

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



STABILNÍ IZOTOPY A JEJICH VYUŽITÍ
V ENVIRONMENTÁLNÍCH APLIKACÍCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

VEDOUCÍ PRÁCE: ING. ZUZANA MICHÁLKOVÁ, PH.D.

AUTORKA PRÁCE: ŠÁRKA LEWANDOWSKÁ

2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Šárka Lewandovská

Územní technická a správní služba

Název práce

Stabilní izotopy a jejich využití v environmentálních aplikacích

Název anglicky

Stable isotopes and their use in environmental applications

Cíle práce

Cílem rešeršní části práce je shrnutí základních informací z oboru stabilních izotopů, metody analýzy a jejich využití v oblasti environmentálních studií, především se zaměřením na půdní prostředí a Zn a Cd jako časté půdní kovové kontaminanty.

Cílem experimentální části práce je studium kinetiky sorpce Cd a Zn na jednotlivé reprezentanty minerální části půdního sorpčního komplexu, tj., oxidy/hydroxidy Fe, Mn a jílové minerály. Získaná data budou modelována rovnicí pseudo-druhého řádu. Pokud bude zprovozněna technika TIMS na pracovišti Katedry geoenvironmentálních věd, u vybraných sorpčních experimentů bude též posouzena izotopová frakcionace Cd/Zn při sorpci na jednotlivé půdní komponenty.

Metodika

1. Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
2. Kinetika sorpce Cd a Zn na jednotlivé reprezentanty minerální části půdního sorpčního komplexu (ferrihydrit, goethit, birnessit a illit) bude studována metodou vsádkových sorpčních experimentů, při koncentraci 10^{-4} M Cd/Zn s použitím 0,1, 0,01 a 0,001 M NaNO₃ jako pozadového elektrolytu. Pro omezení možnosti precipitace karbonátů budou experimenty provedeny v dusíkové atmosféře. Získaná data budou modelována pomocí rovnice pseudo-druhého řádu. V případě zprovoznění techniky TIMS bude u vybraných sorpčních experimentů též posouzena izotopová frakcionace Cd/Zn při sorpci na jednotlivé půdní fáze. Pokud technika TIMS v době zpracování bakalářské práce dostupná nebude, bude diskuze dostupné publikované literatury na toto téma součástí diskuzní části práce.
3. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

Doporučený rozsah práce

cca 30–40 stran dle potřeby

Klíčová slova

izotopy, spektrometrie, sorpce, kadmium, zinek

Doporučené zdroje informací

AELION C.M., Höhener P., Hunkeler D., Aravena R., 2010: Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation. CRC Press, Boca Raton.

BASKARAN M., 2011: Handbook of environmental isotope geochemistry. Springer, New York.

EMSLEY J., 2011: Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. Oxford University Press, Oxford.

HOEFS J., 2018: Stable Isotope Geochemistry. Springer, New York.

ŠANTRŮČEK J., Šantrůčková H., 2014: Stabilní izotopy a jejich použití v biologii a ekologii. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice.

Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 24. 3. 2019

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 24. 3. 2019

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 31. 03. 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Zuzany Michálkové Ph.D., a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala.

Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Praze 19. 4. 2019

.....

Poděkování

Poděkování patří Katedře geoenvironmentálních věd za příležitost podílet se na projektu a za možnost vyzkoušet si práci v laboratoři. Dále děkuji mé vedoucí práce Ing. Zuzaně Michálkové Ph.D. za rady, věcné připomínky a spolupráci při konzultacích a vypracovávání mé bakalářské práce. Mé poděkování patří i všem, kteří mě v průběhu vypracování práce podporovali a povzbuzovali.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá stabilními izotopy, jejich analýzou a souvisejícími sorpčními procesy v půdě. Teoretická část shrnuje informace o izotopech, sorpci, hmotnostní spektrometrii a zinku a kadmiu jakožto zástupců kontaminantů v půdě.

V praktické části byly vsázkovým způsobem provedeny sorpční experimenty za účelem vyhodnocení kinetiky adsorpce kadmia a zinku na zkoumané minerální části půdního sorpčního komplexu – goethit, illit, ferrihydrit, birnesit. Počáteční molární koncentrace zinku i kadmia byla nastavena na 10^{-4} mol/l. Roztok byl připraven s dusičnanem sodným o molární koncentraci 0,1 mol/l / 0,01 mol/l / 0,001 mol/l, který posloužil jako pozadový elektrolyt a umožnil pozorovat vliv měnící se iontové síly roztoku. Experiment probíhal pokaždé déle než 2,5 hodiny. K získání výsledků z oblasti adsorbovaného množství kovu na sorbent bylo využito optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), výsledná data byla prezentována pomocí grafů a modelována rovnicí pseudo-druhého řádu.

Z výsledků vyplynulo, že k adsorpční rovnováze dochází v případě zkoumaných minerálů po přibližně 120 minutách, přičemž nejvyšší rychlost má adsorpce v počátečním časovém období. Adsorpci na illit významně ovlivňuje velikost iontové síly, z čehož lze usoudit, že adsorpce tohoto minerálu probíhá primárně fyzikální sorpcí, při které vznikají slabší vazby, a proto je celý proces citlivější na změny sorpčního prostředí. Naopak u ferrihydritu a goethitu výsledky ukazují primárně na chemisorpci. U birnesitu záleží na zkoumaném kovu. Nejvyšší adsorpční potenciál pro odstraňování kovů z půdy má za testovaných podmínek birnesit. Rozdíly v adsorpci mezi zinkem a kadmiem nejsou příliš patrné, avšak zdá se, že kadmium je celkově nepatrně citlivější na změny sorpčního prostředí.

V diskuzi byla s dostupnou literaturou diskutována izotopová frakcionace zinku a kadmia, která měla být součástí experimentální části, leč v průběhu zpracování této práce se nepodařilo zprovoznit potřebnou techniku. Získaná data tak poslouží jako základ pro další navazující experimenty v projektu zkoumajícím souvislosti mezi izotopovou frakcionací zinku a kadmia při adsorpci na hlavní půdní fáze a typem vznikajících komplexů.

Klíčová slova:

izotopy, zinek, kadmium, adsorpce, hmotnostní spektrometrie

Abstract

This Bachelor thesis deals with stable isotopes, their analysis and related sorption processes in soil. The theoretical part summarizes information about isotopes, sorption, mass spectrometry and zinc and cadmium as representatives of soil contaminants.

In the practical part of the thesis, adsorption experiments were performed in order to evaluate the kinetics of zinc and cadmium onto tested mineral soil phases – goethite, illite, ferrihydrite, birnessite. A separate batch was used for each material and metal. The initial concentration of both zinc and cadmium was set to 10^{-4} mol/l. The solutions were prepared with 0,1 / 0,01 / 0,001 mol/l sodium nitrate (NaNO_3) background electrolyte, enabling to observe the influence of changing ionic strength of the solution. The experiment ran for more than 2.5 hours each time. Metal concentrations in solutions were determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The obtained kinetic data were presented using graphs and modeled using pseudo-second-order equation.

The results showed that the adsorption equilibrium time was about 120 minutes, with the fastest adsorption at the initial stage of the process. The adsorption onto illite is significantly influenced by the ionic strength, which suggests that the adsorption onto this mineral is primarily due to physical sorption where weaker bonds are formed, and therefore the process is more sensitive to changes in the sorption environment. On the other hand, the results show that adsorption onto ferrihydrite and goethite is mainly chemical. The leading type of adsorption onto birnessite depends on the tested metal. The highest adsorption potential for metal removal from the soil in tested conditions has birnessite. The difference in adsorption between zinc and cadmium is not really remarkable but cadmium seems to be slightly more sensitive to changes in the sorption environment. Isotope fractionation of zinc and cadmium during adsorption was supposed to be part of the experiment, but the required technology was not operating at given time, so the discussion based on this topic was summarized based on the published literature. The obtained data will serve as a basis for further follow-up experiments in the project investigating the relationship between isotopic fractionation of zinc and cadmium during adsorption onto the main soil phases and the type of originating complexes.

Keywords:

isotopes, zinc, cadmium, adsorption, mass spectrometry

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Cíle práce	2
3. Literární rešerše	3
3.1 Základní pojmy z oblasti chemie	3
3.2 Izotopy.....	4
3.3 Izotopová frakcionace.....	5
3.3.1 Kinetický izotopický efekt.....	6
3.3.2 Rovnovážný izotopický efekt.....	6
3.4 Izotopová abundance	6
3.5 Hodnota delta	7
3.5.1 Standards pro výskyt stabilních izotopů	8
3.6 Využití stabilních izotopů	8
3.7 Sorpce.....	9
3.7.1 Sorpční experimenty.....	10
3.8 Kadmium	11
3.8.1 Základní charakteristika, historie	11
3.8.2 Minerály.....	11
3.8.3 Izotopy.....	12
3.8.4 Účinky na organismy	12
3.8.5 Použití, zdroj znečištění	13
3.9 Zinek	13
3.9.1 Základní charakteristika, historie	13
3.9.2 Minerály, použití	14
3.9.3 Izotopy.....	14
3.9.4 Účinky na organismy	15
3.10 Izotopová analýza.....	16
3.11 Hmotnostní spektrometrie.....	16
3.11.1 Princip	16

3.11.2	Postup IRMS	17
3.11.3	Typy	18
3.11.4	Inductively-Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (ICP-MS) ...	18
3.11.5	Thermal-Ionization Mass-Spectrometry (TIMS).....	19
3.11.6	Porovnání TIMS a ICP-MS	20
4.	Metodika.....	21
4.1	Materiály.....	21
4.2	Adsorpční experiment.....	22
5.	Výsledky	24
5.1.1	Rychlost sorpce	25
5.1.2	Vliv iontové síly.....	25
5.1.3	Rovnice pseudo-druhého řádu.....	26
6.	Diskuze.....	28
6.1	Adsorpce	28
6.1.1	Rychlost	28
6.1.2	Vliv iontové síly.....	28
6.1.3	Adsorpční kapacita minerálů.....	29
6.2	Frakcionace.....	30
6.2.1	Zinek	30
6.2.2	Kadmium	32
7.	Závěr	33
8.	Přehled literatury a použitých zdrojů	35

1. ÚVOD

Životní prostředí je vlivem antropogenní činnosti neustále ohroženo znečištěním – kontaminací půdy, vody, ovzduší či živých organismů. Znečišťujícími látkami mohou být organické i anorganické látky, například těžké kovy. Tyto kovy mají sklon se v organismech akumulovat a vyznačují se různou mírou toxicity. Zatímco některé z těchto kovů (zinek, měď) jsou pro organismy ve stopovém množství nezbytné, větší množství není žádoucí. Ostatní těžké kovy (např. kadmium, olovo) vykazují škodlivé účinky v jakémkoliv množství.

Neustálý a nadále pokračující rychlý rozvoj analytických metod a technik (např. hmotnostní spektrometrie) v environmentálním odvětví se v posledních letech stal významným nástrojem ke stopování původu zdrojů znečištění a kontaminace a biochemických procesů v životním prostředí.

Zejména osud kadmia v půdním prostředí přitahuje pozornost obzvláště pro svou toxicitu vůči enzymatickým systémům v buňkách a pro jeho možnou záměnu s jinými kovy – například se zinkem, se kterým má podobnou vnitřní elektronovou strukturu (O'Neill 1998). Izotopy kadmia a zinku se tak v poslední době začaly používat ke stopování zdrojů znečištění v prostředí.

Pro předvídání environmentálních a toxikologických rizik spojených se zvýšenou koncentrací těchto kovů v půdách je důležité sledovat chování kationtů těchto kovů. Avšak k tomu, abychom správně interpretovali data, je zapotřebí identifikovat a změřit izotopové frakcionace během různých biochemických procesů – například adsorpce těchto kovů na různé druhy půdních složek významně ovlivňuje biochemické cykly živin a znečišťujících látek v půdě.

Bakalářská práce se věnuje stabilním izotopům, jejich analýze a využití v oblasti environmentálních studií, především se zaměřením na půdní prostředí a zinek a kadmium jako časté půdní kovové kontaminanty. Rešeršní část je zaměřena na uvedení čtenáře do problematiky izotopů, sorpce a spektrometrie. V experimentální části je provedeno studium kinetiky sorpce a sorpční rovnováhy zinku a kadmia na jednotlivé představitele minerální části půdního sorpčního komplexu, včetně vlivu přítomnosti elektrolytu o různé molární koncentraci. Veškeré experimenty byly provedeny vsázkovým způsobem. Určení koncentrace kovů ve vzorcích po adsorpci bylo provedeno spektrometrem ICP-OES. Zmíněná frakcionace byla diskutována s dostupnou literaturou.

2. CÍLE PRÁCE

Cílem rešeršní části práce je shrnutí základních informací z oboru stabilních izotopů, metod analýzy a jejich využití v oblasti environmentálních studií, především se zaměřením na půdní prostředí a zinek a kadmium jako časté půdní kovové kontaminanty.

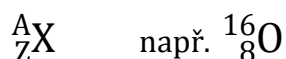
Cílem experimentální části práce je vyhodnocení kinetiky adsorpce kadmia a zinku na jednotlivé reprezentanty minerální části půdního sorpčního komplexu, tedy oxidy a hydroxidy železa, manganu a jílové minerály. Získaná data jsou modelována rovnicí pseudo-druhého řádu. Zjištěné výsledky jsou příspěvkem této práce k rozšíření vědomostí o uvedených kovech a materiálech.

