

ANALIZA REGRESJI IZOTERM SORPCJI JONÓW MIEDZI I KADMU NA IŁACH SMEKTYTOWYCH

REGRESSION ANALYSIS FOR THE SORPTION ISOTHERMS OF COPPER AND CADMIUM IONS ON SMECTITE CLAYS

JOANNA KYZIOŁ-KOMOSIŃSKA¹, MAGDALENA PAJĄK¹

Abstrakt. Przeprowadzono badania sorpcji jonów Cd(II) i Cu(II) na cząstkach iłu smektytowego. Do interpretacji wyników zastosowano izotermę Langmuira i Freundlicha. Parametry w równaniach oszacowano stosując metodę regresji liniowej i nieliniowej oraz metodę regresji liniowej dla dwóch zakresów stężeń początkowych jonów metali w roztworze. Najlepsze wyniki osiągnięto stosując metodę regresji nieliniowej lub metodę regresji liniowej dla dwóch zakresów stężeń początkowych jonów metali.

Słowa kluczowe: sorpcja, analiza regresji, jony kadmu, jony miedzi, iły smektytowe.

Abstract. The sorption of Cd(II) and Cu(II) ions onto smectite clays was studied. Equilibrium isotherms were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherms. A comparison between a linear and non-linear method of estimating the isotherm parameters was made. The results show that the non-linear and linear methods in two ranges of initial metal concentrations could be the best way to obtain the parameters.

Key words: sorption, regression analysis, cadmium ions, copper ions, smectite clays.

WSTĘP

Znajomość parametrów sorpcji substancji w strumieniu wód podziemnych ma istotne znaczenie dla wiarygodności tworzonych modeli migracji zanieczyszczeń oraz związanych z tym wyników symulacji prognoz. O zachowaniu się zanieczyszczeń, zwłaszcza metali ciężkich, dostających się, w wyniku działalności człowieka, do środowiska wodno-glebowo-gruntowego, decydują dwie przeciwstawne grupy zjawisk. Pierwsza obejmuje procesy wiązania jonów i wymiany jonowej przez kompleks sorpcyjny, wytrącania związków nierozpuszczalnych, reakcji redox, hydrolizy, krystalizacji oraz akumulację biologiczną. Do drugiej grupy należą procesy zwiększające mobilność pierwiastków, a więc desorpcja, rozpuszczalność oraz mineralizacja związków organicznych. Intensywność wiązania i uwalnia-

nia jonów metali ciężkich zależy od fizycznych i chemicznych warunków układu faza stała–roztwór tj.: składu fazowego fazy stałej (zawartości minerałów ilastych, materii organicznej, uwodnionych tlenków Fe i Mn oraz węglanów i siarczanów), właściwości roztworu (potencjał redox, pH) (Barbier i in., 2000), siła jonowa, rodzaj anionu oraz rodzaj i stężenie jonów towarzyszących (Breen i in., 1999), a także właściwości jonów metali (potencjał jonowy, elektroujemność, stała hydrolizy) (McBride, 1994; Kyzioł-Komosińska, 2009). Podstawowym sposobem opisu zjawiska sorpcji jest równanie przedstawiające związek między stężeniem w wodzie a odpowiadającym mu stężeniem w fazie stałej w warunkach równowagi, tj. izoterma sorpcji. Aktualnie wyznaczanie wartości parametrów sorpcji polega na równoległym

¹ Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze; e-mail: joasia@ipis.zabrze.pl

stosowaniu modeli matematycznych opisujących transport zanieczyszczeń w wodach podziemnych oraz wykonaniu odpowiednich doświadczeń w laboratorium lub *in situ*.

