exchange of ⁵⁴Mn and ⁴⁵Ca ions on montmorillonite. *Reactive Polymers*, 17:9-13.
173. Nagy, N.M., Kónya, J. (2010): *Interfacial chemistry of rocks and soils*. CRC Press Taylor & Francis Group LLC.
174. Nagy, N.M., Kónya, J. (2016): Ion exchange isotherms in solid: electrolyte solution systems. *J. Radioanal Nucl Chem.* 308: 1017-1026.
175. Németh, T. (1996): Talajaink szervesanyag-tartalma és nitrogénforgalma, MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézete, Budapest p. 35-56
176. Németh, Á.; Sevelle, B. (2007): Kutatások a biodízel melléktermékének hasznosítására, *Magyar Kémiai Folyóirat – Előadások*. 113/2. p.58-61.
177. Nguyen, B.T., Lehmann, J. (2009): Black carbon decomposition under varying water regimes. *Organic Geochemistry* 40:846-853.
178. Nocentini, C., Certini, G., Knicker, H., Francioso, O., Rumpel, C. (2010): Nature and reactivity of charcoal produced and added to soil during wildfire are particle-size dependent. *Organic Geochemistry* 41:682-689.
179. Nyilas, T. (2009): Talajok szerves anyagának jellemzése Rock-Eval pirolízis vizsgálatok eredményei alapján. PhD értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Környezettudományi Doktori Iskola, Ásványtan Geokémia és Kőzettan Tanszék
180. Padmanabham, M. (1983): Comparative study of the sorption–desorption behaviour of copper(II), zinc(II), cobalt(II) and lead(II) at the goethite solution interface. *Aust. J. Soil Res.* 21: 515–525.
181. Perez-Novo, C., Pateiro-Moure, M., Osorio, F., Nóvoa-Munoz, J.C., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., (2008): Influence of organic matter removal on competitive and noncompetitive adsorption of copper and zinc in acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 322: 33-40.
182. Perez-Novo, C., Bermúdez-Couso, A., Lopez-Periago, E., Fernandez-Calvino, D., Arias-Estévez, M. (2011): Zinc adsorption in acid soils Influence of Phosphate. *Geoderma* 162: 358-364.
183. Ranjbar, F., Jalai, M. (2014): Surface complexation model of boron adsorption by calcareous soils. *International Journal of Environmental Science and Technology* 11: 1317-1326.
184. Reichl, R.A., McCurdy, K.G., Hepler, L.G. (1975): Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12,5-75°C. *Canadian Journal of Chemistry.* 53: 3841-3845.
185. Rétháti, G., Vejzer, A., Simon, B., Vadkerti, Zs., Tolner, L. (2013): The effect of glycerol by-product on the development of maize and zinc uptake. XII. Alps-Adria Scientific Workshop Opatija, Croatia, *Növénytermelés Suppl.* 62: 107-110.

186. Qian, P.; Schoenau, J.; Urton, R. (2011): Effect of soil amendment with thin stillage and glycerol on plant growth and soil properties. *Journal of Plant Nutrition* 34(14): 2206-2221
187. Qin, F., Shan, X., Wei, B. (2004): Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere* 57: 253-263.
188. Ravat, C., Monteil-Rivera, F., Dumonceau, J. (2000): Metal ions binding to natural organic matter extracted from wheat bran: application of the surface complexation model. *Journal of Colloid and Interface Science* 225: 329-339.
189. Saha, U.K.; Taniguchi, S., Sakurai, K. (2002): Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead by hydroxyaluminium- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 66:117-128.
190. Sarkadi, J., Krámer, M., Thamm, Fné. (1965): Kálcium- és ammóniumlaktátos talajkivonatok P tartalmának meghatározása aszkorbinsav-ónkloridos módszerrel melegítés nélkül. *Agrokémia és Talajtan*. 14: 75–86.
191. Sauve, S., Hendershot, W., Allen, H.E. (2000): Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden and organic matter. *Journal of Environmental Science and Technology* 34 (7): 1125-1131
192. Schneider, M.P.W., Lehmann, J., Schmidt, M.W.I. (2011): Charcoal quality does not change over a century in a tropical agro-ecosystem. *Soil Biology & Biochemistry* 43:1992-1994.
193. Schnitzes, M. 1969. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 75-81.
194. Schnitzes, M., Khan, S. U. (1972): *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, New York 57-60.
195. Selim, H.M., Iskandar, I.K. ed. (1999): *Fate and transport of heavy metals in the vadose zone*. CRC Press LLC, Lewis publishers.
196. Selim, H.M., Amacher, M.C. (2001): Sorption and release of Heavy metals in soils: Nonlinear kinetics. In: Selim, H.M., Sparks, D.L.: *Heavy Metals release in soils*. CRC Press LLC Boca Raton, Florida.
197. Selim, H.M. (2008) Solute sorption-desorption kinetics. In: Chesworth, W. (ed). *Encyclopedia of Soil Science*. Springer.
198. Selim, H.M. (2011): *Dynamics and bioavailability of heavy metals in the rootzone*. CRC Press Taylor & Francis Group LLC
199. Selim, H.M. (ed) (2013): *Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and Geological media*. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton
200. Sen, T.K., Gomez, D. (2011): Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination* 267: 286-294.
201. Senesi, N., Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Bradford, G.R. (1989): Chemical properties of metal-humic acid fraction of a sewage-sludge-amended aridisol. *Journal of environmental Quality* 18: 186-194.
202. Seo, D.C., Yu, K., DeLaune, R.D. (2008): Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. *Chemosphere*, 73: 1757-1764.
203. Serrano, S., Garrido, F., Camobell, C.G., Garcia-González, M.T. (2005): Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*, 124: 91-104.
204. Shaker, M.A., Albishri, H.M. (2014): Dynamics and thermodynamics of toxic metal adsorption onto soil-extracted humic acid. *Chemosphere* 111: 587-595.
205. Shannon, R. D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. doi:10.1107/S0567739476001551. *Acta Crystallogr A* 32: 751–767.
206. Shannon, R. D., Prewitt, C.T. (1969): Effective ionic radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst.* B25: 925

207. Silber, A., B. Bar-Yosef, S. Suryano, I. Levkovitch (2012): Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature and pre-use as growth substrate. *Geoderma* 170: 159-167
208. Simon, L. Potentially Harmful Elements in Agricultural Soils. In: Bini, C., Bech, J. (ed) (2014): PHEs in Environment and Human Health. Potentially harmful elements in the environment and the impact on human health. Springer Science+Business Media Dordrecht.
209. Singh, D., McLaren, R.G., Cameron, K.C. (2006): Zinc sorption-desorption by soils: effect of concentration and length of contact period. *Geoderma* 137: 117-125.
210. Sipos, P., Németh, T., Mohai, I., Dódony, I. (2005): Effects of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. *Geoderma*, 124: 363-374.
211. Sipos, P., Németh, T., Kovács-Kis, V., Mohai, I. (2008): Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phase. *Chemosphere* 73:461-469.
212. Sipos, P. (2009): Single element and competitive sorption of copper, zinc and lead onto a Luvisol profile. *Central Eur. J. Geosci.* 1:404-415.
213. Sips, R. (1948): Combined form of Langmuir and Freundlich equation, *J. Chem. Phys.* 16: 490-495.
214. Smith, D.W. (1977): Ionic hydration Enthalpies. *Journal of Chemical Education* 54 (9):540-542.
215. Smolders, E., Mertens, J. (2013): The fate of Cd in soils. In: Alloway (ed). *Heavy Metals in Soils*. Springer.
216. Sparks, D.L. (2001) *Heavy Metals release in soils*. CRC Press LLC Boca Raton, Florida.
217. Sparks, D.L. (2003): *Environmental Soil Chemistry*. Academic press. Elsevier Science (USA)
218. Sparks, D.L. (2012): *Kinetics and Mechanisms of Soil Chemical Reactions* (In: Huang, P.M., Li, Y., Sumner, M.E. (ed.) *Handbook of soil science. Properties and processes*. Second edition. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton
219. Sposito, G. (1980): Freundlich equation for ion exchange reactions in soil. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* (44) 652-654.
220. Sposito, G., Lund, L.J., Chang, A.C. (1982): Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264
221. Sposito, G. (1986): Distribution of potentially hazardous trace metals. *Metal Ions in Biological Systems*. 20: 1-20.
222. Sposito, G. (1989): *Soil organic matter. The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, p.51-56.
223. Sposito, G. (1989): *The Chemistry of Soils*, Oxford Univ. Press, New York,
224. Srivastava, A., Srivastava, P.C. (1990): Adsorption-desorption behaviour of zinc (II) at iron(III) hydroxide-aqueous solution interface by pH and temperature. *Environmental Pollution* 68: 171-180.
225. Stefanovits, P., Filep, Gy., Füleky, Gy. (1999): *Talajtan*. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 470 p.
226. Stevenson, F.J. (1982): *Humus chemistry*, New York: John Wiley & Sons
227. Stevenson, F.J. (1994): *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York
228. Stumm, W., Morgan, J.J. (1996): *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. Wiley, New York.
229. Sümegi, P. (1998): Az utolsó 15000 év környezeti változásai és hatásuk az emberi kultúrákra Magyarországon. In: Náfrádi Katalin (2011) *Régészeti lelőhelyek szénült faanyagának határozása és értékelése a geoarcheológiai kutatásokban*. Doktori értekezés. Szegedi Tudományegyetem, Szeged.
230. Sváb, J. (1981): *Biometriai módszerek a kutatásban*. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest

231. Swift, R.S., McLaren, R.G., (1991): Micronutrient sorption by soils and soil colloids. In: Bolt, G.H., De Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 257–292.
232. Szabó, A., Balla-Kovács, A., Kremper, R., Kincses, S-né., Vágó, I. (2013): A tápközeg és az angolperje (*Lolium perene* L.) jelzőnövény P- és K- tartalmának alakulása különböző komposztadózisok alkalmazásakor. *Talajvédelem (Különszám)* p. 459-468.
233. Szabó, Z. (Szerk) (1966): *Kontakt katalízis*. Akadémiai kiadó, Budapest.
234. Szalma, J. (1984): *Mérési eredmények kiértékelésének alapjai*. Egyetemi jegyzet, Tankönyvkiadó Bp.
235. Tadanier, C.J., Eick, M.J. (2002): Formulating the Charge-distribution Multisite Surface Complexation Model Using FITEQL. *Soil Science Society of American Journal* 66: 1505-1517.
236. Takamatsu, I., Yoshida, T. (1978): Determination of stability constants of metal-humic complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Science* 125: 377.
237. Tan, K.H. (2014): *Humic matter in soil and the environment. Principles and Controversies*. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC.
238. Tekrony, M.C., Ahlert, R.C. (2001): Adsorption of chlorinated hydrocarbon vapors onto soil in the presence of water. *Journal of Hazard Material* 84: 135-146.
239. Thibaud, C., Erkey, C., Akgerman, A. (1992): Investigation of Adsorption Equilibria of Volatile Organics on Soil By Frontal Analysis Chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 26: 1159–1164.
240. Tolner, L., Füleky, Gy. (1995): Determination of the Originally Adsorbed Soil Phosphorus by Modified Freundlich Isotherm. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 1213-1231.
241. Tombacz, E. (2002): Effect of Environmental Relevant Organic Complexants on the Surface Charge and the Interaction of Clay Mineral and Metal Oxide Particles. In: Barany, S. (ed) *Role of Interfaces in Environmental Protection*. Springer-Science+Business Media, B.v. p. 394-425.
242. Tombacz, E. (2003): *Talajreleváns határfelületi és kolloid kölcsönhatások*. MTA Doktori Értekezés. Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémia Tanszék.
243. Tombacz, E., Libora, Zs., Illes, E., Majzika, A., Klumpp, E. (2004): The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry* 35: 257–267.
244. Tombacz, E., Majzika, A. (2007): Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions II. Colloidal interactions: Charge state, dispersing and/or aggregation of particles in suspension. *Organic Geochemistry* 38: 1330–1340.
245. Tombacz, E., Tóth, I.Y., Nesztora, D., Illés, E., Hajdú, A., Szekeres, M., Vékás, L. (2013): Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435: 91-96.
246. Turan, N. G., Elevli, S., Mesci, B. (2011): Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. *Applied Clay Science* 52: 392–399.
247. Uchimiya, M., Lima, I. M., Klasson, K. T., Wartelle, L.H. (2010): Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere* 80: 935–940.
248. Ücer, A., Uyanik, A., Aygün, S.F. (2006): Adsorption of Cu(II), Zn(II), Mn(II), and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Separation and Purification Technology*. 47: 113-118.
249. Xiao B., Thomas, K. M. (2004): Competitive Adsorption of Aqueous Metal Ions on an Oxidized Nanoporous Activated Carbon. *Langmuir*, 20: 4566-4578

250. Yin, Y., Impellitteri, C.A., You, S.J. Allen, H.E. (2002): The importance of organic matter distribution and extract soil : solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Sci. Tot. Env.* 287 (1-2): 107-119.
251. Yu, T.R.(ed.) (1997): *Chemistry of variable charge soils*. Oxford University Press.
252. 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.
253. Vega, F.A., Andrade, E.F., Covelo, E.F. (2010): Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. *Journal of Hazardous Materials* 174:522-533.
254. Velasco, M.I. (2004): Analysis of humic acid from compost of urban wastes and soil by fluorescence spectroscopy, *Agriscientia* p. 8.
255. Walkley, A., Black, I. A.(1934): An examination of the Degiareff method for determining SOM and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29–38.
256. Weber, W.J., DiGiano, F.A. (1996): *Process Dynamics in Environmental Systems*, Wiley Interscience, New York, p.364.
257. Webber, T.W., Chakkravorti, R.K. (1974): Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE J.* 20, 228-238. (In K.Y. Foo, B.H. Hameed (2010): Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156: 2-10.)
258. Welp, G., Brummer, G.W. (1999): Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162: 155-161.
259. Weng, C.H., Huang, C.P. (2004) Adsorption characteristics of Zn(II) from dilute aqueous solution by fly ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 247: 137-143.
260. Wu, J., Laird, D.A. Thompson, M.L. (1999): Sorption and desorption of copper on soil clay components. *Journal of Environmental Quality* 28:334-338.
261. Zhang, W., Zhuang, L., Yuan, Y., Tong L., Tsang, D.C.W.(2011): Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium. *Chemosphere* 83: 302–310.
262. Zimmerman, A.R. (2010): Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44:1295-1301.
263. Zimmerman, A.R. Gao, B., Ahn, M.Y. (2011): Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biol. Biochem.* 43:1169-1179.

M2 Szabványok

OECD/OCDE 106. (2000) OECD Guideline for the testing of chemicals, Adsorption-Desorption using a Batch Equilibrium Method

WHO's Guidelines for Drinking-water Quality, (1993) set up in Geneva

Wu, J., Laird, D.A., Thompson, M.L. (1999): Sorption and desorption of copper on soil clay components. *J. Environ. Qual.* 28: 334-338. (In: Selim, H.M., Sparks, D. L. Heavy metals release in soil. CRC Press LLC Boca Raton, Florida.)

M3 WEB helyek

[1] <http://ttk.pte.hu/analitika/letoltesek/jegyzet/index.html>

[2] Asouti, E. 2006a. pcwww.liv.ac.uk/~easouti/methodology_application.htm, 2006.09.20.

[3] Asouti, E. 2006b. pcwww.liv.ac.uk/~easouti/History%20of%20charcoal%20analysis.htm,

[4] Wee, M. H.; Obbard J. (2010) Effect of Glycerine Spiked Compost-Soil Mixture on the Growth of Wheat Grass <http://www.nus.edu.sg/nurop/2010/Proceedings/FoE/Wee%20Ming%20Hwee.pdf>

[5] <http://soils.ifas.ufl.edu/wgharris/SEED/6464/Surface%20Chemistry.htm>

M4 Kiegészítő táblázatok ábrák

1. táblázat: Az alkalmazott modelltalajok fizikai és kémiai paramétereit

minta		K _A		pH _{H₂O}		pH _{KCl}		CEC cmol·kg ⁻¹		Térfogattömeg g·cm ⁻³	
		átlag	se	átlag	se	átlag	se	átlag	se	átlag	se
Trizs talaj	kontrol	40	0,58	5,4	0,143	4,3	0,4	11,6	0,6	1,53	0,24
	25 éves tfr.	64	0,58	5,9	0,214	5,3	0,3	56,4	1,9	1,02	0,06
	35 éves tfr.	56	1,53	5,9	0,098	4,7	0,01	58,1	1,2	1,18	0,29
	80 éves tfr.	42	1,15	5,3	0,328	4,0	0,2	10,7	0,8	1,35	0,06
SzD_{5%}		4,1		0,69		0,85		6,7		0,32	
faszén		-	-	-	-	8,3	0,1	14,7	-	360	-
csontszén		-	-	-	-	7,5	0,2	-	-	320	-
Gödöllő-Szárítópuszta talaj		25	0,76	5,2	0,13	4,9	0,2	10,5	0,9	1,77	0,17
Putnok talaj		38	0,89	6,0	0,21	5,8	0,17	27,3	1,85	-	-

2. táblázat: Az alkalmazott talajok mechanikai összetétele

		Homok%			Iszap %					Agyag%
		0,25- 2 mm	0,05- 0,25 mm	összes	0,02- 0,05 mm	0,01- 0,02 mm	0,005- 0,01 mm	0,002- 0,005 mm	összes	0,002>
Trizs talaj	25 éves tfr.	42,3	39,8	82	0	2	2	0	4	14
	35 éves tfr.	3,9	48,4	52,2	2	2	10	18	32	15,8
	80 éves tfr.	27,5	20,9	48,4	20	8	12	8	48	3,6
	kontrol	29,9	22,6	52,4	16	8	12	8	44	3,6
Gödöllő-Szárítópuszta talaj		26,1	18,3	44,4	20	4	12	14	50	5,6
Putnok talaj		16,05	28,05	44,1	16	14	6	16	52	3,9

3. táblázat: Az alkalmazott talajok szerves anyag mennyiségére és minőségére vonatkozó adatok

minta		C tartalom (%)								E4/E6	
		Tyurin		Walkley-Black		Izzítási veszteség		CN analizátor			
		átlag	se	átlag	se	átlag	se	átlag	se	átlag	se
Trizs talaj	kontrol	2,35	0,08	3,5	0,4	5,7	1,6	2,78	0,026	5,7	0,03
	25 éves tfr.	7,33	0,19	9,9	0,9	13,7	0,5	9,03	0,158	3,5	0,01
	35 éves tfr.	6,83	0,16	7,1	0,2	10,4	0,2	9,03	0,142	2,7	0,01
	80 éves tfr.	3,56	0,10	4,5	0,2	5,9	0,3	4,05	0,073	3,4	0,01
SzD_{5%}		0,45		1,81		2,73		0,37		0,04	
faszén		-	-	-	-	88,4	5,7	80*	-	**	**
csontszén		-	-	-	-	34,7	4	10*	-	**	**
Gödöllő-Szárítóp. talaj		0,58	0,058					0,8	-	4,9	0,01
Putnok talaj		2	0,28	3,1	0,4	-	-	1,7	-	-	-

*TOC

**nem értelmezhető

4. táblázat: A „Rock– Eval pirolízis” pirogrammjából nyerhető néhány adat a szerves anyag minőségére vonatkozóan

Paraméter	Mértékegység	Trizs talaj			
		Kontrol	25 éves tfr.	35 éves tfr.	80 éves tfr.
T_{max}	°C	403	400	406	407
TOC	%	2,93	9,61	9,24	4,43
HI	mg _{szénhidrogén} /g _{TOC}	235	80	61	169
OI	mg _{CO₂} /g _{TOC}	272	173	177	235