3. LITERÁRNÍ REŠERŠE

3.1 Základní pojmy z oblasti chemie

Základním stavebním prvkem hmoty je atom. Každý atom se skládá z elektronového obalu, tvořeného záporně nabitými elektrony, a z atomového jádra. To je složeno z kladně nabitých protonů a neutronů. Pozitivní náboj jádra je vyrovnáván stejným množstvím negativního náboje elektronů, proto se atom jeví jako elektricky neutrální (Streblová 2013).

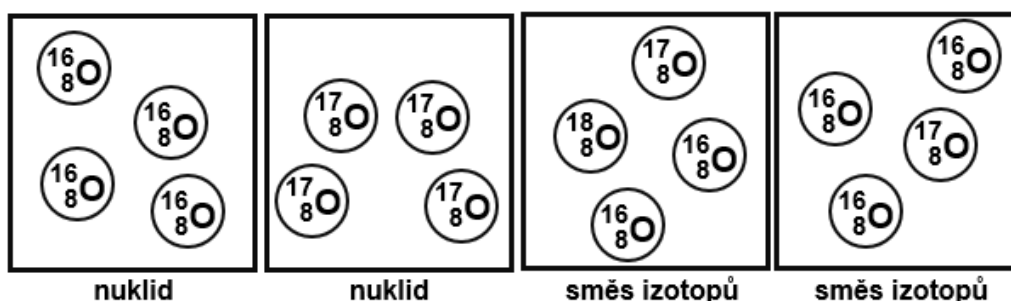
Atomy jsou charakterizovány protonovým a nukleonovým číslem (Obr. 1). O zařazení chemického prvku do periodické soustavy prvků rozhoduje protonové číslo (Z), které udává počet protonů v jádře atomu a zároveň počet elektronů v obalu. Neutronové číslo (N) udává počet neutronů. Součtem těchto čísel se získá nukleonové číslo (A), jež udává celkový počet jaderných částic – nukleonů (protonů a neutronů). Platí: $A = N + Z$ (Rosina et al. 2013).



Obr. 1: Čísla popisující atom: A – nukleonové číslo (počet protonů + neutronů) Z – protonové číslo (počet protonů/elektronů), např. kyslík má 8 protonů (a zároveň elektronů) a 8 neutronů (rozdíl 16 - 8)

Nukleonové číslo má přibližně stejnou hodnotu jako relativní atomová hmotnost (A_r), která udává poměr průměrné hmotnosti atomu prvku k jedné dvanáctině hmotnosti atomu nuklidu ${}^{12}\text{C}$. Tato veličina byla uvedena do praxe, protože skutečné velikosti atomů jsou příliš malé. Hodnoty relativní atomové hmotnosti pro jednotlivé prvky lze nalézt v periodické tabulce prvků (např. $A_r(\text{O}) = 15,9994$) (Streblová 2013).

Soubor atomů, které mají stejné nukleonové (A) a protonové číslo (Z), se nazývá nuklid (Obr. 2). Přirozeně se prvky vyskytují zpravidla jako směsi nuklidů.



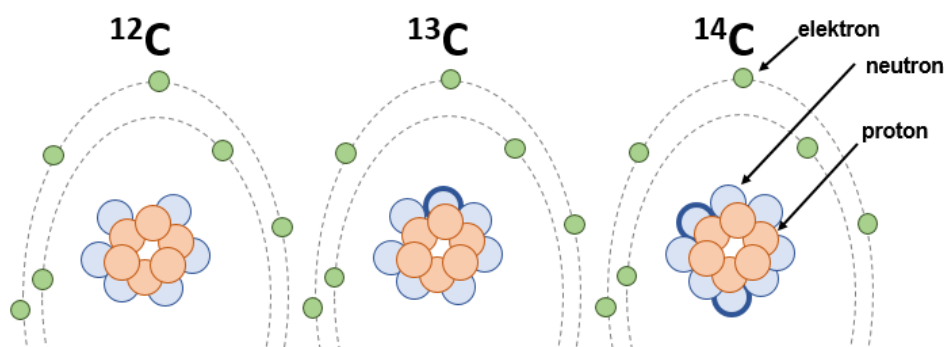
Obr. 2: Znázornění nuklidu a směsi izotopů

Všechny atomy jednoho prvku mají vždy stejné protonové číslo, ale počet neutronů v jádře se může lišit.

3.2 Izotopy

Atomy se stejným počtem protonů a elektronů (protonovým číslem), ale s odlišným počtem neutronů (nukleonovým číslem), se označují jako izotopy (Obr. 3). Pro zápis izotopů se obvykle používá zjednodušený zápis, při němž se vynechává protonové číslo (např. ^{12}C , ^{13}C) (Aelion et al. 2010).

Dále existují i atomy se stejným nukleonovým číslem – izobary (např. $^{58}_{26}\text{Fe}$ a $^{58}_{27}\text{Ni}$), a izotony, což jsou atomy se stejným počtem neutronů (např. $^{40}_{20}\text{Ca}$ a $^{39}_{19}\text{K}$) (Chrastný et Šillerová 2016).



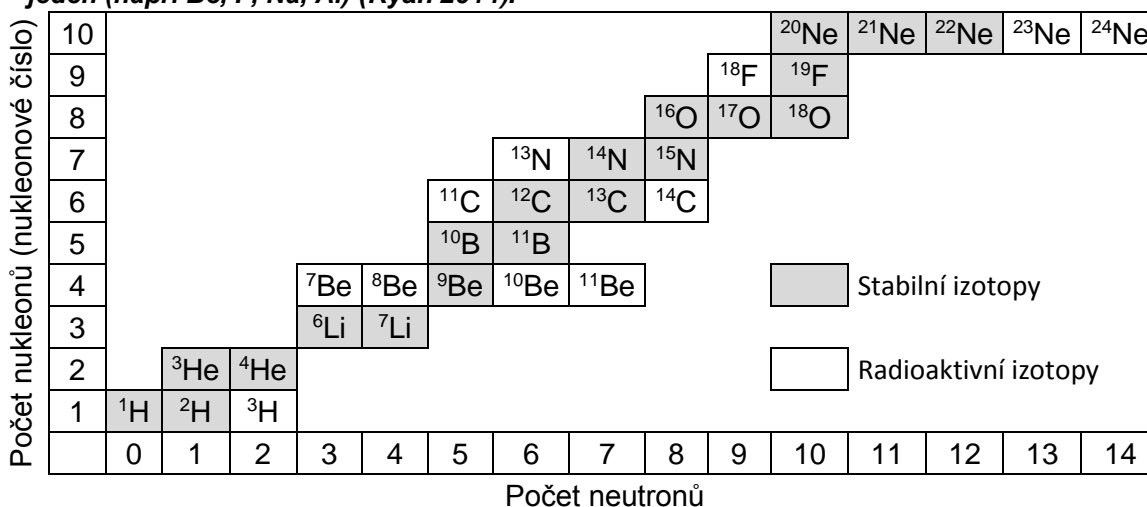
Obr. 3: Schéma izotopů uhlíku: ^{12}C má 6 elektronů, protonů i neutronů, ^{13}C má také 6 elektronů a protonů, avšak má o jeden neutron více, ^{14}C má dokonce dva neutrony navíc (Bentley 2014).

Jádra dílčích izotopů se obvykle odlišují svou stabilitou. Některá jádra atomů přetrvávají neměnná po libovolně dlouhou dobu nehledě na to, jakými změnami atom prochází. Taková jádra se označují jako stabilní (Rosina et al. 2013).

Jádra atomů vyznačující se přebytkem energie či nestabilní kombinací počtu protonů a neutronů podléhají v čase samovolné přeměně na jádra jiná – stabilní, či s jinou nestabilní kombinací protonů a neutronů. Taková jádra se označují jako radioaktivní (radionuklidy). Zmíněná radioaktivní přeměna probíhá s neměnnou statistickou pravděpodobností, tzv. poločasem přeměny, jejímž cílem je snížení energie a následný zisk stability (MZČR ©2017).

Celkem je známo 118 prvků, přirozeně se však vyskytuje jen 94, další byly uměle vyrobeny. Doposud je známo až 3000 izotopů, z nichž 266 je stabilních (příklady v Tab. 1). Nejvíce stabilních izotopů jednoho prvku (10) má cín (Sn). Majorita prvků má několik přírodně se vyskytujících izotopů a mnoho dalších, uměle vyrobených. V zásadě platí, že prvky s nižším nukleonovým číslem mívají menší počet stabilních izotopů (Chrastný et Šillerová 2016, Kubinyi et al. 2018).

Tab. 1: Příklady izotopů – prvky s nízkým nukleonovým číslem. Většina prvků má dva a více stabilních izotopů (např. síra má čtyři: ^{32}S ^{33}S ^{34}S ^{36}S), některé mají však pouze jeden (např. Be, F, Na, Al) (Ryan 2014).



Veškeré izotopy daného prvku mají shodné chemické vlastnosti (tzn. podléhají stejným chemickým reakcím), mají ovšem odlišné fyzikální vlastnosti (např. teplotu varu, hmotnost atomu aj.) a odlišné jaderné vlastnosti (Streblová 2013).

Tab. 2: Charakteristické fyzikální vlastnosti vody rozdílného izotopového složení; nejčastěji vyskytující se formou na Zemi je $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$; $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ je též známá jako „těžká voda“ (D_2O) (Unkovich 2001).

Vlastnost	$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	$^2\text{H}_2^{16}\text{O}$	$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$
Hustota při 20 °C (g/cm ³)	0,997	1,105	1,111
Teplota, při které má voda nejvyšší hustotu (°C)	3,98	11,24	4,30
Bod tání (°C)	0,00	3,81	0,28
Bod varu (°C)	100,00	101,42	100,14

3.3 Izotopová frakcionace

Ačkoliv jsou chemické vlastnosti izotopů stejné, rozdílné fyzikální vlastnosti způsobují nepatrné změny v přirozené skladbě izotopů. Výsledkem je tzv. frakcionace, neboli izotopová rozdílnost mezi vstupy (reaktanty) a výstupy (produkty) chemické reakce. V reakci je preferován jeden z izotopů, a proto má produkt odlišné izotopové složení než reaktant (Šantrůček et Šantrůčková 2018).

Frakcionaci lze pozorovat například při vypařování vody. Jak již bylo zmíněno dříve, voda může mít různé izotopové složení (viz Tab. 2) odlišných fyzikálních vlastností. Molekula $^1\text{H}_2\text{O}$ (o molární hmotnosti 18,01528 g/mol) je lehčí než molekula $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ ($M(^1\text{H}_2^{18}\text{O}) = 19,0214$ g/mol). Pro molekulu $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ je tedy obtížnější získat energii potřebnou k evaporaci (vypaření). Následkem toho je vodní pára obohacena o lehčí

izotopy, zatímco těžší izotopy jsou zanechány ve vodě. Tato skutečnost se v současnosti využívá při studiu vývoje podnebí na Zemi (Mazor 2004).

V přírodních procesech se uplatňují dva typy izotopového efektu frakcionace – kinetický a rovnovážný (též termodynamický).

3.3.1 Kinetický izotopický efekt

Kinetický efekt frakcionace nastává při nevratných nebo jednosměrných reakcích, kde k zpětné reakci z nějakého důvodu nemůže dojít. Příkladem může být již zmíněná evaporace vody v otevřeném systému, kde se vodní pára vzdaluje od zbytku vodního rezervoáru. Při kinetických reakcích je důležitá jak pevnost vazby, tak rychlost jednotlivých izotopů. Reakce založené na kinetické izotopové frakcionaci jsou obvykle spojovány s procesy jako je evaporace, difúze a disociace (rozklad molekul na ionty). Kinetické efekty mívají na frakcionaci výraznější vliv než rovnovážné a jejich výsledkem je hromadění lehčích izotopů v produktu (lehčí izotopy se pohybují rychleji) (Michener et Latha 2007).

3.3.2 Rovnovážný izotopický efekt

Reakce založené na rovnovážné frakcionaci jsou takové, ve kterých se rozdělení izotopů liší mezi chemickými látkami (mezi reaktantem a produktem) nebo fázemi jedné látky (např. pára a kapalina) pokud je reakce v rovnováze. V takových reakcích reaktanty a produkty setrvávají v uzavřeném systému a může dojít k zpětné reakci, aniž by došlo k narušení chemické rovnováhy. Příkladem může být reakce mezi oxidem uhličitým a vodou v uzavřené nádobě: $C^{16}O_2 + H_2^{18}O \leftrightarrow C^{18}O^{16}O + H_2^{16}O$. Zde jsou vstupy a výstupy totožné, ale konečná hmotnost se od počáteční liší. V rovnovážných reakcích platí pravidlo, že těžší izotop má tendenci hromadit se tam, kde jsou vazby nejsilnější. To znamená, že se hromadí v hustší fázi látky, ve sloučenině s největší molekulovou hmotností či ve fázi s nejvyšším oxidačním stupněm (Michener et Latha 2007).

3.4 Izotopová abundance

Četnost zastoupení izotopu (abundance) vychází z poměru počtu atomů izotopu vůči celkovému počtu atomů všech izotopů daného prvku. Vzorec pro výpočet je uveden na obrázku 4. Například vodík má v přírodě 3 izotopy. Protium (1H) se přirozeně vyskytuje v 99,985%. Početnost deuteria (2H) je pouze 0,015% z celkového množství všech vodíkových atomů. Poslední vodíkový izotop – radioaktivní tritium (3H), se přirozeně vyskytuje jen ve stopovém množství (Kotz 2015).

$$\text{četnost výskytu (\%)} = \frac{\text{celkový počet atomů izotopu}}{\text{celkový počet atomů všech izotopů daného prvku}} * 100$$

Obr. 4: Vzorec pro výpočet procentuálního zastoupení izotopů (Kotz 2015).