Do interpretacji wyników doświadczalnych stosuje się jedną z izoterm nieliniowych. O wyborze konkretnej izoterm decyduje dopasowanie krzywej teoretycznej do danych empirycznych uzyskanych w doświadczeniu, a miarą tego dopasowania jest współczynnik determinacji R^2 . Najczęściej stosuje się dwie podstawowe izoterm sorpcji:

- izotermę Freundlicha o charakterze logarytmicznym:

$$S = K_F C_{eq}^n \quad [1],$$

- lub izotermę Langmuira uwzględniającą maksymalną pojemność sorpcyjną Q :

$$S = \frac{QK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad [2].$$

Do wyznaczania parametrów sorpcji używa się ich postaci liniowych. Jednak wykorzystanie analizy liniowej regresji obarczone jest błędem, ponieważ wyznaczona linia regresji nie minimalizuje sumy $\sum_i [S_i - K_F C_{eq}^n]^2$ lub

$$\sum_i [S_i - \frac{QK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}]^2$$
 w zależności od wybranej izoterm.

Lepsze dopasowanie izoterm do wartości obserwowanych otrzymuje się stosując analizę regresji nieliniowej opartej na klasycznej metodzie najmniejszych kwadratów (Małecki i in., 2006).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań sorpcji jonów miedzi i kadmu na łąkach smektytowych towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych KWB Bełchatów oraz stosując analizę regresji liniowej i nieliniowej oszacowano stałe w równaniach Freundlicha i Langmuira oraz najlepsze dopasowanie izoterm teoretycznych do danych doświadczalnych.

MATERIAŁ DO BADAŃ

Badania sorpcji przeprowadzono na próbkach iltu „Bełchatów”, towarzyszącego pokładom złóż węgla brunatnych KWB Bełchatów, o następujących właściwościach fizykochemicznych:

- skład mineralny: główny minerał Ca-smektyt, oprócz niego stwierdzono obecność kwarcu, kalcytu i kaolinitu;
- skład chemiczny: SiO_2 – 55,81%, Al_2O_3 – 15,25%, Fe_2O_3 – 6,45%, CaO – 2,82%, MgO – 1,74%, Na_2O – 0,042%, K_2O – 0,57%, Fe (wolne amorficzne) – 634,5 mg/kg = 1,41% Fe_p ,
- powierzchnia właściwa całkowita $\text{SSA}(\text{H}_2\text{O})$ – 141,83 m^2/g , powierzchnia właściwa zewnętrzna $\text{SSA}(\text{N}_2)$ – 41,38 m^2/g , porowatość otwarta n_o = 6,82%;

- CEC – 82,42 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$, główne kationy wymienne: Ca^{2+} – 72,50 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$, Mg^{2+} – 8,56 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$, Na^+ – 0,08 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$, K^+ – 0,62 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$, H_h – 0,45 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$;
- główne grupy funkcyjne: grupy O–H skoodynowane z dwoma kationami Al i/lub Mg, Si–O–Si, Al_2OH , Al–O–Si, Al–Fe–OH;
- $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ = 7,85; $\text{pH}(\text{KCl})$ = 7,60.

Badania sorpcji przeprowadzono na próbkach iltu wysuszonego w temperaturze pokojowej i rozdrobnionego do uziarnienia < 0,5 mm. Metodyka oznaczeń właściwości iltu została przedstawiona w monografii Kyzioł-Komosińskiej i Kukułki (2008).

METODYKA BADAŃ

Wyznaczono pojemność sorpcyjną iltu „Bełchatów” w stosunku do jonów Cu(II) i Cd(II) metodą statyczną „batch”, z syntetycznych roztworów chlorków o $\text{pH} = 4$ ustalonym przy pomocy 0,1M roztworu HCl w zakresie stężeń początkowych metali w roztworze c_0 : 10–12500 mg/dm^3 (0,02–22 $\text{cmol}_{(+)}/\text{dm}^3$) dla jonów Cd(II) i 5,5–7950 mg/dm^3 (0,02–21,5 $\text{cmol}_{(+)}/\text{dm}^3$) dla jonów Cu(II). Stosunek faza stała (m)–roztwór (V) wynosił 1:10, natomiast czas wytrąsania – 24 h. Początkowe (C_0) i równowagowe (C_{eq}) stężenia metali w roztworze oznaczono metodą absorpcyjnej

spektrometrii atomowej (ASA) przy użyciu spektrofotometru AA-Scan1 firmy Thermo Jarrell Ash. Zasorbowaną ilość metali (S) wyliczono ze wzoru:

$$S = (C_0 - C_{eq})V/m \text{ [mg/kg]} \quad [3].$$

W roztworach równowagowych mierzono również pH. Następnie wyznaczono izoterm sorpcji jonów metali przez próbki iltu w układzie $S = f(C_{eq})$ i przedstawiono je na figurze 1A.