5. táblázat: Az alkalmazott talajok könnyen felvehető tápanyagtartalmára vonatkozó paraméterek

minta		AL-P ₂ O ₅ mg·kg ⁻¹		AL-K ₂ O mg·kg ⁻¹		ásványi N* (NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻) mg·kg ⁻¹		Összes N (CN analízátor) %	
		átlag	se	átlag	se	átlag	se	átlag	se
Trizs talaj	kontrol	21,53	0,69	115,00	2,64	65,62	3,10	0,30	0,018
	25 éves tfr.	182,33	4,49	466,83	20,94	29,71	4,15	0,60	0,022
	35 éves tfr.	119,03	4,17	260,27	5,37	24,91	0,54	0,42	0,009
	80 éves tfr.	22,98	4,09	121,67	2,40	18,67	0,58	0,32	0,010
SzD_{5%}		12,06		35,73		8,33		0,061	
faszén		214	-	1450	-	0,4	-	0,7	-
csontszén		24 600	-	1500	-	0,6	-	1,8	-
Gödöllő-Szántópuszta talaj		33,2						0,58	-
Putnok talaj		75						0,13	-

*roncsolatból, Parnas Wagner desztillálóval

6. táblázat Reziduumok normalitás vizsgálatának eredményei Langmuir, Freundlich- és Sips modell alkalmazásakor. (4.2. fejezethez)

Zn	Normalitási teszt - (p<0,05)	Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj Trizs (kontrol)	Shapiro-Wilk	0,2352	0,6631	0,2179
	Jarque-Bera	0,9993	0,8321	0,8836
	Monte Carlo	0,9997	0,8091	0,875
	Anderson Darling	0,0814	0,5297	0,0896
80 éves tfr.	Shapiro-Wilk	0,6237	0,1797	0,0592
	Jarque-Bera	0,5688	0,4916	0,1149
	Monte Carlo	0,3796	0,2771	0,0557
	Anderson Darling	0,584	0,3269	0,1203
25 év es tfr.	Shapiro-Wilk	0,0080	0,2444	0,2545
	Jarque-Bera	0,2755	0,5131	0,3066
	Monte Carlo	0,0983	0,2985	0,1099
	Anderson Darling	0,0097	0,3438	0,2852
35 év es tfr.	Shapiro-Wilk	0,0083	0,0612	0,3073
	Jarque-Bera	0,2350	0,3359	0,4637
	Monte Carlo	0,0824	0,1275	0,2326
	Anderson Darling	0,0061	0,0797	0,4011

Zn	Normalitási teszt - (p<0,05)	Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj Szántópuszta	Shapiro-Wilk	0,5065	0,1726	0,8115
	Jarque-Bera	0,9298	0,8048	0,8119
	Monte Carlo	0,9356	0,7612	0,7721
	Anderson Darling	0,2936	0,1064	0,6197
Talaj +1% faszén	Shapiro-Wilk	0,2232	0,0364	0,0684
	Jarque-Bera	0,5707	0,9271	0,0481
	Monte Carlo	0,3226	0,9288	0,0215
	Anderson Darling	0,2298	0,0094	0,1625
Talaj + 25% faszén	Shapiro-Wilk	0,545	0,3551	0,554
	Jarque-Bera	0,6294	0,7116	0,6298
	Monte Carlo	0,4419	0,5944	0,4367
	Anderson Darling	0,5522	0,1945	0,462
Talaj + 5% faszén	Shapiro-Wilk	0,0406	0,0099	0,9285
	Jarque-Bera	0,4559	0,1109	0,9076
	Monte Carlo	0,1817	0,0375	0,9062
	Anderson Darling	0,0657	0,0029	0,8496
Talaj + 10% faszén	Shapiro-Wilk	0,1849	0,0531	0,231
	Jarque-Bera	0,5572	0,9996	0,7897
	Monte Carlo	0,2789	0,9994	0,7359
	Anderson Darling	0,2677	0,0178	0,2153

Faszén	Shapiro-Wilk	0,9798	0,0047	0,961
	Jarque-Bera	0,8794	0,0625	0,8468
	Monte Carlo	0,8729	0,0321	0,8283
	Anderson Darling	0,8748	0,0045	0,8085

Zn	Normalitási teszt - n (p<0,05)	Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj + 1% csontszén	Shapiro-Wilk	0,3408	0,2658	0,0179
	Jarque-Bera	0,7884	0,6822	0,388
	Monte Carlo	0,7412	0,5458	0,1303
	Anderson Darling	0,2731	0,2435	0,0124
Talaj + 2,5% csontszén	Shapiro-Wilk	0,0378	0,0442	0,1714
	Jarque-Bera	0,322	0,4869	0,4851
	Monte Carlo	0,103	0,209	0,2153
	Anderson Darling	0,0448	0,0325	0,1233
Talaj +5% csontszén	Shapiro-Wilk	0,1801	0,1161	0,6867
	Jarque-Bera	0,5538	0,4728	0,8058
	Monte Carlo	0,3135	0,1999	0,7647
	Anderson Darling	0,2827	0,1256	0,6539
Talaj + 10% f csontszén	Shapiro-Wilk	0,2124	0,6875	0,1694
	Jarque-Bera	0,6557	0,7324	0,6589
	Monte Carlo	0,4778	0,6266	0,4814
	Anderson Darling	0,2712	0,7804	0,1775
csontszén	Shapiro-Wilk	0,00479	0,2287	0,0620
	Jarque-Bera	0,0419	0,5875	0,14
	Monte Carlo	0,0171	0,3299	0,0346
	Anderson Darling	0,00078	0,3881	0,0247

Cu	Normalitási teszt – n (p<0,05)	Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj Szartópusz ta	Shapiro-Wilk	0,2997	0,0471	0,0168
	Jarque-Bera	0,5199	0,3480	0,2781
	Monte Carlo	0,3171	0,1343	0,0930
	Anderson Darling	0,4059	0,0244	0,0272
Talaj +1% faszén	Shapiro-Wilk	0,2546	0,1015	0,3989
	Jarque-Bera	0,5281	0,0866	0,8873
	Monte Carlo	0,3679	0,0488	0,8756
	Anderson Darling	0,3936	0,0900	0,3390
Talaj + 2,5% faszén	Shapiro-Wilk	0,1155	0,0201	0,5457
	Jarque-Bera	0,5313	0,2679	0,7649
	Monte Carlo	0,3670	0,1116	0,7175
	Anderson Darling	0,1223	0,0353	0,4756
Talaj + 5% faszén	Shapiro-Wilk	0,0179	0,0474	0,3927
	Jarque-Bera	0,3362	0,3341	0,5325
	Monte Carlo	0,1438	0,1441	0,3672
	Anderson Darling	0,0176	0,0714	0,6190
Talaj + 10% faszén	Shapiro-Wilk	0,2474	0,7171	0,6939
	Jarque-Bera	0,4904	0,8354	0,6824
	Monte Carlo	0,3134	0,8125	0,6022
	Anderson Darling	0,3455	0,7773	0,7310
Faszén	Shapiro-Wilk	0,1451	0,1906	0,6839
	Jarque-Bera	0,5136	0,5205	0,4560
	Monte Carlo	0,2108	0,2273	0,1512
	Anderson Darling	0,2415	0,2637	0,6592

Cu	Normalitási teszt - n (p<0,05)	Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj +1% csontszén	Shapiro-Wilk	0,0499	0,3871	0,2943
	Jarque-Bera	0,2285	0,8586	0,4835
	Monte Carlo	0,0963	0,8441	0,3081
	Anderson Darling	0,0823	0,3138	0,1447
Talaj +2,5% csontszén	Shapiro-Wilk	0,1819	0,4325	0,0455
	Jarque-Bera	0,4307	0,6938	0,3137
	Monte Carlo	0,2316	0,6158	0,1353
	Anderson Darling	0,2594	0,3768	0,0518
Talaj +5% csontszén	Shapiro-Wilk	1,3·10⁻⁸	2,9·10⁻⁹	2,9·10⁻⁹2,9
	Jarque-Bera	6,2·10⁻⁸⁶	7,9·10⁻⁸⁹	5,6·10⁻⁹⁴
	Monte Carlo	0,0001	0,0001	0,0001
	Anderson Darling	4,1·10⁻¹⁰	1,6·10⁻¹²	2,4·10⁻¹²
Talaj +10% f csontszén	Shapiro-Wilk	0,0303	0,0010	0,0110
	Jarque-Bera	0,3192	0,0902	0,2877
	Monte Carlo	0,1185	0,0437	0,1113
	Anderson Darling	0,0354	0,0011	0,0078
csontszén	Shapiro-Wilk	0,0010	0,0013	0,0024
	Jarque-Bera	0,0902	0,1081	0,9727
	Monte Carlo	0,0437	0,0514	0,9761
	Anderson Darling	0,0011	0,0015	0,0003

7. táblázat A mért és a modellek által számolt értékek (megkötött mennyiség, mg/kg) közötti lineáris függvénykapcsolatok és annak R² értékei. (4.2. fejezethez)

Zn		Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj Trizs (kontrol)	lineáris egyenlete	y = 0,99x	y = 0,97x	y = 1,00x
	R ²	0,9853	0,8986	0,9859
80 éves tfr.	lineáris egyenlete	y = 1,00x	y = 0,99 x	y = 1,00x
	R ²	0,9915	0,9539	0,9952
25 éves tfr.	lineáris egyenlete	y = 0,99x	y = 0,99x	y = 0,99x
	R ²	0,9771	0,9912	0,9987
35 éves tfr.	lineáris egyenlete	y = 0,99x	y = 0,99x	y = 0,99x
	R ²	0,9754	0,9920	0,9990