3.5 Hodnota delta

Hodnota delta (δ) vyjadřuje poměrné izotopové složení, představuje tedy relativní odchylku izotopového složení vzorku vzhledem k výchozím hodnotám standardu, což je referenční materiál pro měření přirozených změn obsahu izotopu. Počítá se jako poměr mezi izotopy ve vzorku a standardizovaným vzorkem (Obr. 5). Výsledná hodnota je udávána v promile (‰, tisícina celku). Níže (Obr. 6) je uveden příklad takového výpočtu (Tarlow et Stutz 2013).

$$\delta[\text{‰}] = \frac{(R_{\text{VZ}} - R_{\text{S}})}{R_{\text{S}}} * 1000 = \left(\frac{R_{\text{VZ}}}{R_{\text{S}}} - 1 \right) * 1000$$

Obr. 5: Vzorec pro výpočet poměrného izotopového složení; R_{VZ} a R_{S} reprezentují izotopové poměry vzorku a standardu (Tarlow et Stutz 2013).

Izotopový poměr (R) definuje poměr menšinového (obvykle těžšího) izotopu ku většinovému (obvykle lehčímu) izotopu.

$$R = \frac{\text{početnost menšinového izotopu}}{\text{početnost většinového izotopu}}$$

Výsledná hodnota delta udává, jak se poměr zkoumané látky liší od mezinárodně uznaného standardu (Šantrůček et Šantrůčková 2014):

- $\delta > 0$ znamená, že ve vzorku je více těžšího (menšinového) izotopu a tudíž je o něj ve srovnání se standardem obohacen
- $\delta < 0$ znamená, že ve vzorku je méně těžšího (menšinového) izotopu a tudíž je o něj ve srovnání se standardem ochuzen
- $\delta = 0$ znamená, že ve vzorku je stejné množství menšinového izotopu jako ve standardu

$$\delta = \frac{(R_{\text{VZ}} - R_{\text{S}})}{R_{\text{S}}} * 1000 = \frac{(0,0019750 - 0,0020052)}{0,0020052} * 1000 = - 15,1 \text{ ‰}$$

Obr. 6: Příklad výpočtu hodnoty delta: vzorek dešťové vody získaný v americkém městě Boston měl izotopový poměr (R_{VZ}) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ roven 0,0019750. Ten byl porovnán s izotopovým poměrem standardu v-SMOW (R_{S}) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, který je roven 0,0020052. Hodnota delta zde má zápornou hodnotu, což znamená, že vzorek byl izotopově chudší než standard (Eby 2004).

3.5.1 Standardy pro výskyt stabilních izotopů

V současné době jsou mezinárodně uznávané 4 standardní referenční materiály pro pět základních prvků využívaných ve výzkumech (Tab. 3). Obvykle se jedná o přírodní látky, které jsou izotopově stejnorodé a nepodléhají chemickým změnám. V současné době jsou už některé z nich vyčerpány. Namísto nich byly ve spolupráci s Mezinárodní agenturou pro atomovou energii ve Vídni připraveny nové standardy se stejným izotopovým složením jako původní standardy. Podle počátečního písmene „Vienna“ mají nové standardy předřazený v názvu písmeno „V“ (Šantrůček et Šantrůčková 2014).

Tab. 3: Izotopové poměry R mezinárodních standardů stabilních izotopů (SMOW a PDB již byly vyčerpány a nahrazeny v-SMOW a v-PDB se srovnatelnými hodnotami) (Hester et Harrison 2008).

Standard (zkratka)	Izotopy	Izotopový poměr (R)
Standard Mean Ocean Water (SMOW)	$\frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}}$	0,0001558
	$\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}$	0,0020052
PeeDee Belemnite (PDB)	$\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}}$	0,0112387
Vzduch (resp. N ₂)	$\frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}}$	0,0036765
Canyon Diablo Troilite (CDT)	$\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}}$	0,0450045

Nicméně vědci v laboratořích běžně vytvářejí sekundární referenční materiály pro každodenní použití, které jsou srovnatelné se standardy Mezinárodní agentury pro atomovou energii. Producentů referenčních materiálů existuje více, nejčastěji se však využívají srovnatelné referenční materiály NIST (National Institute of Standards and Technology z USA) a IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements z Belgie). Většina studií tak používá stejný referenční materiál pro jeden izotopový systém, a proto jsou hodnoty delta porovnatelné mezi laboratořemi (Chrastný et Šillerová 2016).

3.6 Využití stabilních izotopů

Analýza stabilních izotopů se prokázala jako nesmírně účinný a cenný nástroj pro indikaci zdrojů, sledování a zaznamenávání různých změn v oblastech pozemských, vodních, mořských a atmosférických systémů. Své využití uplatňuje v oborech

chemie, geochemie, nověji též v oblastech biogeochemie a ekologie. V posledních 25 letech vystalo velké množství nových myšlenek a s využitím informací stabilních izotopů byla široká škála otázek zodpovězena. Příklady prvků významných v environmentálních studiích jsou znázorněny v Tab. 4 (Dawson et Siegwolf 2011).

Tab. 4: Prvky s izotopy, které lze využít v environmentálních studiích (Baskaran 2011).

H 1																	He 2	
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
Cs 55	Ba 56			Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Th 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88																	

Rh ← prvek
45 ← protonové číslo

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96							

prvky, které nemají více než 1 stabilní izotop

prvky s více stabilními izotopy

prvky s více stabilními izotopy obzvláště významné pro studium

3.7 Sorpce

Sorpce je společně označení pro adsorpci a absorpci. Jedná se o vratný proces, jejím opakem je desorpce. Adsorpce je exotermní (vydávající teplo) proces hromadění jedné nebo více složek plynné či kapalně fáze (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu). Může být fyzikální nebo chemická - tzv. chemisorpce, která bývá silnější než fyzikální. Absorpce je endotermní (spotřebovávající teplo) děj, při kterém molekuly jedné fáze pronikají dovnitř druhé látky. V environmentálních vědách se sorpce využívá například k odstranění znečišťujících látek z kontaminovaného půdního profilu (tzv. remediaci půd). Nejběžnějšími sorpčními materiály pro takové účely jsou hydroxidy železa a jílovité a uhličitánové minerály (Speight 2018).

Izotopová frakcionace během sorpce závisí na vlastnostech povrchu minerálu a na složení roztoku. Během fyzikální sorpce, kdy zkoumaný prvek není navázán přímo ke struktuře sorbentu, by měla být izotopová frakcionace malá, zatímco během chemické

sorpce, při níž je daný prvek začleněn do struktury silnějšími vazbami, je izotopová frakcionace větší (Hoefs 2018).

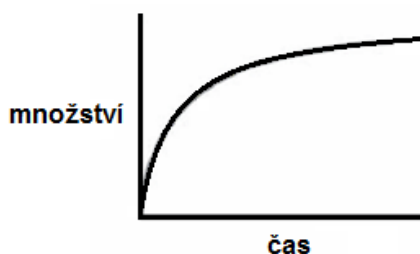
S ohledem na širokou škálu možných sorbentů (oxidy, hydroxidy, fylosilikáty, biologické povrchy) je znalost izotopové frakcionace při sorpci na pevné/kapalné povrchy stěžejní pro porozumění izotopové geochemie kovů. Většina studií demonstruje malou míru (menší než 1‰) izotopové frakcionace. Obecně vykazují prvky, které jsou v roztoku přítomné jako kationty (např. železo, měď, zinek), obohacení těžšího izotopu na povrchu pevných látek. Mechanismus zodpovědný za výskyt a míru izotopové frakcionace kovů mezi pevnou a kapalnou fází není dostatečně prozkoumán (Hoefs 2018).

3.7.1 Sorpční experimenty

Sorpční experimenty mají za cíl určit adsorbované množství dané chemické látky. Při jejich provádění se obvykle mění určité parametry průběhu reakce. Tři nejčastější proměnné jsou:

- koncentrace roztoku zkoumané chemické látky
- reakční čas (Obr. 7)
- pH roztoku

Dalšími proměnnými mohou být: poměr roztoku ku pevné fázi, teplota a iontová síla. Ve správně sestaveném pokusu je pouze jedna proměnná, což může být mnohdy složité, protože dosažení rovnováhy může být pomalé, pH může kolísat a mohou se objevit druhotné reakce. Základní postup sorpčních experimentů v environmentálních studiích je smíchání půdy nebo minerálu se zkoumanou chemickou látkou. Dále se vždy po určitém čase oddělí část roztoku. Nakonec se spočítá koncentrace zkoumané chemické látky, která zůstala v roztoku (Strawn et al. 2015).



Obr. 7: Graf znázorňující množství sorbované látky v závislosti na čase (za povšimnutí stojí vysoká počáteční rychlost reakce) (Strawn et al. 2015; upraveno).

3.8 Kadmium

3.8.1 Základní charakteristika, historie

Kadmium je přechodný kov namodrale stříbřité barvy, je velmi měkký (lze jej přefříznout nožem) a na vzduchu ztrácí lesk. Má protonové číslo 48, jeho relativní atomová hmotnost je 112,411. V periodické tabulce prvků je umístěno v 5. periodě 12. skupiny. Do této skupiny patří i zinek a rtuť, protože mají podobné uspořádání valenčních elektronů. Zatímco vnitřní elektronová struktura kadmia a zinku je podobná, u rtuti se liší, a tím se liší i její chemické vlastnosti. Nicméně kadmium a zinek se svými chemickými vlastnostmi podobají, proto se kadmium v přírodě vyskytuje s minerály zinku. Přirozeně se kadmium vyskytuje téměř vždy v oxidačním stavu Cd^{2+} (O'Neill 1998).

Poprvé ho v roce 1817 objevil německý chemik Friedrich Stromeyer při zkoumání nečistot ve vzorku zinkové rudy smithsonitu (ZnCO_3), která se dříve využívala na výrobu oxidu zinečnatého (ZnO). Odtud je také odvozen název prvku, v minulosti se minerál smithsonit označoval jako kalamín, jehož latinský název je „Cadmia“ (Emsley 2011).

3.8.2 Minerály

Kadmium je v přírodě velmi vzácné a vyskytuje se v malém množství. Nejvyšší obsah kadmia se nachází v jeho minerálech (Mislin et Ravera 1986):

- monteponit (CdO): 87,5 %
- greenockit (CdS): 77,8 %
- hawleyit (CdS): 77,8 %
- otavit (CdCO_3): 65,18 %

Ložiska čistého kadmia i jeho rud jsou však vzácná a získávání pouze kadmia by bylo neekonomické. Většina kadmia se tak získává jako vedlejší produkt při čištění (rafinaci) zinku. Nejvíce kadmia se nachází ve sfaleritu (ZnS), kde se vyskytuje v rozmezí 0,0001 až 2 %. Nejčastěji se tak kadmium získává z rud zinku, v určitém množství se nalézá i v rudách olova, rtuti a mědi. Největším producentem kadmia na světě je Čína. Dalšími významnými producenty jsou Jižní Korea, Japonsko, Kanada, Kazachstán a Rusko (Emsley 2011, U.S. Geological Survey ©2018).

3.8.3 Izotopy

Kadmium má 39 známých izotopů s nukleonovými čísly od 95 do 133, z nichž většina byla připravena uměle. V přírodě se kadmium vyskytuje ve směsi 8 izotopů s nukleonovými čísly 106–116 (Tab. 5), nejhojnější jsou izotopy ^{114}Cd a ^{112}Cd , které tvoří až polovinu veškerých izotopů kadmia (Emsley 2011).

Tab. 5: Izotopy kadmia vyskytující se v přírodě, jejich početnost a stabilita; u izotopů označených hvězdičkou (*) je předpoklad radioaktivní přeměny, která však kvůli dlouhému poločasu přeměny nebyla pozorována (American Elements ©2018).

Izotop	Početnost (%)	Typ
^{106}Cd	1,25	Stabilní*
^{108}Cd	0,89	Stabilní*
^{110}Cd	12,49	Stabilní
^{111}Cd	12,8	Stabilní
^{112}Cd	24,13	Stabilní
^{113}Cd	12,22	Radioaktivní
^{114}Cd	28,73	Stabilní*
^{116}Cd	7,49	Radioaktivní

Frakcionaci kadmia (změnu izotopového poměru mezi zdrojem a produktem) způsobují zejména procesy evaporace, kondenzace a biologického upotřebování. Procesy, které zahrnují vypařování a kondenzaci, jsou z velké části odpovědné za izotopové frakcionace až do 1 ‰ (pro $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$), které jsou využívány pro studium emisí kadmia (např. z rudných rafinérií). Měření izotopů kadmia je tak slibným prostředkem pro sledování antropogenních zdrojů tohoto vysoce toxického kovu v životním prostředí (Baskaran 2011).

Ještě význačnější frakcionace izotopů kadmia byly zjištěny v oceánech (až 4 ‰ pro $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$). Jsou způsobeny biologickým příjmem a využitím kadmia rozpuštěného v mořské vodě. Frakcionace kadmia v moři je proto také předmětem zájmu, jelikož může být využita ke studiu cyklu mikroživin v oceánech a jeho dopadu na produktivitu oceánů. Kromě toho nás může informovat o minulých změnách využití mořských živin a o tom, jak jsou tyto změny spojeny s globálním klimatem (Baskaran 2011).