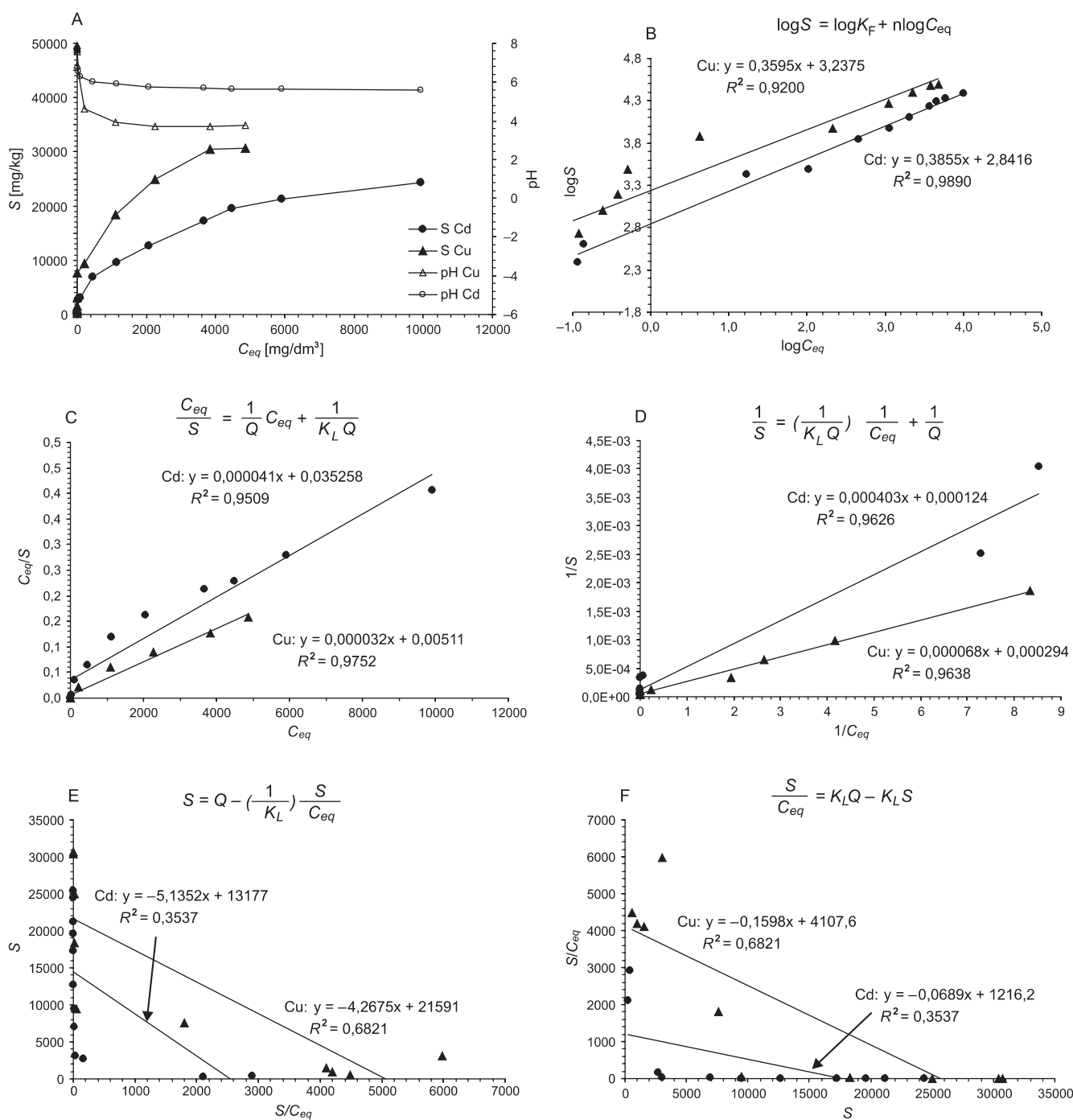


Fig. 1. Izotermie sorpcji jonów Cd(II) i Cu(II) na próbkach łu smektytowego (A) i ich liniowe postaci (B–F)