Cu		Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj Trizs (kontrol)	lineáris egyenlete	y = 1,01x	y = 0,66x	y = 0,97x
	R ²	0,9731	0,9407	0,9749
80 éves tfr.	lineáris egyenlete	y = 0,96x	y = 0,76x	y = 0,97x
	R ²	0,9870	0,8332	0,9870
25 éves tfr.	lineáris egyenlete	y = 1,01x	y = 0,86x	y = 0,98x
	R ²	0,9848	0,9319	0,9949
35 éves tfr.	lineáris egyenlete	y = 1,03x	y = 0,86x	y = 0,98x
	R ²	0,9781	0,9241	0,988

Zn		Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj Száritópuszta	lineáris egyenlete	y = 0,97 x	y = 0,97 x	y = 0,98x
	R ²	0,9194	0,9043	0,9392
Talaj (Szp) + 1% faszén	lineáris egyenlete	y = 0,96x	y = 0,99x	y = 0,99x
	R ²	0,9386	0,9686	0,9744
Talaj (Szp) + 2,5% faszén	lineáris egyenlete	y = 0,97 x	y = 0,99x	y = 98x
	R ²	0,9263	0,973	0,9652
Talaj (Szp) + 5% faszén	lineáris egyenlete	y = 0,95x	y = 97x	y = 95x
	R ²	0,9417	0,9893	0,9665
Talaj (Szp) + 10% faszén	lineáris egyenlete	y = 1,07x	y = 99x	y = 1,02x
	R ²	0,9255	0,9273	0,9476

Faszén	lineáris egyenlete	$y = 1,01x$	$y = 1,12x$	$y = 1,02x$
	R ²	0,9802	0,8008	0,9788
Talaj (Szp) + 1% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,96x$	$y = 0,99x$	$y = 0,98x$
	R ²	0,9237	0,9704	0,9674
Talaj (Szp) + 2,5% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,96x$	$y = 0,99x$	$y = 0,98x$
	R ²	0,9296	0,9739	0,9588
Talaj (Szp) + 5% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,97x$	$y = 0,99x$	$y = 0,98x$
	R ²	0,9377	0,9781	0,9727
Talaj (Szp) + 10% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,93x$	$y = 1,00x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,9444	0,964	0,9677
Csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,99x$	$y = 0,98x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,9894	0,9660	0,9899

	Cu	Langmuir	Freundlich	Sips
Talaj Szárítópusztá	lineáris egyenlete	$y = 0,98x$	$y = 99x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,9432	0,9647	0,9837
Talaj (Szp) + 1% faszén	lineáris egyenlete	$y = 0,97x$	$y = 1,00x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,8559	0,8925	0,8997
Talaj (Szp) + 2,5% faszén	lineáris egyenlete	$y = 0,98x$	$y = 0,98x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,9347	0,8806	0,9595
Talaj (Szp) + 5% faszén	lineáris egyenlete	$y = 0,99x$	$y = 0,97x$	$y = 0,98x$
	R ²	0,8896	0,9381	0,957
Talaj (Szp) + 10% faszén	lineáris egyenlete	$y = 0,97x$	$y = 0,99x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,9254	0,9758	0,9804
Faszén	lineáris egyenlete	$y = 0,98x$	$y = 0,94x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,8696	0,6104	0,9559
Talaj (Szp) + 1% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,98x$	$y = 0,99x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,9332	0,9591	0,9736
Talaj (Szp) + 2,5% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,99x$	$y = 0,99x$	$y = 0,99x$
	R ²	0,9696	0,9678	0,9818
Talaj (Szp) + 5% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 1,01x$	$y = 1,03x$	$y = 1,00x$
	R ²	0,957	0,9623	0,9629
Talaj (Szp) + 10% csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,98x$	$y = 0,99x$	$y = 0,98x$
	R ²	0,9726	0,9869	0,9762
Csontszén	lineáris egyenlete	$y = 0,67x$	$y = 0,82x$	$y = 0,67x$
	R ²	-0,751	0,5257	-0,464

8. táblázat: Zn megkötődésekor előálló megoszlási hányadosok (K_d)

Zn rázóoldat		K _d							
		Trizs				faszén	csontszén	Gödöllő-Szárítópusztá	Putnok
mgdm ³	μmol ³	kontrol	80 éves tfr.	25 éves tfr.	35 éves tfr.				
25	382	41	82	548	727	6,3	*	71	239
50	765	43	58	462	429	4,6	*	24	136
75	1147	30	38	357	344	2,1	-	-	-
100	1529	24	35	283	268	2,0	*	7,3	54
200	3058	12	15	131	121	0,8	-	-	-
250	3823	7,6	10	96	90	-	17 539	2,1	16
500	7646	3,1	4,2	35	33	-	10 088	0,92	6,2
1 000		-	-	-	-	-	7821	-	-

(-) nincs adat; (*) adat nem értelmezhető (zéró osztó)

9. táblázat: Cu megkötődésekor előálló megoszlási hányadosok (K_d)

Cu rázóoldat		K_d						
		Trizs				faszén	csontszén	Gödöllő-Szártópuszta
mg-dm ³	μmol-dm ³	kontrol	80 éves tfr.	25 éves tfr.	35 éves tfr.			
25	393	517	212	1334	623	22	*	563
50	787	302	161	2088	1289	11	*	339
75	1180	191	113	1426	1644	4,7	3740	155
100	1574	119	72	1381	2070	3,7	1990	89
200	3148	33	20	1103	2345	1,4	2010	24
250	3935	17	13	1029	1357	-	2007	20
500	7869	5,4	3,7	366	500	-	1990	7,4
600	9443	-	-	376	398	-	1704	-
750	11 804	-	-	258	258	-	1353	-
1000	15 738	-	-	117	141	-	1323	-

(-) nincs adat; (*) adat nem értelmezhető (zéró osztó)

10. táblázat: Az ötelemes (Pb, Cu, Cd, Co, Zn) szimultán megkötődésénél (200 mg/dm³) kapott megoszlási állandók (K_d) kéttenyezős variánciális elemzés eredményei. (4.2.1. fejezethez)

K_d (adsz)	I	II	III	átlag
K Cd	1,9047619	2,42236	2,5	2,275707
K Co	1,49425287	1,627907	1,661808	1,594656
K Cu	8,18181818	8,518519	8,867925	8,522754
K Pb	88,0392157	98,69565	110,4819	99,07227
K Zn	2,42236025	1,904762	1,940299	2,08914
80 Cd	3,07189542	2,820513	3,071895	2,988101
80 Co	1,62790698	1,764706	1,730205	1,707606
80 Cu	13,8379023	12,62443	13,98082	13,48105
80 Pb	257,737617	186,0784	267,0083	236,9415
80 Zn	2,26993865	2,383901	2,345679	2,333173
25 Cd	42,6315789	42,56242	37,05882	40,75094
25 Co	11,0526316	11,2766	10	10,77641
25 Cu	771,25	536,4481	425,7298	577,8093
25 Pb	3990	3990	3990	3990
25 Zn	25,5239787	17,77778	15,64103	19,64759
35 Cd	47,1428571	47,72006	49,08419	47,98237
35 Co	10,6185567	10,51282	10,83333	10,6549
35 Cu	523,333333	539,4505	547,8801	536,888
35 Pb	3990	3990	3990	3990
35 Zn	20,6278714	15,80645	16,31579	17,58337
átlag	490,638424	476,0198	475,3066	480,6549

A x B táblázat

K_d (adsz)	Cd	Co	Cu	Pb	Zn	B átlag
kontrol	2,27570738	1,594656	8,522754	99,07227	2,08914	22,7109
80 év	2,98810122	1,707606	13,48105	236,9415	2,333173	51,49028
25 év	40,7509401	10,77641	577,8093	3990	19,64759	927,7969
35 év	47,9823699	10,6549	536,888	3990	17,58337	920,6217
A átlag	23,4992797	6,183394	284,1753	2079,003	10,41332	480,6549

Variánciális táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	83805409	59			***	**	*	+	
ismétlés	2995,186	2	1497,593	0,891381	8,330548	5,211225	3,244818361	2,44792	
kezelés	83738571	19	4407293	2623,262	3,239297	2,421474	1,867331955	1,624298	67,75082
A tényező elem	38982767	4	9745692	5800,728	5,763052	3,857524	2,618988014	2,098959	33,87541
B tényező talaj kora	11811026	3	3937009	2343,345	6,664639	4,342988	2,851741336	2,233896	30,29909
A x B	32944779	12	2745398	1634,087	3,696883	2,692322	2,017276108	1,723673	
hiba	63843,08	38	1680,081					CV%=	8,527636

11. táblázat Az ötelemes (200 mg·dm⁻³ Pb, Cu, Cd, Co, Zn) szimultán megkötődés utáni deszorpciós vizsgálatok során kapott megoszlás (K_d) értékek kéttenyezős varianci analiziséből származó eredmények.(4.2.1. fejezethez)

K _d (desz)	I	II	III	átlag
K Cd	9,631902	15,82781	16,14379	13,86784
K Co	3,903743	6,091954	5,745856	5,247185
K Cu	69,64602	75,98131	90,32017	78,64917
K Pb	2133,198	2775,276	3306,456	2738,31
K Zn	12,28571	10	9,69697	10,66089
80 Cd	31,22807	23,58779	28,21138	27,67575
80 Co	9,58042	8,63354	9,155844	9,123268
80 Cu	214,1313	148,5227	179,5935	180,7492
80 Pb	3840,6	3786	3845,6	3824,067
80 Zn	18,46154	16,01351	17,33813	17,27106
25 Cd	372,0755	364,8843	360,5882	365,8493
25 Co	74,67742	79,07563	76,2069	76,65332
25 Cu	2200,974	2092,141	2264,854	2185,99
25 Pb	3990	3990	3990	3990
25 Zn	156,899	140,4113	138,0583	145,1228
35 Cd	560,9343	528,5993	709,2641	599,5992
35 Co	107,4458	98,58051	90,97087	98,99907
35 Cu	4370,58	3667,154	3974,077	4003,937
35 Pb	3990	3990	3990	3990
35 Zn	199,1615	166,7677	153,8045	173,2446
átlag	1118,271	1099,177	1162,804	1126,751