3.8.4 Účinky na organismy

Kadmium nemá pro člověka ani živočichy žádnou biologickou funkci. Naopak je pro člověka dokonce toxickým stopovým prvkem. Lidské tělo má přirozenou obranu proti kadmiumu ve formě proteinu zvaného metallothionein, který se nachází v ledvinách a účinně váže kadmium. Většina požitého kadmia je tak zachycena v ledvinách a vyloučena. Malá část požitého kadmia je však v těle uložena a se zvyšujícím věkem

se hromadí (akumuluje) v organismu, hlavně v játrech a ledvinách, jež poškozuje (Spiro et Stigliana 1980).

Dále způsobuje odvápnění kostí, poruchy kostní dřeně a chudokrevnost, poškozuje nervový i endokrinní systém, byla prokázána jeho teratogenita (negativní vliv na vývoj plodu) a karcinogenita. Navíc byla zjištěna jeho spojitost se zvýšeným rizikem srdečně cévních onemocnění. Biologický poločas neboli doba, za kterou se množství kadmia v organismu sníží o polovinu (vyloučením či přeměnou), je extrémně dlouhá – mezi 10 a 30 lety (Fry 2015).

V rostlinách se mohou některé z kovů hromadit a přímou či nepřímou cestou se mohou dostat do potravního řetězce, čímž způsobují druhotné následky. Obzvláště přemíra kadmia, mědi a zinku – kovů nejčastěji nalézáných ve znečištěných půdách, je známa jako stresový faktor u všech druhů rostlin. Nicméně ačkoliv měď a zinek jsou běžně přítomny v různých půdách a jako součást mnoha buněčných makromolekul, kadmium není prvkem potřebným pro rostlinný metabolismus (Anjum et al. 2012).

3.8.5 Použití, zdroj znečištění

Kadmium se používá v galvanickém pokovování, které vytváří lesklou povrchovou úpravu oceli odolnou vůči korozi. Dále se využívá při výrobě pájek, šperků, slitin, nikl-kadmiových akumulátorů, solárních panelů a televizních obrazovek. Sloučeniny kadmia s chalkogeny, např. se sírou či selenem, se využívají jako oranžový a žlutý malířský pigment. Kadmium lze potenciálně využít i v jaderném průmyslu, má totiž schopnost absorbovat neutrony (Sadgrove 2013, Sigel et al. 2013).

Hlavním zdrojem znečištění životního prostředí jsou odpadní látky energetického a ocelářského průmyslu vypouštěné do okolního prostředí, naftové motory, odpadní vody a fosforečná hnojiva, kterých je součástí. Kadmium nelze zcela vyřadit ani z potravy – některé rostliny mají vysokou schopnost absorbovat kadmium (např. rýže, špenát, listový salát, houby, tabák) (Emsley 2011).

3.9 Zinek

3.9.1 Základní charakteristika, historie

Zinek je měkký lesklý kujný kov namodrale bílé barvy, který však na vzduchu ztrácí svůj lesk. Má protonové číslo 30 a jeho relativní atomová hmotnost je 65,38. V periodické tabulce prvků je umístěn ve 4. periodě 12. skupiny. Přirozeně se vyskytuje v oxidačním stavu Zn^{2+} (Robson 1994).

Je jedním z mála kovů, které byly ve slitinách používány člověkem dávno předtím, než byly identifikovány jako samostatné kovy. Nejstarší slitiny pravděpodobně vyplynuly z náhodného tavení měděných rud bohatých na zinek již v době bronzové. Objev zinku jako prvku je připisován německému chemikovi Andreasi Sigismundovi Margrafovi, který byl v roce 1746 jako první schopen popsat separaci čistého zinku (Helicon Publishing ©2006).

3.9.2 Minerály, použití

Rudy zinku jsou v přírodě poměrně rozšířené a hojně se vyskytují po celém světě. Často jsou přidruženy u rud mědi, olova a zlata, a proto bývají těženy zároveň. Nejdůležitějším minerálem zinku je sfalerit (ZnS / FeS), který spolu se smithsonitem ($ZnCO_3$), willemitem (Zn_2SiO_4) a hemimorfitem ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) tvoří většinu světových zásob zinku. Asi třetina zinku se každoročně recykluje, zbytek je nově vytěžen. V roce 2017 se ve světě vytěžilo celkem 13,2 milionu tun zinku, což bylo o 5 % víc oproti roku 2016. Největšími producenty jsou Čína, Peru, Indie, Austrálie a USA (IBP INC. ©2016, U.S. Geological Survey ©2018).

Po železe, hliníku a mědi se jedná o 4. nepoužívanější kov. Primárně (až ze 40 %) se využívá ke galvanickému pokovování a pozinkování železa a oceli jako ochrana před korozí. Dále se používá k výrobě slitin (např. mosazi – zinek + měď), zemědělských hnojiv a pesticidů, střešních materiálů, televizních obrazovek, barev a barviv. Řada sloučenin se uplatňuje i v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu (Baskaran 2011).

3.9.3 Izotopy

Zinek má 32 známých izotopů s nukleonovými čísly od 54 do 85. V přírodě se zinek vyskytuje ve směsi 5 stabilních izotopů s nukleonovými čísly 64–70 (Tab. 6), nejhojnějším je izotop ^{64}Zn , který tvoří necelou polovinu všech izotopů zinku (Emsley 2011).

Tab. 6: Izotopy zinku vyskytující se v přírodě, jejich početnost a stabilita; u izotopů označených hvězdičkou (*) je předpoklad radioaktivní přeměny, která však kvůli dlouhému poločasu přeměny nebyla pozorována (American Elements ©2018).

Izotop	Početnost %	Typ
^{64}Zn	48,63	Stabilní*
^{66}Zn	27,9	Stabilní
^{67}Zn	4,1	Stabilní
^{68}Zn	18,75	Stabilní
^{70}Zn	0,62	Stabilní*

Frakcionaci zinku (změnu izotopového poměru mezi zdrojem a produktem) způsobují zejména procesy sorpce, evaporace a kondenzace, ve kterých je plynná fáze vzhledem ke kapalné fázi ochuzena o těžší izotopy (Hoefs 2018).

V přírodních materiálech bývá měřena izotopová frakcionace $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ kolem 2 ‰. Využití izotopů zinku v environmentálních studiích je různorodé. Ve srovnání s chromem (2671 °C) či mědí (2567 °C) má zinek relativně nízkou teplotu varu (907 °C). Zinek se tedy může během tavení rud odpařit, což upřednostňuje únik lehčích izotopů a zadržení těžších izotopů ve zbytku strusky. Takto lze v některých případech identifikovat původce emisí kontaminované půdy (Baskaran 2011).

V dalších studiích bylo zkoumáno například izotopové složení vzorků z okolí indonéského vulkánu Merapi, vliv potravy na izotopovém rozložení zinku v kostech býložravců či rozdílnost v dostupnosti živin v oceánské vodě v průběhu času (Hoefs 2018).

3.9.4 Účinky na organismy

Zinek je esenciálním stopovým prvkem pro člověka, živočichy, rostliny i mikroby. To znamená, že se v organismech vyskytuje ve velmi malém množství a je pro jeho správné fungování nezbytný. U rostlin se předpokládá, že je zinek chrání před účinky sucha a chorobami. V lidském těle se jeho celkové množství pohybuje kolem 2–3 g, přičemž nejvíce je koncentrován v očích, svalech, játrech a ledvinách. Případný přebytečný zinek může být uchováván v kostech a ve slezině, ze kterých se však i v případě nedostatku uvolňuje jen stěží (Emsley 2011).

Je součástí přes 300 enzymů, které se účastní energetického metabolismu, syntézy bílkovin a nukleových kyselin a dalších biochemických reakcí. Dále bylo prokázáno, že zinek působí preventivně jako ochrana před infekcemi. Je běžně přijímán potravou a jeho nedostatek má mimo jiné za následek poruchy chuťového a čichového vnímání, vypadávání vlasů, zhoršené hojení ran, kožní změny, psychické poruchy a obecně vede ke snížené odolnosti proti infekčním nemocem, poruchám metabolismu a rozvoji různých onemocnění (Ferenčík 2005).

Doporučená denní dávka zinku je 7 mg pro ženy a 10 mg pro muže, a ačkoliv je tento prvek relativně netoxický, nedoporučuje se tuto dávku dlouhodobě překračovat. Chronicky zvýšený přívod zinku v dávkách značně přesahující denní potřebu (více než 70–100 mg/den) může mít tlumivé účinky na imunitní systém a porušovat metabolismus železa a mědi. Vysoký obsah zinku obsahují potraviny živočišného původu, např. ryby, hovězí maso a mléko (Kasper 2015).

3.10 Izotopová analýza

Podle fyzikálních principů, na kterých je analýza založena, se rozlišují metody:

- specifické – např. plynová chromatografie, jaderné metody
- nespecifické – např. refraktometrie, elektrochemie, hustotové metody
- hmotnostní spektrometrie

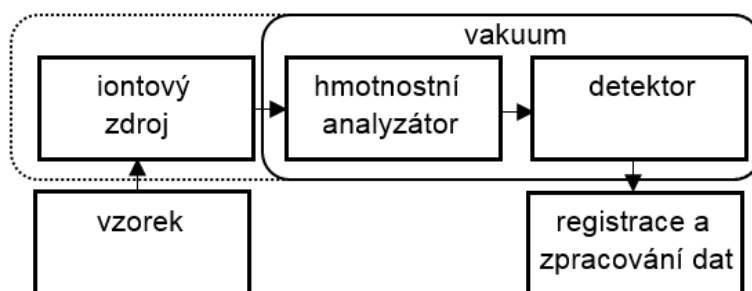
V environmentálních vědách se hmotnost atomu či určení izotopového složení vzorku nejčastěji stanovuje experimentálně pomocí hmotnostní spektrometrie (Šantrůček et Šantrůčková 2014).

3.11 Hmotnostní spektrometrie

3.11.1 Princip

Metody izotopové poměrové hmotnostní spektrometrie (zkratka IRMS z anglického *Isotope Ratio Mass Spectrometry*) se vyznačují svou přesností a citlivostí, jelikož mají za úkol zjistit rozdíly v hmotnostech molekul, které se často liší pouze o jeden neutron. Přístroj pro měření relativního zastoupení izotopů pomocí této metody se nazývá hmotnostní spektrometr. Obecný princip hmotnostního spektrometru spočívá v tom, že ionty vstupující stejnou rychlostí do elektromagnetického pole změni svou dráhu v závislosti na hmotnosti (Šantrůček et Šantrůčková 2014).

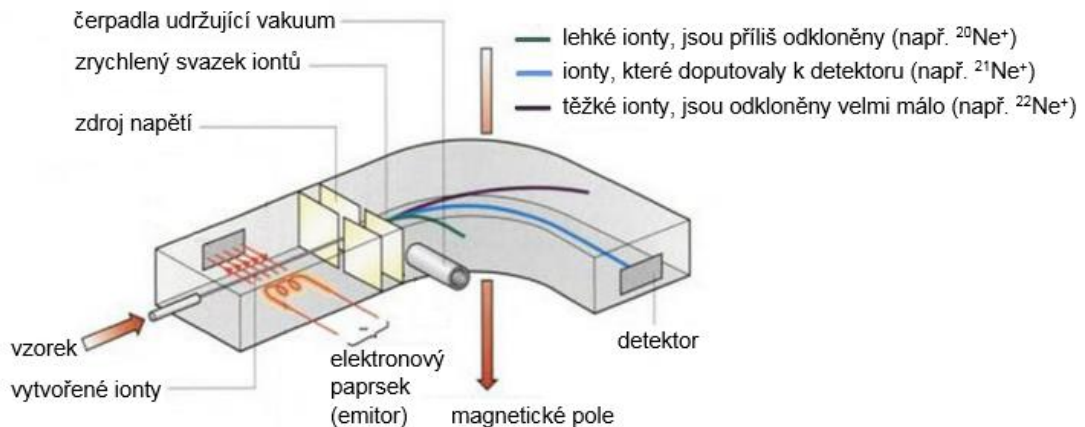
Takový přístroj se vždy skládá ze tří hlavních funkčních součástí (Obr. 8). Jedná se o zdroj iontů, ve kterém jsou molekuly plynu převedeny na ionty (elektricky nabitě částice). Dále jde o hmotnostní analyzátor, jenž člení ionty podle hmotnosti za pomoci elektromagnetických polí. Poslední součástí je detektor, který měří hodnotu množství, a tím poskytuje data pro výpočet každého iontu v reálném čase. Celé zařízení je doplněno vakuovým systémem, počítačově ovládaným elektronickým řídicím systémem a zařízeními pro přípravu a dávkování vzorků (Rosina et al. 2013, Šantrůček et Šantrůčková 2014).



Obr. 8: Schematické znázornění hlavních částí hmotnostního spektrometru (Vanhaecke et Degryse 2012; upraveno).

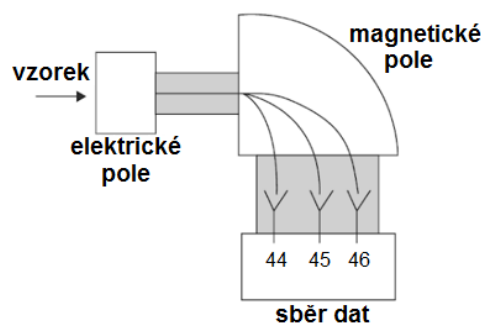
3.11.2 Postup IRMS

Veškeré vzorky určené k analýze musí být v plynném skupenství. Nejprve je tedy zapotřebí převést pevné a kapalné vzorky do plynné formy. K tomu dochází působením vysokých teplot, případně chemickým rozkladem. Dále je vzorek ionizován. Způsobů ionizace je více, jedním z nich je technika ionizace za atmosférického tlaku, nejčastěji se však využívá dopad elektronového paprsku (Beneš et al. 2015, Šantrůček et Šantrůčková 2014).