Sorption isotherms of Cd(II) and Cu(II) ions onto smectite clays (A) and their linear forms (B–F)

Korzystając z liniowych form równań Freundlicha i Langmuira, których wzory przedstawiono w tabeli 1 oszacowano parametry sorpcji (Kumar, Sivanesan, 2005): Obliczony dla każdego układu współczynnik determinacji R^2 po-

kazał stopień dopasowania krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych.

Stałe w równaniach Freundlicha i Langmuira oszacowano również stosując metodę regresji nieliniowej.

Tabela 1

Izotermy i ich postaci liniowe
Isotherms and their linear forms

Izoterma	Wzór podstawowy	Forma liniarna	Wykres	Numer równania
Freundlicha	$S = K_F C_{eq}^n$	$\log S = \log K_F + n \log C_{eq}$	$\log S$ vs $\log C_{eq}$	1.1
Langmuira-1	$S = \frac{Q K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$\frac{C_{eq}}{S} = \frac{1}{Q} C_{eq} + \frac{1}{K_L Q}$	$\frac{C_{eq}}{S}$ vs C_{eq}	2.1
Langmuira-2		$\frac{1}{S} = \left(\frac{1}{K_L Q}\right) \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{Q}$	$\frac{1}{S}$ vs $\frac{1}{C_{eq}}$	2.2
Langmuira-3		$S = Q - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{S}{C_{eq}}$	S vs $\frac{S}{C_{eq}}$	2.3
Langmuira-4		$\frac{S}{C_{eq}} = K_L Q - K_L S$	$\frac{S}{C_{eq}}$ vs S	2.4

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE IŁU

Dominującym minerałem iłu był Ca-smektyt, który według Kaczyńskiego i Grabowskiej (1997) jest Ca-beidellitem. Oprócz niego stwierdzono kwarc i śladowe ilości kaolinitu i kalcytu. Obecność smektytu – minerału o pakietach pęczniących była przyczyną dobrze rozwiniętej powierzchni całkowitej (141,83 m²/g) i wysokiej pojemności wymiany kationów (CEC) równej 82,42 cmol₍₊₎/kg. Głównymi kationami wymiennymi były jony Ca²⁺ i Mg²⁺. Odczyn próbek iłu był zasadowy, a niewielka różnica między pH oznaczonym w 1 M roztworze KCl i w wodzie (0,25) świadczyła o niskiej zawartości wodoru na pozycjach wymiennych minerałów ilastych wchodzących w skład kompleksu sorpcyjnego. Głównymi grupami powierzchniowymi były grupy Si–OH, Al₂OH, Al–O–Si i Al–Fe–OH.

SORPCJA JONÓW Cu(II) i Cd(II) PRZEZ IŁ SMEKTYTOWY

Wyliczone z równania 3 ilości zasorbowanych przez ił smektytowy jonów Cu(II) i Cd(II) przedstawiono na wykresie w układzie S(C_{eq}) (fig. 1A). Na wykresie tym uwzględniono również wartości pH w roztworach równowagowych. Dla jonów Cu(II) izotermy sorpcji były typu H natomiast dla jonów Cd(II) – typu L, co wskazuje na wysokie powinowactwo jonów metali do centrów sorpcyjnych smektytu przy niskich stężeniach jonów metalu w roztworze początkowym, zmniejszające się wraz ze wzrostem stężenia metali. Strome nachylenie izotermy sorpcji Cu(II) w porównaniu do łagodniejszego nachylenia izotermy dla Zn(II), wskazuje na silniejsze powinowactwo jonów Cu(II) do centrów sorpcyjnych badanego iłu niż jonów Cd(II) (Sposito, 1989). Według Allowaya (1995) wskazuje to na występowanie dwóch ro-