A X B táblázat

K _d (desz)	Cd	Co	Cu	Pb	Zn	B átlag
kont	13,86784	5,247185	78,64917	2738,31	10,66089	569,347
80 év	27,67575	9,123268	180,7492	3824,067	17,27106	811,7772
25 év	365,8493	76,65332	2185,99	3990	145,1228	1352,723
35 év	599,5992	98,99907	4003,937	3990	173,2446	1773,156
A átlag	251,748	47,50571	1612,331	3635,594	86,57483	1126,751

Variancia táblázat

Tényező	SQ	FG	MQ	F-arány	F-0.1%	F-1%	F-5%	F-10%	SzD(5%)
összes	1,51E+08	59			***	**	*	+	
ismétlés	42641,14	2	21320,57	0,865229	8,330548	5,211225	3,244818	2,44792	
kezelés	1,5E+08	19	7891768	320,2627	3,239297	2,421474	1,867332	1,624298	259,4678
A tényező	elem	4	28627348	1161,751	5,763052	3,857524	2,618988	2,098959	129,7339
B tényező	talaj kora	3	4394052	178,3189	6,664639	4,342988	2,851741	2,233896	116,0375
A x B		12	1854337	75,25246	3,696883	2,692322	2,017276	1,723673	
hiba		38	24641,54						CV%= 13,93176

12. táblázat: A pH és az előzetes Zn terhelés hatásának vizsgálata barna erdőtalajon. Az alkalmazott különböző izoterma modellek paraméterei.

Zn	q _{max} mg/kg	Langmuir-izoterma						Freundlich-izoterma						
		A _L			K _L			R ²		K _F		b _F		R ²
		mmol/kg	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		dm/kg	±		±			
pH4 0Zn	1806	33,7	2208	58	0,0145	0,001	0,9938	140	22	2,21	0,15	0,9690		
pH4 500Zn	946	27,9	1824	399	0,0028	0,001	0,9342	11	6	1,33	0,17	0,9093		
pH4 500Zn**	946	22,5	1471	69	0,0089	0,002	0,9785	860	653	5,95	2,6	0,9817		
pH5 0Zn	1758	29,1	1903	64	0,029	0,003	0,9827	217	29	2,7	0,19	0,9653		
pH5 500Zn	1276	25,8	1689	158	0,0078	0,002	0,9497	48	15	1,8	0,19	0,9217		
pH5 500Zn**	1276	25	1640	107	0,0120	0,004	0,9570	781	667	5,28	2,54	0,9621		
pH6 0Zn*	1919	29,3	1915	80	0,0599	0,011	0,9635	324	39	3,1	0,24	0,9599		
pH6 500Zn	1764	33,7	2204	145	0,0111	0,002	0,9697	95	19	1,96	0,15	0,9614		
pH6 500Zn**	1764	34,1	2228	167	0,0099	0,003	0,9703	236	101	2,67	0,46	0,9714		

*kontrol **Langmuir-q

Zn	Sips-izoterma						
	A _s		K _s		b _s		R ²
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		±	
pH4 0Zn	2309	146	0,0129	0,002	1,07	0,08	0,9941
pH4 500Zn	1061	140	0,0080	0,002	0,62	0,13	0,9529
pH4 500Zn**	1493	456	0,0078	0,003	1,01	0,38	0,9781
pH5 0Zn	2267	213	0,0167	0,005	1,35	0,15	0,9891
pH5 500Zn	1528	259	0,0099	0,004	0,89	0,19	0,9507
pH5 500Zn**	2113	1188	0,0078	0,008	1,35	0,82	0,9606
pH6 0Zn*	2496	309	0,0226	0,012	1,65	0,22	0,9832
pH6 500Zn	2761	691	0,0061	0,004	1,23	0,21	0,9730
pH6 500Zn**	2903	1162	0,0057	0,006	1,31	0,43	0,9738

*kontrol **Langmuir-q

13. táblázat Zn specieszek megoszlása (%) az adszorpciós kísérlet egyensúlyi oldataiban 0, 25 illetve 500 mg/dm³ Zn kiindulási oldatkonzentrációknál. (4.3.1. fejezethez)

kezelések	kiindulási koncentráció (mgZn·dm ⁻³)	Zn ²⁺ (%)	ZnSO ₄ (aq) (%)
Rázóoldat	0	-	-
	25	95	5
	500	72	27

kiindulási koncentráció (mgZn·dm ⁻³)	pH4 0Zn		pH4 500Zn		pH5 0Zn		pH5 500Zn		pH6 0Zn		pH6 500Zn	
	Zn ²⁺ (%)	ZnSO ₄ (aq) (%)	Zn ²⁺ (%)	ZnSO ₄ (aq) (%)	Zn ²⁺ (%)	ZnSO ₄ (aq) (%)	Zn ²⁺ (%)	ZnSO ₄ (aq) (%)	Zn ²⁺ (%)	ZnSO ₄ (aq) (%)	Zn ²⁺ (%)	ZnSO ₄ (aq) (%)
0	-	-	97	2,5	-	-	97	3	-	-	97	3
25	98	1,5	96	4	98	1,5	96	4	98	1,4	96	4
500	83	17	82	17	83	17	81	18	83	17	82	18

14. táblázat: A talajon megkötődött illetve a forró vízzel extrahált Zn mennyiségek összehasonlítása

kezelések		megkötött Zn				extrahált Zn (HWP)				Elsőrendű kinetikai egyenlet paraméterei				Talajon maradt Zn
		q _{max}		A _L		1. frakció		Σ10 frakció		A _d		k _d		
		mg/kg	se	mg/kg	±	mg/kg	se	mg/kg	se	mg/kg	±	1/s	±	
pH4	0Zn	1806	8	2208	58	0,7	0,01	8	0,5	8	0,2	0,062	0,004	1798
	500Zn	946	11	1824	399	111	8	133	5	122	18	0,195	0,010	367
	2500Zn	-	-	-	-	765	45	1318	97	1121	33	0,092	0,003	1182
pH5	0Zn	1758	40	1903	64	0,5	0,01	8	0,7	7,5	0,2	0,060	0,002	1750
	500Zn	1276	69	1689	158	49	3	68	3	61	17	0,127	0,012	432
	2500Zn	-	-	-	-	588	96	1006	49	917	32	0,086	0,003	1494
pH6	0Zn*	1919	46	1915	80	0,5	0,01	5	0,2	5,3	0,2	0,003	0,000	1914
	500Zn	1764	62	2204	145	23	1	36	1	32	10	0,093	0,001	464
	2500Zn	-	-	-	-	623	3	1040	7	947	47	0,071	0,002	1460

*kontrol

15. táblázat A kiindulási (rázó) oldat és az egyensúlyi oldatok pH-jának változása az adszorpciós kísérlet során (4.3.1. fejezethez)

Rázó oldat			pH4 0Zn		pH5 0Zn		*pH6 0Zn		pH4 500Zn		pH5 500Zn		pH6 500Zn	
Zn konc mg·dm ⁻³	pH	se	pH	se	pH	se	pH	se	pH	se	pH	se	pH	se
0	6,22	0,31	5,65	0,23	5,95	0,15	6,68	0,19	5,56	0,17	5,93	0,19	6,14	0,43
25	5,73	0,08	5,74	0,12	5,99	0,15	6,35	0,29	5,72	0,19	5,93	0,16	6,19	0,29
50	5,57	0,07	5,71	0,04	5,96	0,18	6,23	0,31	5,54	0,15	5,86	0,16	6,14	0,23
100	5,45	0,08	5,56	0,06	5,75	0,23	5,99	0,33	5,39	0,16	5,76	0,15	6,01	0,20
250	5,42	0,01	5,35	0,10	5,56	0,23	5,66	0,41	5,21	0,16	5,55	0,18	5,80	0,30
500	5,41	0,08	5,15	0,11	5,33	0,18	5,46	0,37	5,01	0,15	5,40	0,17	5,64	0,25

*kontrol talaj

16. táblázat A forró vizes extrakció (HWP) 10 frakciójának pH értékei a deszorpciós kísérlet során . (4.3.1. fejezethez)

HWP fract.	pH4 0Zn		pH4 500Zn		pH4 2500Zn		pH5 0Zn		pH5 500Zn		pH5 2500Zn		pH6 0Zn		pH6 500Zn		pH6 2500Zn	
	pH	se (±)	pH	se (±)	pH	se (±)	pH	se (±)	pH	se (±)	pH	se (±)	pH	se (±)	pH	se (±)	pH	se (±)
1	3,80	0,16	3,77	0,14	3,32	0,09	4,85	0,21	4,66	0,03	3,88	0,31	6,24	0,25	4,88	0,48	3,95	0,01
2	4,67	0,05	4,17	0,02	3,33	0,03	5,43	0,18	4,94	0,14	3,89	0,24	6,19	0,46	5,31	0,27	3,85	0,11
2	5,06	0,07	4,52	0,03	3,53	0,03	5,61	0,24	5,21	0,12	3,97	0,23	6,33	0,38	5,53	0,09	4,03	0,20
4	5,38	0,15	4,77	0,21	3,83	0,07	5,81	0,25	5,47	0,16	4,23	0,20	6,32	0,33	5,71	0,01	4,40	0,20
5	5,56	0,10	5,04	0,11	4,16	0,17	5,89	0,19	5,64	0,19	4,49	0,11	6,41	0,36	5,90	0,05	4,69	0,31
6	5,65	0,06	5,25	0,21	4,33	0,18	6,05	0,13	5,80	0,18	4,57	0,32	6,47	0,32	6,02	0,09	4,96	0,46
7	5,65	0,06	5,46	0,22	4,58	0,25	6,12	0,19	5,92	0,19	4,85	0,34	6,55	0,31	6,13	0,11	5,05	0,44
8	5,74	0,03	5,52	0,12	4,79	0,20	6,25	0,11	5,95	0,11	5,11	0,23	6,62	0,25	6,26	0,19	5,23	0,51
9	5,72	0,10	5,78	0,09	4,83	0,21	6,24	0,06	5,99	0,03	5,29	0,20	6,58	0,14	6,31	0,15	5,27	0,49
10	5,71	0,14	5,64	0,12	4,98	0,28	6,30	0,09	6,10	0,10	5,33	0,23	6,73	0,21	6,32	0,16	5,38	0,56