Obr. 9: Uspořádání hmotnostního spektrometru (Lister et Renshaw 2004; upraveno).

Vytvořené ionty jsou následně urychleny vysokým napětím tak, aby všechny dosahovaly stejné kinetické energie, a soustředěny výstupní štěrbinou do úzkého svazku. Zrychlený tok iontů následně vstupuje do elektromagnetického pole, ve kterém dochází k zakřivení drah iontů podle měrného náboje – poměru hmotnosti iontu a náboje iontu. Tím se třídí ionty různých hmotností a nábojů, dopady iontů zaznamenává detektor. Rozsah vychýlení závisí na hmotnosti částic. Lehčí ionty se odkloní více, a naopak těžší ionty jsou odkloněny méně (Obr. 9). Jako detektor bývá použita soustava elektrostatických Faradayových kolektorů. Detekční systém ze tří kolektorů je vyobrazen na obrázku 10 (Beneš et al. 2015, Šantrůček et Šantrůčková 2014).



Obr. 10: Schéma IRMS spektrometru se třemi kolektory. Sestava více kolektorů souběžně detekuje jednotlivé izotopické formy prvku vyskytující se ve vzorku (Chhabil 2006; upraveno).

Celá činnost hmotnostního spektrometru je řízena počítačem. Výstupem analýzy může být hmotnostní spektrum v závislosti na měrném náboji nebo chromatogram, podle kterého se určuje kvantitativní zastoupení analyzovaných izotopů (Šantrůček et Šantrůčková 2014).

3.11.3 Typy

Existuje více možností vnitřního uspořádání přístrojů hmotnostní spektrometrie pro dosažení nejvyšší přesnosti a nejlepších výsledků. Jednotlivé kombinace typu zdroje iontů, analyzátoru a detektoru nesou svá označení. Pro izotopovou geochemii se nejčastěji využívají následující metody hmotnostní spektrometrie (Baskaran 2011):

- Inductively-Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (ICP-MS)
- Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)
- Accelerator Mass Spectrometry (AMS) – umožňuje přesné změření kosmogenních nuklidů (např. ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{129}I), které se vyskytují v nízkých, běžnými metodami MS obtížně měřitelných, koncentracích
- Gas Source Mass Spectrometry – používá se pro těkavé prvky (H, O, S) a vzácné plyny (např. He, Ne, Ar)

3.11.4 Inductively-Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (ICP-MS)

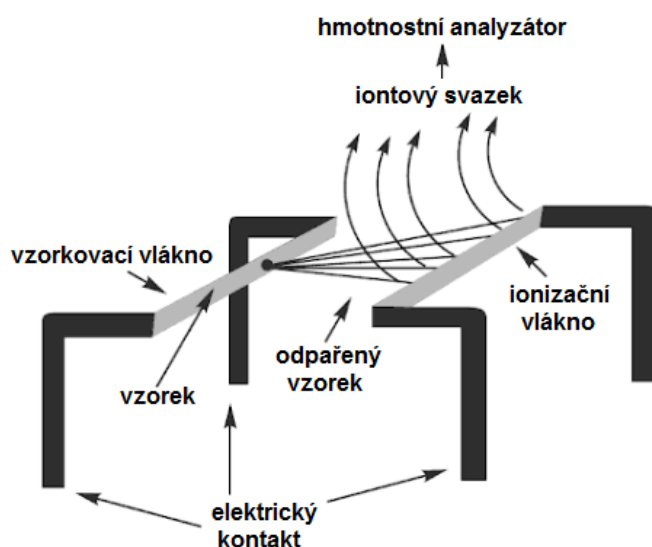
V metodě ICP-MS, česky zvané *hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*, je zdrojem iontů indukčně vázané argonové plazma, což je vysoce ionizovaný inertní plyn. Roztok vzorku je nejprve v rozprašovači zmlžen a ve formě aerosolu ionizován za velmi vysoké teploty (až 7700 °C) v argonovém plazmatu, které vzniká v důsledku velkého střídavého proudu z vysokofrekvenčního generátoru (Aelion et al. 2010).

Následně jsou ionty vedeny formou iontového svazku zrychleného elektrickým polem přes sérii kuželů a čoček (tzv. iontová optika) do hmotnostního analyzátoru, kde je proud iontů převeden na elektrické signály. Zde je během měření specificky měněna intenzita elektrického pole. Tím jsou rozeznávány jednotlivé ionty na základě atomové hmotnosti. Ionť určité hmotnosti se dostane k detektoru pouze pokud splňuje tzv. rezonanční podmínky při daném elektrickém poli (MZČR ©2017).

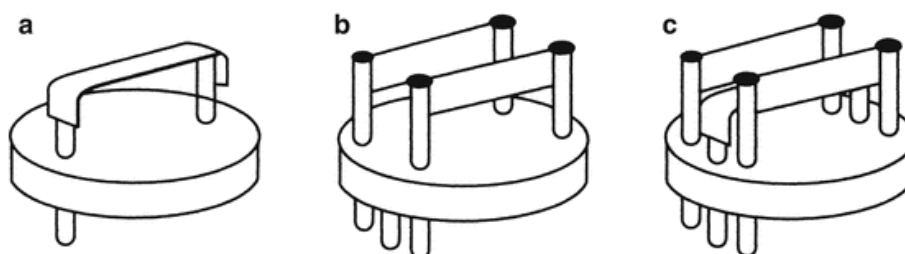
Detektor v přístroji ICP-MS může být vybaven jedním anebo více kolektory k usnadnění současné detekce všech izotopů daného prvku ve vzorku. Taková metoda se nazývá MC-ICP-MS, neboli Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (česky *multikolektorová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*) (GBCC @2007).

3.11.5 Thermal-Ionization Mass-Spectrometry (TIMS)

V metodě TIMS, česky zvané *hmotnostní spektrometrie s termální ionizací*, se iontový zdroj obvykle sestává ze dvou vláken z velmi čistého žáruvzdorného kovu (wolframu, platiny, tantalu či rhenia). Nejprve se roztok vzorku nanese na vzorkovací vlákno. To se zahřeje a dojde k odpaření, přičemž proces probíhá ve vakuu. Odpařený vzorek se poté usadí na druhém vlákně, kde dojde ke ztrátě elektronu (ionizaci). Schéma iontového zdroje se dvěma vlákny je vyobrazeno na obrázku 11. V praxi může být použito též jednoho či tří vláken (Obr. 12). Při použití jednoho vlákna v iontovém zdroji dochází k přeměně vzorku do plynného skupenství i k ionizaci na jednom vlákně. V sestavě tří vláken jsou dvě vzorkovací vlákna, která mohou sloužit k srovnávací analýze dvou odlišných vzorků (například standardizovaného vzorku). Použití více vláken zefektivňuje ionizaci – zahřátí vzorkovacího vlákna na nižší teplotu a následná ionizace při vyšší teplotě vytvoří silný svazek iontů. Používaná teplota se pohybuje v rozmezí 400–2300 °C (Gross 2017, Chhabil 2006).



Obr. 11: Sestava dvou vláken v iontovém zdroji metody TIMS (Chhabil 2006; upraveno).



Obr. 12: Zleva sestava jednoho vlákna (a), dvou vláken (b) a tří vláken (c) (Gross 2017).

Vytvořené ionty jsou následně soustředěny do iontového svazku, zrychleny a analyzovány v hmotnostním analyzátoru podobně jako bylo popsáno v kapitole 3.11.2 *Postup IRMS* (Aelion et al. 2010).

3.11.6 Porovnání TIMS a ICP-MS

Obecně jsou přístroje TIMS citlivější než přístroje ICP-MS a také jsou schopny detekovat i velmi nízké koncentrace izotopu ve vzorku. Díky své přesnosti je TIMS důležitou referenční metodou pro kalibraci dalších technik IRMS a také k certifikaci referenčních materiálů (GBCC @2007, Gross 2017).

Významným faktorem je i rychlost uskutečněné analýzy. Přístroj ICP-MS bývá vybaven automatickým dávkovačem vzorků, zatímco při TIMS je nutné nanášet vzorky jednotlivě, TIMS je tedy časově náročnější. Například izotopová analýza neodymu metodou TIMS trvá kolem 2 hodin, zatímco ta samá analýza může být provedena metodou ICP-MS za méně než 20 minut. Dále se přístroje liší v provozní ceně. Zatímco TIMS vyžaduje pokaždé pouze nová vlákna, ICP-MS používá k analýze argon, což je velmi nákladné (GBCC @2007, Vanhaecke et Degryse 2012).

Ačkoliv v některých případech analýzy jsou obě metody stejně efektivní, v některých situacích je vhodnější použití té či oné metody. TIMS se často používá pro analýzu stopových prvků kovů a anorganických sloučenin kovů. TIMS není vhodná pro analýzu směsí a stanovení více prvků ve vzorku, zde se obvykle využívá ICP-MS. Od počátků této metody v 80. letech 20. století je ICP-MS z jednou z nejčastěji používaných metod MS. Důvodem je jednoduché vnášení vzorků a vysoká ionizační účinnost pro téměř všechny prvky (Gross 2017).

Ionizační teplota TIMS (až 2500 °C) je nižší než ICP-MS (kolem 7000 °C). Metoda ICP-MS je tedy schopna ionizovat převážnou většinu prvků periodické tabulky prvků, včetně prvků s vysokým ionizačním potenciálem (tedy s vysokými nároky energie na odtržení elektronu z atomu) (Vanhaecke et Degryse 2012).

4. METODIKA

4.1 Materiály

Materiály použité pro adsorpční experimenty byly vybrány tak, aby reprezentovaly hlavní fáze půdního minerálního sorpčního komplexu, tedy oxidy a hydroxidy železa (FeOX), oxidy manganu a jílové minerály. Co se týče FeOX, ferrihydrit byl zvolen coby zástupce amorfních a méně krystalických FeOX, zatímco goethit byl vybrán jako představitel více krystalických FeOX.

Ferrihydrit (přesněji dvouřadý ferrihydrit) byl uměle syntetizován dle Schwertmanna a Cornella (2000) následovně: k 40 g nonahdrátu dusičnanu železitého ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) rozpuštěného v 500 ml deionizované vody bylo za intenzivního míchání přidáno 330 ml 1 mol/l hydroxidu draselného (KOH) tak, aby bylo dosaženo pH mezi 7 a 8. Výsledné pevné sraženiny byly přefiltrovány, několikrát promyty deionizovanou vodou a sušeny při 35 °C.

Goethit byl zakoupen ve formě produktu Bayoxide® E F 20 (Lanxess).

Birnesit byl vybrán coby jeden z nejběžnějších představitelů oxidů a hydroxidů manganu vyskytujících se v půdním prostředí (Post 1999). Draselný birnesit byl připraven pomocí metody sol-gel, při které dochází k přeměně koloidní suspenze na gel (Ching et al. 1997). Zde bylo 250 ml 0,38 mol/l manganistanu draselného (KMnO_4) rychle přidáno ke 100 ml 1,4 mol/l roztoku glukózy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Výsledná směs byla intenzivně míchána po dobu 15 s a následně ponechána odstát. Vzniklý hnědý gel se následně nechal vychladit na pokojovou teplotu, neboť byl silně zahřátý díky exotermickému charakteru reakce. Přebytečná kapalina byla postupně odlita do jiné nádoby, aniž by byl narušen vzniklý sediment (gel), jenž byl sušen při 45 °C. Vzniklý gel byl následně kalcinován po dobu 2 hodin při 400 °C. Výsledný popel byl jemně rozemlet, čtyřikrát promyt deionizovanou vodou a vysušen přes noc při 40 °C.

Reprezentantem jílových minerálů byl zvolen illit, jakožto jeden z nejčastěji se vyskytujících typů jílu v půdě (Kogel et al. 2006). Vzorky illitu (označené výrobcem jako Imt-2) byly získány ze společnosti Clay Minerals Society (CMS®) a pocházely z Cambrian Shale v dole Silver Hill nacházejícího se v Montaně, USA.

4.2 Adsorpční experiment

Sorpční experimenty byly realizovány za účelem vyhodnocení kinetiky adsorpce kadmia a zinku na zkoumané minerální části půdního sorpčního komplexu. Veškeré sorpční experimenty byly provedeny s počáteční molární koncentrací zinku/kadmia nastavenou na 10^{-4} mol/l s pozadovým elektrolytem dusičnanem sodným (NaNO_3) o molární koncentraci 0,1 mol/l, 0,01 mol/l a 0,001 mol/l který umožnil pozorovat vliv měnící se iontové síly roztoku.

Aby se zabránilo vysrážení uhličitanů, byla deionizovaná voda používaná pro přípravu roztoku zinku/kadmia nejprve 10 minut převařena a poté ponechána vychladnout ve vodní lázni. Roztoky zinku a kadmia byly připraveny z certifikovaných referenčních roztoků zinku a kadmia (ASTASOL®, ANALYTIKA®, Česká republika) s pozadovým elektrolytem dusičnanem sodným (NaNO_3) o molární koncentraci 0,1 mol/l, 0,01 mol/l a 0,001 mol/l.