dzajów centrów sorpcyjnych odpowiedzialnych za zatrzymywanie metali o: (i) niskich stężeniach początkowych w roztworze (nachylenie izotermy duże) oraz (ii) wysokich stężeniach początkowych w roztworze (nachylenie izotermy maleje wraz ze wzrostem stężenia) (fig. 1A). Są to odpowiednio grupy hydroksylowe znajdujące się na krawędziach i zewnętrznych powierzchniach płaszczyzn minerałów ilastych (Si–OH, Al–Al–OH i Al–Fe–OH) oraz kationy wymienne występujące zarówno na ich powierzchniach zewnętrznych jak i wewnętrznych.

Stężenie graniczne, przy którym następowała zmiana kąta nachylenia izotermy zależało od rodzaju metalu i wynosiło:

- dla jonów Cu(II) – 762 mg/dm³ (2,4 cmol₍₊₎/dm³) i pH = 6,89;
- dla jonów Cd(II) – 282 mg/dm³ (0,5 cmol₍₊₎/dm³) i pH = 6,53.

Porównując maksymalną ilość zatrzymanych przez próbki iłu jonów metali z jego CEC stwierdzono, że jony Cd(II), wiązane były znacznie poniżej CEC (S = 0,52 CEC), zaś jony Cu(II) w ilości ok. 1,16 CEC.

REGRESJA LINIOWA

Na podstawie danych zawartych w tabeli 1 widać, że izoterma Langmuira może być linearyzowana przynajmniej według czterech równań (2.1–2.4). Wartości współczynników Q i K_L zostały wyliczone na podstawie parametrów prostej C_{eq}/S vs C_{eq}, 1/S vs 1/C_{eq}, S vs S/C_{eq} i S/C_{eq} vs S odpowiednio dla pierwszego, drugiego, trzeciego i czwartego typu izotermy Langmuira (tab. 2, fig. 1C–F). Podobnie stałe K_F i n w równaniu izotermy Freundlicha były wyznaczone z prostej log S vs log C_{eq} (fig. 1B).

Oszacowane według czterech liniarnych postaci równania Langmuira parametry izoterm sorpcji jonów Cd(II)

Tabela 2

Parametry izoterm oszacowane według metody regresji liniowej

Isotherm parameters obtained by using the linear regression

Izoterma	Cd			Cu		
Freundlicha	<i>n</i>	K_F	R^2	<i>n</i>	K_F	R^2
	0,3855	694	0,9890	0,3595	1728	0,9200
Langmuira	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2
Langmuira-1	25000	0,0012	0,9509	31250	0,0039	0,9752
Langmuira-2	8664	0,3077	0,9623	3401	4,323	0,9638
Langmuira-3	13177	0,1947	0,3537	17712	0,5220	0,4553
Langmuira-4	17651	0,0689	0,3537	24992	0,2377	0,4553

pismem półgrubym oznaczono wartości najbardziej zbliżone do wyników badań doświadczalnych / values close to the experimental data are in bold

i Cu(II) i odpowiadające im wartości współczynnika R^2 przedstawiono w tabeli 2. Stwierdzono, że wartości współczynników determinacji dla równań 2.1–2.3 różniły się między sobą. Najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych i najwyższe współczynniki determinacji uzyskano oszacowując parametry sorpcji według równania 2.1 dla jonów Cu(II) i według równania 2.2 dla jonów Cd(II). Stała Q odzwierciedlająca pojemność monowarstwy oszacowana według równania 2.1 była zbliżona do maksymalnej sorpcji doświadczalnej jonów Cd(II) i Cu(II). Natomiast oszacowana według równań 2.2–2.4 stała Q była znacznie niższa niż maksymalne pojemności sorpcji wyznaczone w doświadczeniach. Ponadto współczynniki determinacji dla równań 2.3 i 2.4 posiadały jednakowe wartości i pokazywały bardzo słabe dopasowanie krzywych do danych eksperymentalnych zarówno dla jonów Cd(II), jak i Cu(II).