17. táblázat: Faszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) cinkmegkötő képességére 4 hét inkubáció után. A megkötődést leíró különböző izoterma modellek paramétereit

Zn	Q _{max} mg/kg	Langmuir-izoterma						Freundlich-izoterma					
		A _L				K _L		R ²	K _F		b _F		R ²
		mmol/kg	mg/kg	±	dm ³ /kg	±	dm ³ /k g		±	±	±		
faszén	184	3,1	204	6	0,0535	0,0060	0,9851	41	6	3,25	0,37	0,9322	
kontrol	1277	20,2	1322	82	0,0335	0,0094	0,9050	248	40	3,73	0,41	0,9174	
F1%	1691	25,8	1687	105	0,0210	0,0052	0,9272	208	25	3,02	0,19	0,9717	
F2,5%	1714	25,8	1687	111	0,0214	0,0057	0,9159	203	23	2,99	0,18	0,9748	
F5%	2050	31,7	2072	147	0,0153	0,0039	0,9279	233	25	2,96	0,17	0,9800	
F10%	1969	28,4	1854	132	0,0299	0,0089	0,8956	254	43	3,09	0,29	0,9368	

Zn	Sips-izoterma							
	A _s		K _s		b _s		R ²	
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±	±	±	±	
faszén	209	15	0,0520	0,0088	1,06	0,19	0,9853	
kontrol	1818	444	0,0112	0,0124	1,95	0,48	0,9412	
F 1%	3902	2020	0,0009	0,002	2,27	0,43	0,9413	
F 2,5%	3971	1794	0,0016	0,0028	2,07	0,43	0,9761	
F 5%	4195	1030	0,0013	0,0074	2,11	0,11	0,9766	
F 10%	4027	2775	0,0014	0,0041	2,261	0,65	0,9412	

18. táblázat: Faszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) réz megkötő képességére 4 hét inkubáció után. A megkötődést leíró különböző izoterma modellek paramétereit

Cu	Q _{max} mg/kg	Langmuir- izoterma						Freundlich izoterma					
		A _L				K _L		R ²	K _F		b _F		R ²
		mmol/kg	mg/kg	±	dm ³ /kg	±	dm ³ /k g		±	±	±		
faszén	268	4,6	294	20	0,159	0,052	0,9082	71	21	3,0	0,7	0,7553	
kontrol	1675	26,0	1650	67	0,168	0,026	0,9549	377	30	2,9	0,2	0,9641	
F 1%	1971	29,5	1873	98	0,040	0,013	0,8358	411	41	4,1	0,3	0,9366	
F 2,5%	1789	27,1	1723	46	0,198	0,037	0,9298	526	51	4,9	0,4	0,9013	
F 5%	3097	40,3	2564	96	0,405	0,109	0,8932	726	60	4,3	0,3	0,9491	
F 10%	3238	52,1	3313	140	0,063	0,017	0,9071	761	47	4,1	0,2	0,9769	

Cu	Sips- izoterma							
	A _s		K _s		b _s		R ²	
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±	±	±	±	
faszén	258	9	0,1672	0,0321	0,357	0,268	0,9602	
kontrol	2259	366	0,0537	0,0348	1,69	0,252	0,9772	
F 1%	2472	443	0,0171	0,0168	2,22	0,42	0,9301	
F 2,5%	1983	110	0,0931	0,031	1,76	0,214	0,9618	
F 5%	4314	694	0,0149	0,0142	2,47	0,34	0,9638	
F 10%	6738	1757	0,0022	0,0032	2,83	0,35	0,9809	

19. táblázat: Faszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) **Zn** megkötő képességére 4 hét inkubáció után. Közös „K” értékkel illetett Langmuir- és Sips- izotermák. *a.*) a faszén nem képezi részét az illesztésnek; *b.*) a faszén részét képezi az illesztésnek

a.	Langmuir- izoterma					Sips- izoterma						
	A _L		K _L		R ²	A _L		K _s		b _s		R ²
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		mg/kg	±	dm ³ /kg	±		±	
faszén	204	6	0,0535	0,006	0,9851	209	15	0,052	0,0088	1,06	0,19	0,9853
kontrol	1420	84				3587	1217					
F 1%	1670	93				4277	1447					
F 2,5%	1661	87	0,022	0,003	0,9071	4228	1435	6·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁴	2,38	0,26	0,9595
F 5%	1962	92				5042	1715					
F 10%	1956	92				4967	1684					

b.	Langmuir- izoterma					Sips- izoterma						
	A _L		K _L		R ²	A _L		K _s		b _s		R ²
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		mg/kg	±	mg/dm ³	±		±	
faszén	236	55				624	214					
kontrol	1418	74				3569	1074					
F 1%	1697	82				4257	1279					
F 2,5%	1658	77	0,022	0,002	0,9265	4206	1267	6·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	2,38	0,23	0,9679
F 5%	1960	82				5014	1514					
F 10%	1954	55				4940	1487					

20. táblázat: Faszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) **Cu** megkötő képességére 4 hét inkubáció után. Közös „K” értékkel illetett Langmuir- izotermák. *a.*) a faszén nem képezi részét az illesztésnek; *b.*) a faszén részét képezi az illesztésnek

a.	Langmuir- izoterma					Sips- izoterma						
	A _L		K _L		R ²	A _s		K _s		b _s		R ²
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		mg/kg	±	dm ³ /kg	±		±	
faszén	294	20	0,1595	0,052	0,9082	258	9	0,1672	0,032	0,357	0,268	0,9602
kontrol	1723	132				3121	310					
F 1%	1693	74				2676	217					
F 2,5%	1768	76	0,1327	0,018	0,9039	2741	221	0,0120	0,005	2,44	0,156	0,9677
F 5%	2804	83				4462	355					
F 10%	3105	85				4978	399					

b.	Langmuir- izoterma					Sips- izoterma						
	A _L		K _L		R ²	A _s		K _s		b _s		R ²
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		mg/kg	±	dm ³ /kg	±		±	
faszén	303	111				567	132					
kontrol	1723	126				3116	294					
F 1%	1693	71				2672	206					
F 2,5%	1767	72	0,133	0,018	0,9140	2737	210	0,012	0,005	2,439	0,149	0,9709
F 5%	2804	79				4455	337					
F 10%	3105	81				4971	379					

21. táblázat: Csontszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) cinkmegkötő képességére 4 hét inkubáció után. A megkötődést leíró különböző izoterma modellek paraméterei és azok konfidencia intervallumai

Zn	q _{max} mg/kg	Langmuir- izoterma						Freundlich izoterma				
		A _L		K _L		R ²	K _F		b _F		R ²	
		mg/kg	±	dm ³ /kg	±		dm ³ /kg	±		±		
csontszén	19 589	308	418	20 168	0,776	0,047	0,9888	7420	352	3,8	3,8	0,9652
kontrol (Szp)	1277	20,2	82	1322	0,034	0,009	0,9050	248	40	3,7	0,4	0,9174
Cs1%	1700	26,7	136	1752	0,035	0,012	0,9033	305	31	3,3	0,2	0,9720
Cs2,5%	2579	49,3	452	3220	0,012	0,005	0,9142	214	34	2,2	0,2	0,9736
Cs5%	2508	36,9	153	2414	0,061	0,018	0,9286	379	36	2,9	0,2	0,9792
Cs10%	2753	42,8	192	2800	0,046	0,013	0,9366	353	47	2,6	0,2	0,9366

22. táblázat: Csontszén hatása a talaj (Gödöllő-Szárítópuszta) réz megkötő képességére 4 hét inkubáció után. A megkötődést leíró különböző izoterma modellek paraméterei

Cu	q _{max} mg/kg	Langmuir- izoterma						Freundlich- izoterma				
		A _L			K _L		R ²	K _F		b _F		R ²
		mmol/kg	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		dm ³ /kg	±		±	
csontszén	9990	370	23 505	9062	0,2303	1,089	0,3706	4331	538	0,868	0,4171	0,3602
kontrol(Szp)	1675	30,4	1935	82	0,1044	0,020	0,9372	419	30	3,38	0,18	0,9683
Cs 1%	2292	34,7	2204	89	0,0289	0,0060	0,9206	358	32	3,47	0,185	0,9629
Cs 2,5%	3294	53,7	3413	117	0,0244	0,0032	0,9657	396	38	2,81	0,142	0,9703
Cs 5%	4425	105	6655	568	0,0061	0,0011	0,9676	201	24	1,85	0,078	0,9847
Cs 10%	5027	126	8005	737	0,0065	0,0012	0,9685	211	23	1,74	0,066	0,9866

Cu	Sips- izoterma							
	A _s		k _s		b _s		R ²	
	mg·kg ⁻¹	±	dm ³ ·kg ⁻¹	±		±		
csontszén	5695	583	1,082	24	0,004	19,91	0,6144	
kontrol	3183	438	0,0139	0,0085	2,048	0,203	0,9844	
Cs 1%	3760	710	0,0036	0,0031	2,18	0,26	0,9744	
Cs 2,5%	4887	717	0,0074	0,0041	1,69	0,19	0,9820	
Cs 5%	7384	2072	0,0046	0,0032	1,90	0,19	0,9730	
Cs 10%	8852	2637	0,005	0,0035	1,17	0,19	0,9741	

xxx- az érték értelmezhetetlen

23. táblázat: A faszén hosszú távú hatása a talaj (Trizs) cinkmegkötő képességére. A megkötődést leíró különböző izoterma modellek paraméterei