Před přidáním sorbentů byly roztoky zinku/kadmia nasyceny dusíkem (N_2), který byl přiváděn trubičkou přímo do roztoku za stálého míchání teflonovou (PTFE) míchačkou. Hodnota pH roztoku byla v průběhu celého experimentu sledována pomocí pH-metru z řady inoLab® (pH 7310, WTW, Německo).

Studie kinetiky byla provedena u suspenzí ferrihydritu, goethitu, birnesitu a illitu v hmotnostních poměrech m/V (hmotnost/objem) a hodnotách uvedených v tabulce 7. Pro každý materiál a kov byla použita nová samostatná dávka roztoků.

Tab. 7: Použitý materiál, navážka a pH, které bylo udržováno po celou dobu experimentu

Materiál	Navážka [g/l]	Udržované pH
Ferrihydrit	1,5	7
Goethit	2	7
Birnesit	0,5	6
Illit	10	7

Suspenze s neměnným přísunem dusíku (N_2) byla následně stejnoměrně míchána a pH bylo ručně upravováno za použití hydroxidu sodného (NaOH) anebo kyseliny dusičné (HNO_3) po dobu celého experimentu.

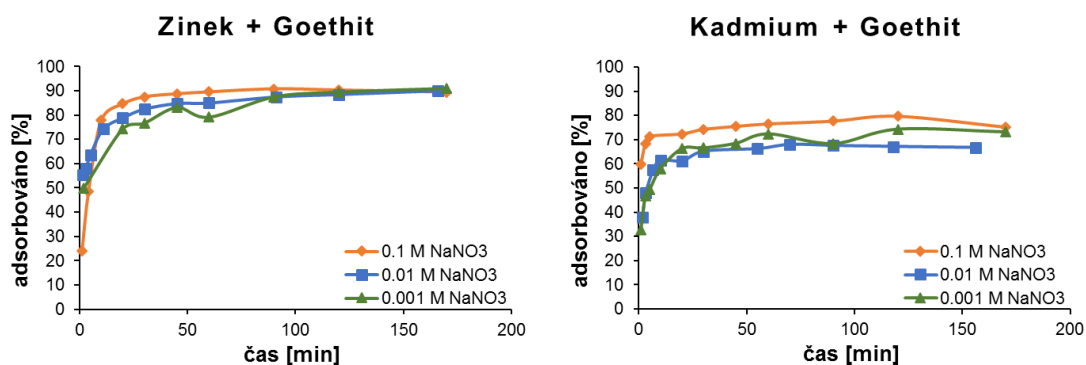
Po přidání sorbentu se po každém časovém úseku (přibližně 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 a 180 min od začátku experimentu) odebralo 10 ml suspenze, která byla okamžitě přefiltrována přes membránový nylonový filtr o velikosti pórů 0,45 μm ve stříkačce a vzorek byl okyselen 0,1 ml koncentrované kyseliny dusičné (HNO_3).

Koncentrace kovů v roztoku byly stanoveny za použití optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, řady 720, Agilent

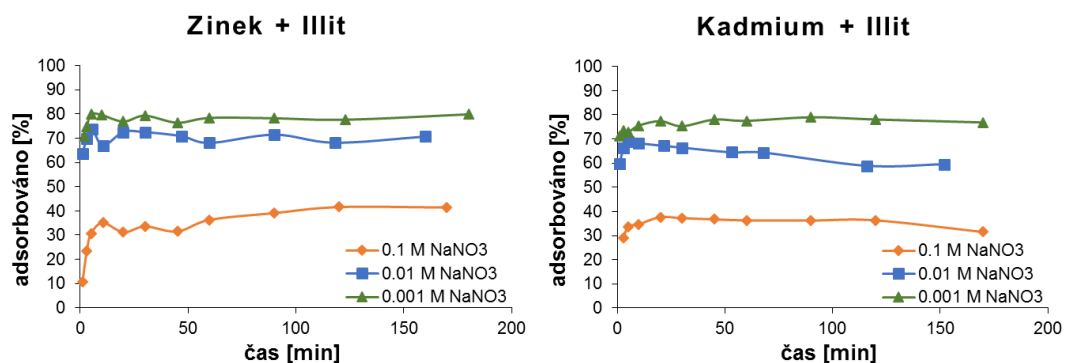
Technologies, USA). Množství adsorbovaného kovu bylo vypočteno jako rozdíl mezi původní koncentrací kovu v roztoku a koncentrací po sorpci. Získané údaje z kinetiky byly dále modelovány pomocí rovnice pseudo-druhého řádu, což je běžný model reprezentace dat používaný pro tento typ adsorpčních studií (Kalantari et al. 2015, Mohan et al. 2011, Wang et al. 2015, Yari et al. 2015). Všechny chemikálie použité v experimentu byly v analytické kvalitě nebo vyšší.

5. VÝSLEDKY

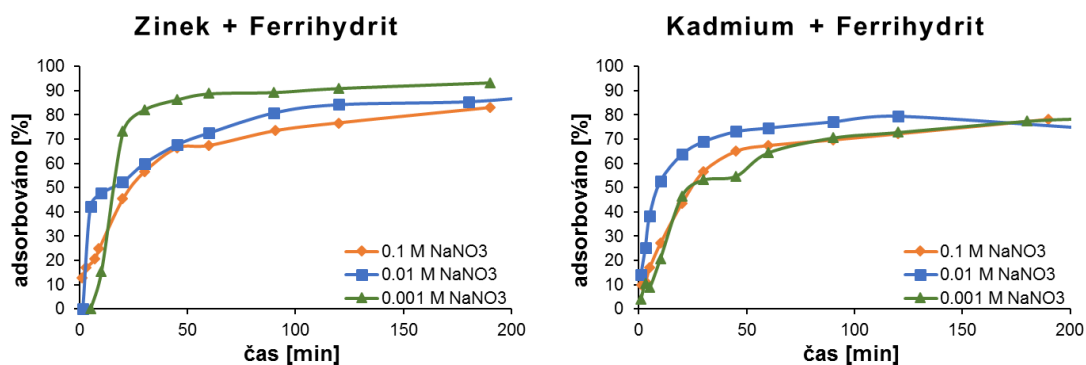
Z naměřených dat byly vyhotoveny grafy závislosti adsorpce sledované látky na čase. Grafy na Obr. 13 až 16 ukazují adsorbované množství kovu na minerál v % při různé iontové síle.



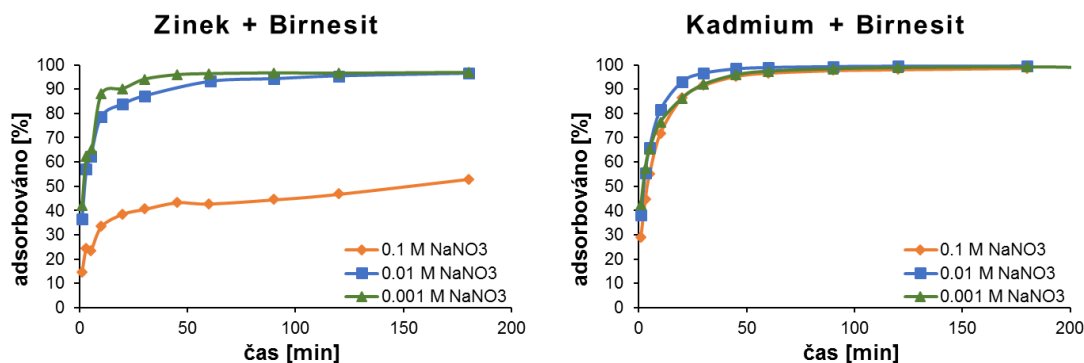
Obr. 13: Adsorbované množství zinku a kadmia na goethit v průběhu času



Obr. 14: Adsorbované množství zinku a kadmia na illit v průběhu času



Obr. 15: Adsorbované množství zinku a kadmia na ferrihydrit v průběhu času



Obr. 16: Adsorbované množství zinku a kadmia na birnesit v průběhu času

5.1.1 Rychlost sorpce

Veškeré výsledné grafy kinetiky sorpce různých minerálů na půdní fáze (Obr. 13 až 16) ukazují, že proces adsorpce probíhá velmi rychle. Během prvních 20 minut proběhla adsorpce v největší míře, následně probíhala s pozvolným nárůstem.

Po určité době se určené hodnoty koncentrace adsorbovaného množství přestanou od sebe lišit a začnou kolísat kolem rovnovážné koncentrace, a tudíž lze tento stav považovat za stav v adsorpční rovnováze, při které je za daných podmínek adsorbováno maximální množství kovu na povrch adsorbátu. Takový stav lze u téměř všech minerálů pozorovat po přibližně 120 minutách. U illitu byla adsorpční kapacita naplněna již po přibližně 30 minutách.

Při pohledu na graf (Obr. 16) lze vidět, že nejlepší adsorpční kapacitu má birnesit při nižší iontové síle (0,01–0,001 mol/l NaNO_3), adsorbované množství jak zinku, tak kadmia bylo bezmála stoprocentní.

Zdá se, že ačkoliv jsou si zinek a kadmium chemicky podobné (viz kapitola 3.8 *Kadmium*), dosahuje zinek nepatrně lepší adsorpční afinity, tedy schopnosti slučovat se s jinou chemickou látkou.

5.1.2 Vliv iontové síly

Vliv iontové síly na adsorpci kovů byl zkoumán za pomoci pozadového elektrolytu dusičnanu sodného (NaNO_3) o molární koncentraci 0,1 mol/l, 0,01 mol/l a 0,001 mol/l. Iontová síla je měřítkem sumární koncentrace iontů v roztoku a popisuje roztoky elektrolytů lépe než koncentrace, jelikož zohledňuje i náboje iontů, které jsou v roztocích obsaženy (Kubíček et Lázničková 2014).

Z experimentů vyplynulo (viz Obr. 14 a 16), že s poklesem koncentrace pozadového elektrolytu (NaNO_3) dochází k nárůstu adsorpce obou kovů na illit a u zinku taktéž na birnesit. U zbylých minerálů nemá molární koncentrace dusičnanu sodného na adsorpční kapacitu studovaných kovů příliš významný vliv.

Porovnáme-li grafy pro kadmium a zinek, zjistíme skutečnost, že iontová síla elektrolytu má obecně nepatrně větší vliv na kadmium, které jak se zdá, je citlivější na změny sorpčního prostředí.

5.1.3 Rovnice pseudo-druhého řádu

Získané informace byly modelovány pomocí rovnice pseudo-druhého řádu. Níže uvedené tabulky 8 a 9 vyjadřují vypočtené hodnoty pro zinek i kadmium, přičemž Q_e je adsorbované množství kovu na jednotku hmotnosti sorbentu [mg/g] při dosažení adsorpční rovnováhy, znamená to tedy rovnovážnou koncentraci, při které bylo dosaženo maxima nasorbovaného množství [%]. Konstanta k_2 [$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$] je rychlostní konstanta pseudo-druhého řádu (Strnadová et al. 2010). Hodnota R^2 uvádí korelační koeficient determinace, jenž vyjadřuje vzájemný vztah mezi dvěma procesy. Čím více se blíží jedné tím lépe.

Hodnota k_2 též vyjadřuje adsorpční afinitu – vyšší hodnoty k_2 svědčí o zvýšené rychlosti adsorpce a lepším adsorpčním mechanismu, který souvisí s lepší vazbou mezi adsorbátem a adsorbentem (John et al. 2011). Z toho vyplývá, že čím vyšší je hodnota k_2 , tím ochotněji se kov váže na sorbent. Na grafu je tato vlastnost vyjádřena strmostí křivky – čím strmější je, tím ochotněji se kov váže na sorbent.

Z tabulky pro kadmium (Tab. 8) lze vyčíst, že nejvyšší hodnoty Q_e dosahuje birnesit (29,0258 mg/g) při koncentraci elektrolytu 0,001 mol/l, naopak nejnižší illit (0,3977 mg/g) při molární koncentraci dusičnanu sodného 0,1 mol/l. Nejnižší hodnotu k_2 ($-1,1522 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) má illit při koncentraci elektrolytu 0,01 mol/l. Nejvyšší má rovněž illit a to sice $29,6892 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ při koncentraci elektrolytu 0,001 mol/l.

Tab. 8: Parametry rovnice pseudo-druhého řádu adsorpce kadmia na různé minerály

Kadmium				
Minerál	Koncentrace elektrolytu [mol/l]	Q_e [mg/g]	k_2 [$\frac{\text{g}}{\text{mg}\cdot\text{min}}$]	R^2
Goethit	0,1	4,6521	0,6983	0,9994
	0,01	3,4579	0,2669	0,9999
	0,001	3,7536	0,1036	0,9994
Illit	0,1	0,3977	-0,8463	0,9957
	0,01	0,5867	-1,1522	0,9929
	0,001	0,7863	29,6892	0,9999
Ferrihydrit	0,1	4,3219	0,0137	0,9982
	0,01	4,8472	0,0554	0,9989
	0,001	8,6218	0,0043	0,9948
Birnesit	0,1	18,1604	0,0170	0,9999
	0,01	20,7919	0,0260	1,0000
	0,001	29,0258	0,0147	1,0000

Z tabulky pro zinek (Tab. 9) lze vyčíst, že nejvyšší adsorbované množství kovu při dosažení rovnováhy (Q_e) má birnesit a to sice 12,8992 mg/g při koncentraci elektrolytu 0,001 mol/l. Naopak nejnižší hodnoty Q_e dosahuje illit (0,2028 mg/g) při molární koncentraci dusičnanu sodného 0,1 mol/l. Zinek se nejméně ochotně slučuje s povrchem illitu při molární koncentraci elektrolytu 0,01 mol/l, vypovídá o tom nízká hodnota k_2 (-21,6643 g.mg⁻¹.min⁻¹). Nejvyšší hodnota k_2 je rovna 3,8159 g.mg⁻¹.min⁻¹ taktéž pro illit a to při koncentraci elektrolytu 0,001 mol/l.