Jednocześnie zaobserwowano bardzo dobre dopasowanie liniowej izotermi Freundlicha do danych doświadczalnych sorpcji szczególnie jonów Cd(II) ($R^2 = 0,9890$).

Na podstawie wartości współczynnika determinacji stwierdzono, że izoterma Freundlicha pokazuje najlepsze dopasowanie dla jonów Cd(II) wiązanych przez cząstki łału, natomiast dla jonów Cu(II) jest to równanie 2.1 izotermi Langmuira. W związku z tym równania sorpcji miały następujące

postaci: dla jonów Cd(II) – $S = 694 \times C_{eq}^{0,3855}$, a dla Cu(II) – $S = \frac{31250 \times 0,0039 \times C_{eq}}{1 + 0,0039 \times C_{eq}}$.

REGRESJA NIELINIOWA

Wyliczone współczynniki równań izoterm sorpcji stosując analizę regresji nieliniowej i wartości odpowiadającym im współczynników determinacji przedstawiono w tabeli 3. Przy pomocy tej metody uzyskano lepsze dopasowanie krzywych do danych doświadczalnych, co odzwierciedlają wyższe wartości współczynnika determinacji R^2 w porównaniu z danymi uzyskanymi przy zastosowaniu metody analizy regresji liniowej. Wysoki współczynnik determinacji R^2 na poziomie 0,99 wskazuje, że sorpcję obu metali najlepiej opisuje równanie Freundlicha a jego wzór przyjmuje postać: dla jonów Cd(II) – $S = 549 \times C_{eq}^{0,4169}$, a dla jonów Cu(II) – $S = 3225 \times C_{eq}^{0,2727}$.

Ponadto parametry równań Freundlicha opisującego sorpcję jonów Cd(II) na cząstkach łału oszacowane przy pomocy modelu regresji liniowej i nieliniowej były zbliżone do siebie.

Tabela 3

Parametry izoterm oszacowane według metody regresji nieliniowej

Isotherm parameters obtained by using the non-linear regression

Izoterma	Cd			Cu		
Freundlicha	<i>n</i>	K_F	R^2	<i>n</i>	K_F	R^2
	0,4169	549,3	0,9924	0,2727	3225	0,9903
Langmuira	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2
29227	0,00044	0,9789	35783	0,00117	0,9469	

pismem półgrubym oznaczono wartości najbardziej zbliżone do wyników badań doświadczalnych / values close to the experimental data are in bold

REGRESJA LINIOWA W DWÓCH ZAKRESACH STĘŻEŃ POCZĄTKOWYCH

Prowadząc badania w szerokim zakresie stężeń początkowych jony metali wiązane są, w zależności od pH roztworu i stężenia jonów metali w roztworze, w wyniku sorpcji niespecyficznego odpowiedzialnej za reakcje wymiany jonowej lub sorpcji specyficznej polegającej na tworzeniu wiązań kowalencyjnych lub silnych wiązań van der Waalsa między jonami metali, które uległy hydrolizie i grupami hydroksylowymi (Hyun i in., 2000).

Również rozmieszczenie punktów doświadczalnych zarówno w układzie $S(C)$, jak i $C_{eq}/S(C_{eq})$, $1/S(1/C_{eq})$, $S(S/C_{eq})$, $S/C_{eq}(S)$ oraz $\log S(\log C_{eq})$ pokazuje, że można wyróżnić charakterystyczne zakresy stężeń (fig. 1A–F).

Skloniło to autorów do oszacowania parametrów sorpcji dla dwóch zakresów stężeń początkowych jonów w roztworze: dla Cd(II) 10–282 mg/dm³ i 408–12 500 mg/dm³ a dla jonów Cu(II) 5,5–762 mg/dm³ i 1057–7950 mg/dm³. Wykorzystano do tego model regresji liniowej.