Zn	q _{max} mg/kg	Langmuir- izoterma						Freundlich- izoterma				
		A _L			K _L		R ²	K _F		b _F		R ²
		mmol/kg	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		dm ³ /kg	±		±	
kontrol	1171	19,34	1265	26	0,045	0,0034	0,9855	250	33	3,58	0,35	0,9111
80 é.tfr.	1485	23,28	1522	26	0,046	0,0028	0,9912	274	26	3,32	0,22	0,9576
25 é.tfr.	3899	66,5	4350	184	0,058	0,007	0,9742	588	26	2,46	0,066	0,9915
35 é.tfr.	3837	65,1	4259	186	0,057	0,0071	0,9722	578	24	2,49	0,063	0,9924
faszén*	148	2,6	167	9	0,120	0,0431	0,9093	51	12	4,2	0,95	0,7706

Zn	Sips- izoterma							
	A _s		k _s		b _s		R ²	
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		±		
kontrol	1238	42	0,0473	0,0046	0,932	0,085	0,9859	
80 é.tfr.	1685	57	0,0337	0,0038	1,262	0,071	0,9952	
25 é.tfr.	7275	439	0,0115	0,0023	1,69	0,051	0,9988	
35 é.tfr.	7450	440	0,0095	0,0019	1,74	0,048	0,9990	
faszén*	151	5	0,074	0,0112	0,213	0,253	0,9363	

*Frissen előállított faszén

24. táblázat: A faszén hosszú távú hatása a különböző korú tfr.-ek (Trizs) rézmegekötő képességére. A megkötődést leíró izoterma modellek paraméterei

Cu	q _{max}	Langmuir- izoterma						Freundlich- izoterma					
		A _L			k _L			R ²		K _F		b _F	
	mg/kg	mmol/kg	mg/kg	±	dm ³ /kg	±	dm ³ /kg	±	dm ³ /kg	±		±	
kontrol	1744	27	1712	38	0,188	0,018	0,9779	484	55	4,11	0,414	0,8779	
80 é. tfr.	1356	22,5	1435	25	0,147	0,011	0,9862	396	54	4,19	0,512	0,8247	
25 é. tfr.	8197	125,5	7974	180	0,139	0,012	0,9831	2004	169	3,45	0,25	0,9244	
35 é. tfr.	8304	127,4	8092	248	0,158	0,021	0,9742	2061	205	3,45	0,287	0,9175	
faszén	248	4,4	279	15	0,186	0,058	0,8909	92	23	4,36	1,14	0,6402	

Cu	Sips- izoterma						
	A _S		k _S		b _S		R ²
	mg/kg	±	dm ³ /kg	±		±	
kontrol	1791	64	0,1585	0,0243	1,2	0,1157	0,9813
80 é. tfr.	1419	31	0,1525	0,0127	0,944	0,074	0,9866
25 é. tfr.	9023	241	0,09641	0,0093	1,344	0,058	0,9946
35 é. tfr.	9179	391	0,108	0,0178	1,37	0,092	0,9881
faszén	255	8	0,1675	0,025	0,342	0,267	0,9522

25. Táblázat A különböző korú talaj-faszén rendszerek Zn és Cu szorpciós (adszorpciós/deszorpciós) viselkedése mmol/kg dimenzióban, illetve az adszorpció és a deszorpció %-ban kifejezve. A megkötött mennyiségek illetve az 0,01M NaNO₃-al 6 lépéses extrakcióval lemosható mennyiségek változása a rázóódat Zn/Cu koncentrációjának változásával.

	Terhelés			Megkötött Zn		Extrahált Zn 1. frakcióval		Extrahált Zn 1-6 frakcióval		Megkötött Cu		Extrahált Cu 1. frakcióval		Extrahált Cu 1-6 frakcióval	
	mgZn/kg mgCu/kg	mmol Zn/kg	mmol Cu/kg	mmol/ kg*	se	mmol/ kg**	se	mmol/ kg**	se	mmol/ kg*	se	mmol/ kg**	se	mmol/ kg**	se
Kontrol (T rizs)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	250	3,8	3,9	3,1 (82)	0,1	0	0	0	0	3,9 (100)	0,1	0	0	0	0
	500	7,7	7,9	6,2 (81)	0,1	0,32 (5)	0	0,85 (14)	0	7,6 (96)	0,1	0,02 (0,3)	0	0,02 (0,3)	0
	750	11,5	11,8	8,6 (70)	0,1	0,53 (6)	0	1,30 (15)	0	11,2 (95)	0,1	0,27 (2)	0	0,48 (4)	0
	1000	15,3	15,7	10,7 (70)	0,1	0,84 (8)	0	1,8 (17)	0	14,5 (92)	0,1	0,38 (3)	0	0,66 (5)	0
	2000	30,6	31,5	16,5 (54)	0,3	1,7 (10)	0	3,7 (22)	0	24,2 (77)	0,2	1,3 (5)	0	2,5 (10)	0
	2500	38,2	39,3	16,7 (44)	0,2	2,2 (13)	0,1	4,8 (29)	0,1	25,0 (64)	0,2	1,8 (7)	0	3,2 (13)	0,1
	5000	76,5	78,7	17,9 (23)	0,9	4,6 (26)	0,1	9,1 (51)	0,1	27,4 (35)	0,5	4,6 (17)	0,1	6,9 (25)	0,1

	Terhelés			Megkötött Zn		Extrahált Zn 1. frakcióval		Extrahált Zn 1-6 frakcióval		Megkötött Cu		Extrahált Cu 1. frakcióval		Extrahált Cu 1-6 frakcióval	
	mgZn/ kg mgCu/ kg	mmol Zn/kg	mmol Cu/kg	mmol /kg*	se	mmol /kg**	se	mmol /kg**	se	mmol /kg*	se	mmol /kg**	se	mmol /kg**	se
80 éves tfr.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	250	3,8	3,9	3,4 (89)	0,1	0	0	0	0	3,8 (97)	0,1	0	0	0	0
	500	7,7	7,9	6,5 (84)	0	0,28 (4)	0	0,59 (9)	0	7,4 (94)	0	0	0	0	0
	750	11,5	11,8	9,1 (79)	0,1	0,49 (5)	0	1,1 (12)	0	10,8 (92)	0,1	0,21 (2)	0	0,41 (3)	0
	1000	15,3	15,7	11,9 (78)	0,1	0,63 (5)	0	1,4 (12)	0	13,8 (88)	0,1	0,23 (2)	0	0,74 (5)	0
	2000	30,6	31,5	18,1 (59)	0,1	1,5 (8)	0,1	3,1 (17)	0,1	21,0 (67)	0,1	0,85 (4)	0	1,70 (8)	0,1
	2500	38,2	39,3	19,1 (50)	0,5	1,8 (9)	0,1	3,9 (20)	0,1	21,9 (56)	0,5	1,4 (6)	0,1	2,5 (11)	0,1
	5000	76,5	78,7	22,7 (30)	0,3	4,1 (18)	0,1	7,6 (33)	0,2	21,3 (27)	0,3	3,9 (18)	0,1	5,8 (27)	0,1

	Terhelés			Megkötött Zn		Extrahált Zn 1. frakcióval		Extrahált Zn 1-6 frakcióval		Megkötött Cu		Extrahált Cu 1. frakcióval		Extrahált Cu 1-6 frakcióval	
	mgZn/ kg mgCu/ kg	mmol Zn/kg	mmol Cu/kg	mmol /kg*	se	mmol /kg**	se	mmol /kg**	se	mmol /kg*	se	mmol /kg**	se	mmol /kg**	se
25 éves tfr.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	250	3,8	3,9	3,8 (100)	0	0	0	0	0	3,9 (100)	0	0	0	0	0
	500	7,7	7,9	7,5 (97)	0	0	0	0	0	7,8 (99)	0	0	0	0	0
	750	11,5	11,8	11,2 (97)	0	0,11 (1)	0	0,16 (1)	0	11,7 (99)	0	0	0	0	0
	1000	15,3	15,7	14,7 (96)	0	0,14 (1)	0	0,22 (1,5)	0	15,6 (99)	0	0,09 (0,6)	0	0,10 (0,6)	0
	2000	30,6	31,5	28,4 (93)	0	0,45 (1,6)	0	0,88 (3)	0	31,1 (99)	0	0,19 (0,6)	0	0,29 (1)	0
	2500	38,2	39,3	34,6 (91)	0,1	0,68 (2)	0	1,3 (4)	0	38,9 (99)	0	0,21 (0,5)	0	0,36 (1)	0
	5000	76,5	78,7	59,6 (78)	0,4	2,4 (4)	0,1	4,3 (7)	0,1	76,7 (97)	0,1	0,46 (0,6)	0	0,93 (1)	0,1
	6000	-	94,4	-	-	-	-	-	-	90,9 (96)	0,2	0,58 (0,6)	0,1	1,2 (1)	0,1
	7500	-	118	-	-	-	-	-	-	108 (92)	0,4	1,0 (0,9)	0,1	1,7 (2)	0,1
	1000	-	157	-	-	-	-	-	-	129 (82)	0,3	2,4 (2)	0,1	3,5 (3)	0,2