Tab. 9: Parametry rovnice pseudo-druhého řádu adsorpce zinku na různé minerály

Zinek				
Minerál	Koncentrace elektrolytu [mol/l]	Q_e [mg/g]	k_2 [$\frac{g}{mg \cdot min}$]	R^2
Goethit	0,1	2,2163	0,1465	0,9991
	0,01	3,3334	0,1215	0,9999
	0,001	5,5973	0,0019	0,3666
Illit	0,1	0,2028	0,8845	0,9970
	0,01	0,5150	-21,6643	0,9996
	0,001	0,5357	3,8159	0,9998
Ferrihydrit	0,1	3,1318	0,0187	0,9965
	0,01	8,7849	0,0004	0,2373
	0,001	4,1938	0,0111	0,9628
Birnesit	0,1	6,5220	0,0208	0,9957
	0,01	12,4733	0,0113	0,9748
	0,001	12,8992	0,0525	1,0000

6. DISKUZE

6.1 Adsorpce

6.1.1 Rychlost

V adsorpčních experimentech je obvykle je popisována velmi vysoká rychlost adsorpce v počátečním časovém období, nicméně s odstupem času se rychlost adsorpce zpomaluje a dosahuje rovnovážného stavu. Na výslednou rychlost celého procesu adsorpce má vliv sled více dějů. Jedná se o difúzi k vnějšímu povrchu adsorbentu (vnější difúze), dále o difúzi póry k vlastnímu povrchu adsorbentu (vnitřní difúze) a nakonec vlastní adsorpce, která může být nejpomalejší (Bartovská et Šišková 2005). Zpočátku pozorovaná vysoká rychlost adsorpce je přisuzována především dostupnosti velkého počtu adsorpčních míst na povrchu adsorbentu. Avšak s postupem času je proces adsorpce ztížen v důsledku pomalé difúze póry a elektrostatického odpuzování mezi molekulami adsorbátu a adsorbentu (Gautam et al. 2016).

6.1.2 Vliv iontové síly

Ionty běžně přítomné v půdách (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) mohou soutěžit s ionty těžkých kovů o dostupná vazebná místa adsorbentů, což do určité míry ovlivňuje adsorpční proces. Bylo pozorováno, že adsorpce zinku na birnesit se významně snížila, jakmile iontová síla vzrostla z 0,001 na 0,1 mol/l.

Účinek iontové síly může být vysvětlen více důvody. Jedním z nich je kompetice iontů elektrolytu (v našem případě sodíku (Na^+)) s kationty těžkých kovů na stejných vazebných místech. Iontová síla dále také ovlivňuje mezifázový potenciál těžkých kovů, což omezuje jejich přenos na povrch adsorbentu (Huang et al. 2017).

Jak již bylo zmíněno dříve (*kapitola 3.7 Sorpce*), adsorpce může být fyzikální nebo chemická. Fyzikální adsorpce je zprostředkována slabými a nespecifickými interakcemi typu van der Waalsových interakcí a probíhá skrz formaci komplexů vnější sféry. Naproti tomu chemisorpce je formována silnými a specifickými interakcemi na úrovni chemické vazby a uskutečňuje se skrz formaci komplexů vnitřní sféry mezi kovem a minerálem. Chemisorpce je tak ve srovnání s fyzikální adsorpcí mnohem stabilnější a silnější (Anjum et al. 2017, Kvítek 2015).

Bylo prokázáno, že při fyzikální adsorpci, která je způsobena elektrostatickou vazbou, je celý proces citlivější na iontovou sílu než při chemisorpci, která je výsledkem koordinované vazby mezi kovem a oxidy či hydroxidy železa či manganu, a tudíž je

nezávislá na iontové síle (Huang et al. 2017). Experimentální data tak naznačují, že u illitu dochází především k fyzikální sorpci. U birnesitu záleží na zkoumaném kovu. Zatímco adsorpce kadmia na povrch birnesitu nebyla ovlivněna iontovou silou, tudíž lze soudit, že je proces založen na chemické sorpci, adsorpce zinku byla s nárůstem iontové síly výrazně snížena a omezena, což vypovídá o vlivu fyzikální adsorpce.

Co se týče zmíněného illitu, náleží do skupiny jílových minerálů, kam patří též montmorillonit či kaolinit. Tyto minerály vyměňují ionty na svém povrchu pouze proti rovnocennému množství stejného náboje v roztoku. Tento proces je založen na elektrostatických silách, a proto je též nazýván jako nespecifická (fyzikální) adsorpce. Energie, která se uvolní při vzniku vazby (tzv. vazebná energie) je relativně malá, což znamená, že atomy jsou k sobě vázány s menší pevností. Proces výměny kationtů je vratný, difúzně řízený a selektivní – tzn. že jílové minerály pro určité kationty vykazují určitou selektivitu. Obecně platí, že ionty jílových minerálů na povrchu adsorbentu jsou lépe vyměňovány jednomocnými než dvojmocnými kationty (např. těžkých kovů) (Somasundaran 2004). To tedy kromě toho, že se jedná o proces fyzikální adsorpce, vysvětluje rozdíly v adsorpci illitu při různých iontových silách. Povrch illitu dává přednost jednomocným iontům sodíku (Na^+) poskytnutým elektrolytem dusičnanem sodným raději než dvojmocnému kationtu zinku/kadmia.

Porovnáme-li grafy adsorpce kadmia se zinkem zjistíme, že kadmium se obecně hůře adsorbuje na povrch minerálů a taktéž, že vyšší iontová síla má na adsorpci kadmia nepatrně vyšší vliv. Nižší adsorpci kadmia v důsledku zvýšení iontové síly roztoku lze opět přičíst zvýšené kompetici o místa na povrchu sorbentu mezi kationty kadmia a sodíku přítomných v pozadovém elektrolytu dusičnanu sodného (Doula et al. 2000).

Další studie poukazují na to, že schopnost kadmia adsorbovat se se může lišit v případech, kdy je přítomno samostatně a kdy ve směsi s jinými kovy – což lze obecně očekávat v prostředí kontaminované půdy. Typická kontaminovaná lokalita často obsahuje velké množství odlišných kationtů a aniontů a má různé fyzikálně-chemické vlastnosti půdního roztoku (pH, elektrická vodivost a iontová síla) (Srivastava et Singh 2010).

6.1.3 Adsorpční kapacita minerálů

Birnesit patří do skupiny minerálů oxidu manganičitého a obsahuje tedy vysoký podíl manganu. Jeho struktura se skládá z vrstev s nepravidelně rozmístěnými vakancemi na pozicích manganu. Adsorpční kapacita a afinita birnesitu vůči těžkým kovům je tak většinou přisuzována prázdným místům ve struktuře minerálu (Lindsley 1991). Z námi

provedeného experimentu vyplývá, že birnesit má za vhodných podmínek velice vysokou adsorpční kapacitu.

Co se týče zástupců oxidů železa – ferrihydritu a goethitu, pak je synteticky vyrobený ferrihydrit v důsledku jeho amorfni struktury považován za materiál s vysokou adsorpční schopností. Má nízký krystalický podíl, vyšší hustotu povrchových vazebných míst a objem mikropórů, což vede k jeho vysoké adsorpci kovů a značné rychlosti adsorpce (Wang et al. 2013).

Kinetika adsorpce kovu na goethit při malé koncentraci kovu je řízena především difúzním procesem mezi vnější a vnitřní plochou povrchu goethitu. Pro tento proces jsou nezbytné mikropóry, dutiny, bodové a liniové defekty na povrchu a ve struktuře goethitu. Ve studii Fischera et al. (2007) bylo zjištěno, že hlavní difúzní drahou kadmia, manganu, mědi a olova, jsou právě zmíněné mikropóry. Jestliže se úpravou goethitu sníží počet mikropórů, zpomalí se difúzní rychlost těchto kovů. Difúzní proces dále závisí také na pevnosti vazby a poloměru difundujících iontů kovu. Rychlost difúze klesá s tím, jak se iontový poloměr kovů zvětšuje. Adsorpční afinita kovových iontů na povrch goethitu se zvyšuje v pořadí $Cd < Co < Zn < Pb < Cu$ (Forbes et al. 1976).

6.2 Frakcionace

Při izotopové frakcionaci během adsorpce kationtů na pevný povrch může docházet k odlišným výsledkům v závislosti na tom, zda je celý děj pod kontrolou kinetického izotopického efektu, při kterém jsou na povrchu minerálu preferenčně adsorbovány lehčí izotopy, anebo rovnovážného izotopického efektu, během kterého jsou na povrchu minerálu upřednostněny těžší izotopy (Gussone et al. 2016).

6.2.1 Zinek

Izotopová frakcionace zinku způsobená adsorpcí na většině minerálních povrchů nepřesahuje 0,2 ‰. Například během adsorpce zinku na goethit a birnesit byla frakcionace shledána jen nepatrně závislá na procentu adsorbovaného kovu a výsledné hodnoty byly rovny (Pokrovsky et al. 2005):

- pro goethit: $\delta^{66/64}Zn_{\text{roztok-adsorbováno}} = 0,20 \pm 0,03 \text{ ‰}$
- pro birnesit: $\delta^{66/64}Zn_{\text{roztok-adsorbováno}} = 0,17 \pm 0,06 \text{ ‰}$

Také ve studii Bryana et al. (2015) byla předmětem zájmu izotopová frakcionace během adsorpce na povrch birnesitu, a to s cílem pochopit, proč jsou mořské uhličitany a feromanganová zemská kůra obohaceny o těžké izotopy zinku. Nové experimentální výsledky ukazují, že adsorpce zinku na slabě krystalický birnesit vede

k preferenci těžších izotopů na povrchu adsorbentu. Při nízké iontové síle je vykazován krátkodobý kinetický izotopový efekt, s lehkými izotopy adsorbovanými na povrchu birnesitu $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{adsorbováno-roztok}} = \sim -0,2 \text{ ‰}$. V delším časovém horizontu (100 hodin) vykazuje frakcionace opačný efekt, tedy že těžší izotopy byly přednostně adsorbovány a hodnota $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{adsorbováno-roztok}}$ byla téměř rovna nule ($+0,05 \pm 0,08 \text{ ‰}$). Při vysoké iontové síle byla pozorována preference adsorpce těžkých izotopů na povrch birnesitu, aniž by záleželo na množství adsorbovaného zinku.

Výsledky Juillota et al. (2008) ukazují, že při adsorpci zinku na hydroxidech a oxidech železa nastane izotopová frakcionace s obohacením těžkých izotopů přítomných na povrchu adsorbentu. Zdá se tak, že zde probíhá rovnovážný izotopický efekt. Výsledné hodnoty byly rovny:

- pro goethit $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{adsorbováno-roztok}} = \text{přibližně} + 0,29 \text{ ‰}$
- pro ferrihydrit $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{adsorbováno-roztok}} = \text{přibližně} + 0,53 \text{ ‰}$

Rozdílné hodnoty velikosti frakcionace zinku byly vztaženy ke strukturním rozdílům mezi komplexy zinku na povrchu goethitu a ferrihydritu (Juillot et al. 2008).

Ve studii Balistrieriho et al. (2008) byla výsledná hodnota izotopové frakcionace během adsorpce zinku na ferrihydrit ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{roztok-adsorbováno}}$) rovna $0,52 \pm 0,04 \text{ ‰}$. Tato studie rovněž poukazuje na to, že těžší izotopy se přednostně adsorbují na povrch minerálu (konkrétně ferrihydritu). Dále bylo zjištěno, že čím silnější je vazba mezi kovem a ferrihydritem, tím větší je i izotopová frakcionace – například pro měď je tedy větší než pro zinek.

Ve studii Guinoiseau et al. (2016) byla sledována izotopová frakcionace zinku během jeho adsorpce na jílové minerály (konkrétně na kaolinit). I zde bylo změřeno soustavné obohacení těžkých izotopů zinku na povrchu kaolinitu s hodnotami:

- $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{adsorbováno-roztok}} = 0.11 \text{ ‰}$ při nízkém pH a nízké iontové síle
- $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{adsorbováno-roztok}} = 0.49 \text{ ‰}$ při vysokém pH a vysoké iontové síle

Zjištěné výsledky naznačují, že izotopová frakcionace zinku během adsorpce na jílové minerály je převážně řízena chemickým složením roztoku (pH, iontová síla) (Guinoiseau et al. 2016).

Z dostupné literatury tedy vyplývá, že během adsorpce zinku na minerály bývá povrch minerálu obohacen o těžké izotopy a frakcionace probíhá za rovnovážného izotopického efektu. Výsledné rozdílné hodnoty delta pro jednotlivé minerály jsou ovlivněny strukturními rozdíly a chemickým složením roztoku, avšak jsou nezávislé

na množství adsorbovaného kovu. Izotopová frakcionace kadmia je ve srovnání se zinkem popsána o poznání méně.