Uzyskano bardzo dobre dopasowanie krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych (tab. 4). Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że wiązanie jonów Cd(II) odbywało się zgodnie z równaniem izotermi Freundlicha zarówno w zakresie niskich, jak i wysokich stężeń jonów metali w roztworze. Natomiast sorpcja jonów Cu(II) przy niskich stężeniach przebiegała według izotermi Freundlicha, a w zakresie stężeń wysokich – według izotermi Langmuira-1. Może to sugerować, że gdy dominującym mechanizmem wiązania jonów jest sorpcja specyficzna na powierzchni minerałów lub powierzchniowa wymiana jonowa mamy izotermę Freundlicha, natomiast za wiązanie metali w wyniku wymiany jonów międzypakietowych – odpowiada izoterma Langmuira. Ten wniosek może potwierdzać stosunkowo niska pojemność sorpcyjna badanego iłu w stosunku do jonów Cd(II) na poziomie 0,52 CEC i duży promień jonu Cd²⁺ ($r = 0,095$ nm), który może uniemożliwiać wchodzenie jonu Cd(II) w przestrzenie międzypakietowe smektytu.

Tabela 4

Parametry izoterm dla dwóch zakresów stężeń początkowych metali według metody liniowej
Isotherm parameters for two ranges of initial concentrations of metals using the linear method

Izoterma	Cd					
	$C_0 - 10-282 \text{ mg/dm}^3$			$C_0 - 408-12\ 500 \text{ mg/dm}^3$		
Freundlicha	n	K_F	R^2	n	K_F	R^2
	0,4391	775,9	0,9937	0,4627	376,8	0,9927
Langmuira	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2
Langmuira-1	2857	0,9722	0,9722	27778	0,00057	0,9714
Langmuira-2	3704	0,7013	0,9166	17857	0,0019	0,9709
Langmuira-3	2655	1,111	0,8885	20976	0,0014	0,7434
Langmuira-4	2850	0,9873	0,8885	23254	0,0010	0,7434
	Cu					
	$C_0 - 5,5-762 \text{ mg/dm}^3$			$C_0 - 1057-7950 \text{ mg/dm}^3$		
Freundlicha	n	K_F	R^2	n	K_F	R^2
	0,6355	2509	0,9919	0,2312	3985	0,9367
Langmuira	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2	Q [mg/kg]	K_L [dm ³ /mg]	R^2
Langmuira-1	2347	3,74	0,6573	32258	0,0029	0,9949
Langmuira-2	1185	13,62	0,9652	16667	0,4316	0,9186
Langmuira-3	1427	10,98	0,5691	21780	0,2830	0,4901
Langmuira-4	1891	6,25	0,5691	25910	0,1387	0,4901

pismem półgrubym oznaczono wartości najbardziej zbliżone do wyników badań doświadczalnych / values close to the experimental data are in bold

WNIOSKI

Przy oszacowywaniu parametrów sorpcji jonów Cd(II) i Cu(II) na cząstkach łał smektytowego lepsze dopasowanie izotermy teoretycznej do danych doświadczalnych uzyskano wykorzystując model regresji nieliniowej. Poza tym wykonując badania w szerokim zakresie stężeń początkowych za-

sadne wydaje się prowadzenie obliczeń przy zakresach stężeń, dla których izoterma sorpcji ma różne kąty nachylenia.

Dla jonów Cd(II) niezależnie od stosowanej metody analizy i zakresu stężeń sorpcję na cząstkach łał najlepiej opisywało równanie izotermy Freundlicha.