	Terhelés			Megkötött Zn		Extrahált Zn 1. frakcióval		Extrahált Zn 1-6 frakcióval		Megkötött Cu		Extrahált Cu 1. frakcióval		Extrahált Cu 1-6 frakcióval	
	mgZn/ kg mgCu/ kg	mmol Zn/kg	mmol Cu/kg	mmol /kg*	se	mmol /kg**	se	mmol /kg**	se	mmol /kg*	se	mmol /kg**	se	mmol /kg**	se
35 éves tfr.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	250	3,8	3,9	3,8 (100)	0	0	0	0	0	3,9 (100)	0	0	0	0	0
	500	7,7	7,9	7,5 (97)	0	0	0	0	0	7,8 (99)	0	0	0	0	0
	750	11,5	11,8	11,1 (97)	0	0,07 (0,6)	0	0,09 (0,8)	0	11,7 (99)	0	0	0	0	0
	1000	15,3	15,7	14,7 (96)	0	0,12 (0,8)	0	0,15 (1)	0	15,7 (100)	0	0	0	0	0
	2000	30,6	31,5	28,2 (92)	0,1	0,39 (1)	0	0,72 (3)	0	31,3 (99)	0	0,10 (0,3)	0	0,10 (0,3)	0
	2500	38,2	39,3	34,4 (90)	0,1	0,57 (2)	0	1,1 (3)	0	39,1 (99)	0	0,10 (0,3)	0	0,10 (0,3)	0
	5000	76,5	78,7	58,7 (77)	0,1	2,0 (3)	0,1	3,8 (6)	0,1	77,1 (98)	0	0,22 (0,3)	0	0,59 (0,8)	0
	6000	-	94,4	-	-	-	-	-	-	90,9 (96)	0,2	0,39 (0,4)	0	0,78 (0,9)	0,1
	7500	-	118	-	-	-	-	-	-	110 (93)	0,2	0,71 (0,6)	0,1	1,24 (1)	0,1
	1000	-	157	-	-	-	-	-	-	130 (83)	0,3	2,17 (2)	0,3	3,08 (2)	0,3

* () a megkötött Zn/Cu a terhelés százalékában ** () az deszorbeált Zn/Cu a megkötött mennyiség százalékában

26. Táblázat Az alkalmazott glicerinnel készített melléktermék paraméterei ("Glicerinnel készített melléktermék hatása a talaj Zn megkötő képességére" című fejezethez)

tulajdonság/összetevő	mennyiség	összetevő	mennyiség mg/kg
pH (1% oldat)	10,4	Ca*	85
Száranyag tartalom (%)	94	Fe*	13,4
Glicerinnel tartalom (%)	83	Mg*	19,4
Metanol tartalom (%)	0,05	P*	11
Nyestartalom (%)	0,70	Cu*	2
Hamutartalom (%)	5	Zn*	0,84
Na* (g/kg)	10	Ni*	<0,40
K* (g/kg)	5	Pb*	<2,00

*a hamutartalomban

27. táblázat: Glicerín melléktermék hatásának vizsgálata egy barna erdőtalaj (Gödöllő/Szárítópusztá) Zn megkötő képességére, különböző izoterma modellek segítségével (\pm érték a konfidencia intervallum - 95%)

Zn	q _{max}	Langmuir- izoterma						Freundlich- izoterma				
		A _L			K _L			K _F		b		R ²
	mg/kg	mmol/kg g	mg/kg	\pm	dm ³ /kg	\pm	dm ³ /kg g	\pm		\pm		
kontrol	1920	29,3	1915	80	0,060	0,011	0,9636	324	39	3,14	0,24	0,9599
glicerínmt.	1515	22,2	1453	46	0,084	0,012	0,9733	284	33	3,4	0,26	0,9546
gly4Zn4	875	15,4	1004	56	0,027	0,005	0,9506	104	29	2,63	0,38	0,8357
glyZn4	928	15,4	1010	47	0,028	0,005	0,9581	110	28	2,70	0,35	0,8651
Zn4	1732	32,8	2145	133	0,012	0,002	0,9716	94	19	1,96	0,15	0,9576
glicerínvsz	1949	30	1962	71	0,062	0,009	0,9732	358	24	3,24	0,15	0,9877

Zn	Sips- izoterma						
	A _s		K _s		b		R ²
	mg/kg	\pm	dm ³ /kg	\pm		\pm	
kontrol	2495	309	0,0226	0,012	1,65	0,22	0,9832
glicerín mt	1719	119	0,0432	0,013	1,53	0,124	0,9875
gly4Zn4	890	45	0,0383	0,0054	1,01	0,105	0,9658
glyZn4	925	46	0,0368	0,0056	1,07	0,12	0,9656
Zn4	2505	500	0,0077	0,0041	1,17	0,186	0,9737
glicerín vsz	2887	159	0,0144	0,0034	1,86	0,083	0,9985

28. táblázat: A szimulán (5 elem) megkötődés leírására alkalmazott Langmuir- izotermák paraméterei különböző korú talaj-faszén rendszereken (Trizs) (\pm 95% konfidencia intervallum).

	Pb			Cu			Cd		
	A _L mg/kg	k _L dm ³ /kg	R ²	A _L mg/kg	k _L dm ³ /kg	R ²	A _L mg/kg	k _L dm ³ /kg	R ²
kontrol	3298 \pm 317	0,075 \pm 0,02	0,846	958 \pm 34	0,195 \pm 0,03	0,953	420 \pm 11	0,215 \pm 0,04	0,961
80 éves	3458 \pm 300	0,1494 \pm 0,06	0,845	1165 \pm 40	0,244 \pm 0,04	0,955	470 \pm 8	0,330 \pm 0,04	0,983
25 éves	5000*	*	*	4097 \pm 209	0,266 \pm 0,05	0,941	1949 \pm 53	0,199 \pm 0,03	0,969
35 éves	5000*	*	*	4175 \pm 234	0,254 \pm 0,05	0,933	2176 \pm 71	0,167 \pm 0,02	0,962

	Co			Zn		
	A _L mg/kg	k _L dm ³ /kg	R ²	A _L mg/kg	k _L dm ³ /kg	R ²
kontrol	321 \pm 6	0,196 \pm 0,02	0,994	345 \pm 14	0,2050 \pm 0,05	0,964
80 éves	307 \pm 9	0,247 \pm 0,04	0,981	392 \pm 11	0,1691 \pm 0,02	0,987
25 éves	1085 \pm 46	0,168 \pm 0,03	0,937	1384 \pm 63	0,1797 \pm 0,03	0,935
35 éves	1090 \pm 31	0,157 \pm 0,02	0,972	1354 \pm 63	0,1625 \pm 0,03	0,934

29. táblázat: Szimultán 5 elemes megkötődés leírására alkalmazott Freundlich- és Sips izotermák paramétereit (Réz (Cu^{2+}) cink (Zn^{2+}) ólom (Pb^{2+}) kadmium (Cd^{2+}) és kobalt (Co^{2+}) kompetitív megkötődésének értékelése különböző korú talaj (barna erdőtalaj) - faszén rendszerekben” című fejezethez)

Cd	q_{\max}		Freundlich			Sips (Langmuir-Freundlich)			
	mg/kg	mmol/kg	K_f	b	R^2	A	k	b	R^2
Kontrol	448	3,99	158	5,02	0,8728	424	0,2134	1,061	0,9792
80 éves tfr.	427	3,80	204,2	5,81	0,7875	457	0,3193	0,7637	0,9869
25 éves tfr.	2022	18	577	4,162	0,9309	2288	0,1083	1,617	0,9952
35 éves tfr.	1911	17	575	3,76	0,9578	2864	0,0549	1,783	0,9972

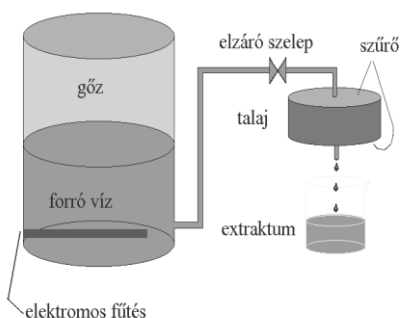
Co	q_{\max}		Freundlich			Sips (Langmuir-Freundlich)			
	mg/kg	mmol/kg	K_f	b	R^2	A	k	b	R^2
Kontrol	292	4,95	134	5,08	0,9854	310	0,1963	0,839	0,9978
80 éves tfr.	268	4,55	152	6,38	0,9598	284	0,2004	0,461	0,9888
25 éves tfr.	1073	29,7	387	4,71	0,9926	1241	0,155	1,993	0,9784
35 éves tfr.	1088	29,8	337	4,10	0,9867	1435	0,062	1,888	0,9997

Cu	q_{\max}		Freundlich			Sips (Langmuir-Freundlich)			
	mg/kg	mmol/kg	K_f	b	R^2	A	k	b	R^2
Kontrol	993	15,63	300	4,063	0,9565	1196	0,0957	1,811	0,9921
80 éves tfr.	1187	18,68	368	3,962	0,9563	1454	0,1123	1,7933	0,9912
25 éves tfr.	4158	65,4	1037	3,098	0,9382	5034	0,123	1,539	0,9776
35 éves tfr.	4204	73,9	1102	3,1828	0,9573	5666	0,0805	1,7969	0,9830

Pb	q_{\max}		Freundlich			Sips (Langmuir-Freundlich)			
	mg/kg	mmol/kg	K_f	b	R^2	A	k	b	R^2
Kontrol	3287	31	917	4,106	0,9556	3892	0,071	2,269	0,9186
80 éves tfr.	3578	33,6	1114	4,2591	0,9140	4216	0,1020	1,9926	0,8995
*25 éves tfr.	4915	46,2	3394	6,215	0,5749	8442	0,2752	3,369	0,5774
*35 éves tfr.	4916	46,2	3390	7,3969	0,5424	8442	0,2752	3,369	0,5744

*35 éves és 25 éves tfr. esetében nem értük el a megkötési maximumot

Zn	q_{\max}		Freundlich			Sips (Langmuir-Freundlich)			
	mg/kg	mmol/kg	K_f	b	R^2	A	k	b	R^2
Kontrol	327	5	135	4,6243	0,9967	407	0,1398	1,571	0,9998
80 éves tfr.	380	5,81	127,4	3,8187	0,9983	414	0,1686	1,2783	0,9908
25 éves tfr.	1342	20,52	452	4,1943	0,9514	1835	0,0674	1,894	0,9576
35 éves tfr.	1322	20,21	427	4,087	0,9527	1979	0,0401	2,0776	0,9565



1. ábra: Forró vizes talajextrakció (HWP) (Füleky és Czinkota 1993)