LITERATURA

- ALOWAY B.J., 1995 – Heavy metals in soils. Blackie Ac&Prof., Chapman&Hall, Glasgow.
- BARBIER F., DUC G., PETIT-RAMEL M., 2000 – Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids Surf. A*, **166**: 153–159.
- BREEN C., BEJARANO-BRAVO C.M., MADRID L., THOMPSON G., MANN B.E., 1999 – Na/Pb, Na/Cd, Pb/Cd exchange on a low iron Texas bentonite in presence of competing H⁺ ion. *Colloids Surf. A*, **155**: 211–219.
- HYUN P.H., CHO Y.H., KIM S.J., HAHN P.S., 2000 – Cu(II) sorption mechanism on montmorillonite: an electron paramagnetic resonance study. *J. Colloid Interface Sci.*, **222**: 25–4261.
- KACZYŃSKI R., GRABOWSKA-OLSZEWSKA B., 1997 – Soil mechanics of the potentially expensive clays in Poland. *Appl. Clay Sci.*, **11**: 337–355.
- KUMAR K.V., SIVANESAN S., 2005 – Prediction of optimum sorption isotherm: comparison of linear and non-linear method. *J. Hazard. Mater.*, **B126**: 198–201.
- KYZIOL-KOMOSIŃSKA J., KUKUŁKA L., 2008 – Możliwości wykorzystania kopalni towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania jonów metali z wód. *Prace i Studia*, **75**.
- KYZIOL-KOMOSIŃSKA J., 2009 – Influence of metal ionic properties on their sorption capacity for Neogene clays. *Fresenius Environ. Bull.*, **18** (w druku).
- MAŁECKI J., NAWALANY M., WITCZAK S., GRUSZCZYŃSKI T., 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. UW, Warszawa.
- MC BRIDE M.B., 1994 – Environmental chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.
- SPOSITO G., 1989 – The chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.

SUMMARY

Behavior of pollutants, especially heavy metals, introduced into the water-soil environment by human activity is decided by two opposing groups of phenomena. The first one comprises sorption and exchange of ions by the sorption complex, precipitation of insoluble compounds, redox reactions, hydrolysis, crystallization and biological accumulation. The other includes desorption, dissolution and mineralization of organic compounds, i.e. processes enhancing mobility of elements. Identification of predominant mechanisms of binding metal ions by sorption centers of the solid phase is important when mineral and organogenic sorbents are to be used to remove heavy metals from water and wastewater or applied as geochemical barriers in landfills to prevent contamination of groundwater by leachates containing metals. Intensity of binding and releasing of heavy metal ions depends on physical and chemical conditions of the solid phase/solution system. The principal method for describing the sorption phenomenon is an equation representing the relation between the concentration in water and a corresponding concentration in the solid phase in the conditions of equilibrium i.e. the sorption isotherm. Presently, the sorption parameters can be determined using mathemati-

cal models, laboratory experiments or in situ measurements. Data obtained from the experiments are interpreted by one of the non-linear isotherms. The selection of the specific isotherm is determined by fitting a theoretical curve to the empirical data from the experiment. The measure of the fitting is the coefficient of determination R².

The present analysis is aimed at studying the adsorption capacity of Ca-smectite clays (main mineral – Ca-beidellite, specific surface area – 141.83 m²/g, cation exchange capacity – 82.42 cmol₍₊₎/kg, main functional groups – Si–OH, Al₂OH, Al–O–Si i Al–Fe–OH) co-occurring with brown coal deposits in Central Poland for the removal of cadmium and copper ions from synthetic solution using a batch method. Linear and non-linear regression methods were used to estimate the coefficient in the Freundlich ($S = K_F C_{eq}^n$) and Langmuir ($S = \frac{QK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$) equation and the best fitting of the theoretical isotherms to the experimental data.

The R² value for a linear form of isotherms shows that the Freundlich equation best represents the equilibrium adsorption of Cd ions onto smectite clays, but for Cu ions it is a linearized form of the Langmuir equation given as

$\frac{C_{eq}}{S} = \frac{1}{Q} C_{eq} + \frac{1}{K_L Q}$. A better fit of the theoretical curve to the empirical data was received by using the non-linear regression (STATISTICA, ver. 6). The high coefficient of determination, $R^2 = 0.99$, indicates that the Freundlich equation best describes the sorption of the two metals. Also, a very good fit of the linear regression was yielded for sorption in conditions of two ranges of the metal ion concentrations in solution. Calculations proved that Cd(II) ions were bound

according to the Freundlich isotherm for both low and high concentrations. Instead, Cu(II) ions were sorbed according to the Freundlich isotherm from low-concentration solution and according to the Langmuir isotherm from high-concentration solution. It suggests assuming the Freundlich model when the specific sorption on surface of minerals or surface ion exchange is the dominant ion-binding mechanism and the Langmuir model in the case of the interlayer ion exchange.