6.2.2 Kadmium

Yang et al. (2017) získávali poznatky v oblasti adsorpčních vlastností odlišných krystalických struktur oxidů železa (ferrihydritu a goethitu) za účelem kvantifikace velikosti izotopové frakcionace stabilních izotopů kadmia v průběhu adsorpčního procesu a zjištění mechanismu zodpovědného za frakcionaci. Dospěli k závěru, že izotopové frakcionace se mezi jednotlivými minerály trochu lišily, přičemž důvodem je nejspíše odlišná struktura a rozdíly v krystalinitě. Na množství adsorbovaného kadmia na minerály železa neměla zřejmý vliv nízká ani vysoká iontová síla. V uvedených výsledcích byla zjištěna přednostní adsorpce lehkých izotopů kadmia na povrch minerálu $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{roztok-adsorbováno}}$ kolem -0.35‰ .

Co se týče izotopové frakcionace kadmia při adsorpci na birnesit, bylo zjištěno, že při nízké iontové síle nastává malý frakcionační efekt s určitými znaky probíhajícího rovnovážného izotopického efektu (Wasylenki et al. 2014):

- $\delta^{114/112}\text{Cd}_{\text{roztok-adsorbováno}} = +0,12 \pm 0,06 \text{‰}$

Při vysoké iontové síle byla vypočítána průměrná frakcionace:

- $\delta^{114/112}\text{Cd}_{\text{roztok-adsorbováno}} = +0,27 \pm 0,07 \text{‰}$

Časová řada prováděná při vysoké iontové síle ukázala, že velikost izotopová frakcionace se v průběhu času postupně snižuje:

- z $\delta^{114/112}\text{Cd}_{\text{roztok-adsorbováno}} = \text{téměř} + 0,4 \text{‰}$ po 1 hodině
- na $\delta^{114/112}\text{Cd}_{\text{roztok-adsorbováno}} = + 0,2 \text{‰}$ po 24 h
- a $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{roztok-adsorbováno}} = + 0,1 \text{‰}$ po 912 h

Předpokládá se, že tento posun je výsledkem buď změn ve struktuře a krystalinitě birnesitu v čase anebo změn molekulárního mechanismu adsorpce kadmia na birnesit (Wasylenki et al. 2014).

7. ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá stabilními izotopy a jejich využitím v oblasti environmentálních studií, především v odvětví remediace půd. Hlavním cílem je shrnutí základních informací z oboru stabilních izotopů, metod analýzy a jejich využití v oblasti environmentálních studií, zejména se zaměřením na půdní prostředí a zinek a kadmium jako časté půdní kovové kontaminanty. V rámci experimentální části je pak cílem následné obohacení o nové poznatky z tohoto oboru.

V rešeršní části práce jsou shrnuty poznatky související s tematikou izotopů, adsorpce a těžkých kovů – kadmia a zinku. Také jsou zde popsány metody hmotnostní spektrometrie hojně využívané ke studiu izotopových poměrů v environmentálních studiích.

V experimentální části je zkoumána adsorpce kadmia a zinku na zástupce minerálů běžně se vyskytujících v půdě – goethit, illit, ferrihydrit a birnesit. Při té příležitosti měla být změřena též izotopová frakcionace při tomto ději. Na katedře se ovšem v době zpracování bakalářské práce nepodařilo zprovoznit přístroj TIMS, proto je této tematice alespoň věnována část v diskuzi, kde jsou shrnuty poznatky jiných experimentů a studií.

Všechny experimenty byly provedeny vsázkovým způsobem. Pro každou dávku byly použity roztoky zinku/kadmia s požadovým elektrolytem dusičnanem sodným o rozdílné molární koncentraci 0,1 mol/l, 0,01 mol/l a 0,001 mol/l, ke kterým byl vždy přidán vzorek minerálu (goethitu, illitu, ferrihydritu, birnesitu). Experiment probíhal pokaždé déle než 2,5 hodiny.

K získání výsledků z oblasti adsorbovaného množství kovu na sorbent byl použit přístroj optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), výsledná data byla prezentována pomocí grafů a modelována rovnicí pseudo-druhého řádu, jejíž parametry byly shrnuty do tabulky.

Z výsledků vyplynulo, že k adsorpční rovnováze zkoumaných minerálů dochází po přibližně 120 minutách, přičemž nejvyšší rychlost má adsorpce v počátečním časovém období. Adsorpci na illit významně ovlivňuje velikost iontové síly, z čehož lze usoudit, že adsorpce tohoto minerálu probíhá primárně fyzikální sorpcí, při které vznikají slabší vazby, a proto je celý proces citlivější na změny sorpčního prostředí. Naopak u ferrihydritu a goethitu je dominantním typem vazby chemisorpce. Překvapující byly rozdíly v adsorpci zinku a kadmia na povrch birnesitu při odlišné iontové síle. Zatímco adsorpce kadmia nebyla iontovou silou ovlivněna, tudíž lze

soudit, že v tomto případě probíhá chemisorpce, adsorpce zinku na birnesit byla při vysoké iontové síle výrazně snížena a omezena, což svědčí o vlivu fyzikální adsorpce.

Na základě všech experimentálních výsledků lze dojít k závěru, že nejvyšší adsorpční potenciál pro odstraňování kovů z půdy má za vhodných podmínek birnesit. Rozdíly v adsorpci mezi jednotlivými kovy nejsou příliš patrné, avšak zdá se, že kadmium je celkově citlivější na změny sorpčního prostředí.

Získané výsledky poslouží jako podkladová data projektu zkoumajícího souvislosti mezi izotopovou frakcionací zinku a kadmia při adsorpci na hlavní půdní fáze a typem vznikajících komplexů.

8. PŘEHLED LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

Odborné knihy:

- AELION C. M., Höhener P., Hunkeler D., Aravena R., 2010: Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation. CRC Press, Boca Raton.
- ANJUM N. A., Gil S. S., Tuteja N., 2017: Enhancing cleanup of environmental pollutants: non biological approaches. Springer, New York.
- ANJUM N. A., Ahmad I., Pereira M. E., Duarte A. C., Umar S., Khan N. A., 2012: The plant family Brassicaceae: contribution towards Phytoremediation. Springer, New York.
- BARTOVSKÁ L., Šišková M., 2005: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. VŠCHT, Praha.
- BASKARAN M., 2011: Handbook of environmental isotope geochemistry. Springer, New York.
- BENEŠ J., Jiráček, D., Vitek, F., 2015: Základy lékařské fyziky. Karolinum, Praha.
- DAWSON T. E., Siegwolf R. T. F., 2011: Stable isotopes as indicators of ecological change. Academic Press, Burlington.
- EBY G. N., 2004: Principles of Environmental Geochemistry. Cengage, Boston.
- EMSLEY J., 2011: Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. Oxford University Press, Oxford.
- FERENČÍK M., 2005: Imunitní systém: informace pro každého. Grada, Praha.
- FRY R. C., 2015: Systems biology in toxicology and environmental health. Academic Press, Amsterdam.
- GAUTAM R. K., Chattopadhyaya M. Ch., 2016: Advanced Nanomaterials for Wastewater Remediation. CRC Press, Boca Raton.
- GBCC: Great Britain: Competition Commission, 2007: Thermo Electron Manufacturing Limited and GV Instruments Limited merger inquiry. TSO, Londýn.
- GROSS J. H., 2017: Mass Spectrometry. Springer, Berlín.
- GUSSONE N., Schmitt A. N., Heuser A., Wombacher F., Dietzel M., Tipper E., Schiller M., 2016: Calcium Stable Isotope Geochemistry. Springer, Berlín.
- HELICON PUBLISHING ©2006: Hutchinson Trends in Science – Chemistry. Helicon Publishing, Milton.
- HESTER R. E., Harrison R. M., 2008: Environmental forensics. RSC Publishing, Cambridge.
- HOEFS J., 2018: Stable Isotope Geochemistry. Springer, New York.
- CHHABIL D., 2006: Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, Hoboken.
- CHRASTNÝ V., Šillerová H., 2016: Analýza stabilních izotopů. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.
- IBP INC. ©2016: Central European Countries Mineral Industry Handbook. Lulu Press, Morrisville.
- KASPER H., 2015: Výživa v medicíně a dietetika. Grada, Praha.

- KOGEL J. E., Trivedi N. C., Barker J. M., Krukowski S. T., 2006: *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Englewood.
- KOTZ J. C., 2015: *Chemistry & chemical reactivity*. Cengage Learning, Stamford.
- KUBÍČEK V., Lázničková A., 2014: *Základy fyzikální chemie: Vybrané kapitoly pro posluchače farmaceutické fakulty*. Karolinum, Praha.
- KUBINYI J., Sabol J., Vondrák A., 2018: *Principy radiační ochrany v nukleární medicíně a dalších oblastech práce s otevřenými radioaktivními látkami*. Grada Publishing, Praha.
- LINDSLEY D. H., 1991: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- LISTER T., Renshaw J., 2004: *Essential AS Chemistry for OCR*. Nelson Thornes, Cheltenham.
- MAZOR E., 2004: *Chemical and isotopic groundwater hydrology*. M. Dekker, New York.
- MICHENER R., Latha K., 2007: *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Publishing Ltd, Malden.
- MISLIN H., Ravera O., 1986: *Cadmium in the environment*. Birkhäuser, Boston.
- MZČR: Ministerstvo zdravotnictví České republiky, 2017: *Český lékopis*. Grada, Praha.
- O'NEILL P., 1998: *Environmental Chemistry*. Crc Press, Boca Raton.
- ROBSON A. D., 1994: *Zinc in Soils and Plants*. Springer, New York.
- ROSINA J., Vránová J., Kolářová H., Stanek J., 2013: *Biofyzika: pro zdravotnické a biomedicínské obory*. Grada, Praha.
- RYAN P. C., 2014: *Environmental and low temperature geochemistry*. Wiley Blackwell, Chichester.
- SADGROVE K., 2013: *A-Z of Corporate Environmental Management*. Routledge (Taylor & Francis), Londýn.
- SCHWERTMANN U., Cornell R. M., 2000: *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- SIGEL A., Sigel H., Sigel R. K. O., 2013: *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*. Springer, New York.
- SOMASUNDARAN P., 2004: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. CRC Press, Boca Raton.
- SPEIGHT J. G., 2018: *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering: Analysis and Prediction*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- SPIRO T.G., Stigliana W.M., 1980: *Environmental science in perspective*, State University of New York Press, Albany.
- STRAWN D. G., Bohn H. L., O'Connor G. A., 2015: *Soil Chemistry*. Wiley-Blackwell, Chichester.
- STREBLOVÁ E., 2013: *Souhrnné texty z chemie: pro přípravu k přijímacím zkouškám (přírodovědné obory, lékařství) 3*. Karolinum, Praha.
- ŠANTRŮČEK J., Šantrůčková H., 2014: *Stabilní izotopy a jejich použití v biologii a ekologii*. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice.

- ŠANTRŮČEK J., Šantrůčková H., 2018: Stabilní izotopy biogenních prvků: použití v biologii a ekologii. Academia, Praha.
- TARLOW S., Stutz L. N., 2013: The Oxford handbook of the archaeology of death and burial. Oxford University Press, Oxford.
- U.S. Geological Survey ©2018: Mineral commodity summaries 2018. United States Geological Survey, Reston.
- UNKOVICH M., 2001: Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- VANHAECKE F., Degryse P., 2012: Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications Using ICP-MS. John Wiley & Sons, Hoboken.

Články v odborném periodiku:

- BALISTRIERI L. S., Borrok D. M., Wanty R. B., Ridley W. I., 2008: Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72. 311–328.
- BRYAN A. L., Dong S., Wilkes E., Wasylenki L. E., 2015: Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 157. 182–197.
- DOULA M., Ioannou A., Dimirkou A., 2000: Thermodynamics of Copper Adsorption-Desorption by Ca-Kaolinite. *Adsorption* 6. 325–335.
- FISCHER L., Brümmer G. W., Barrow N. J., 2007: Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: adsorption and diffusion processes. *European Journal of Soil Science* 58. 1304–1315.
- FORBES E. A., Posner A. M., Quirk J. P., 1976: The Specific Adsorption Of Divalent Cd, Co, Cu, Pb, And Zn On Goethite. *Journal of Soil Science* 27. 154–166.
- GUINOISEAU D., Gélabert A., Moureau J., Louvat P., Benedetti M. F., 2016: Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environmental Science & Technology*, 50. 1844–1852.
- HUANG X., Chen X., Zou M., Zhu D., Dong Ch., Pan M., 2017: The Adsorption of Cd(II) on Manganese Oxide Investigated by Batch and Modeling Techniques. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14. 1145.
- CHING S., Petrovay D. J., Jorgensen M. L., Suib S. L., 1997: Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorganic Chemistry* 36. 883–890.
- JOHN A. C., Ibronke L. O., Adedeji V., Oladunni O., 2011: Equilibrium and kinetic studies of the biosorption of heavy metal (cadmium) on *Cassia siamea* Bark. *American-Eurasian Journal of Scientific Research* 6. 123–130.
- JUILLOT F., Maréchal C., Ponthieu M., 2008: Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72. 4886–4900.
- KALANTARI K., Ahmad M. B., Masoumi H. R. F., Shamel K., Basri M., Khandalou R., 2015: Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 49. 192–198.

- MOHAN D., Rajput S., Singh V. K. , Steele P. H., Pittman C. U. Jr., 2011: Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 188. 319–333.
- POKROVSKY O.S., Viers J., Freydier A. R., 2005: Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 291. 192–200.
- POST J. E., 1999: Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96. 3447–3454.
- WANG P., Du M., Zhu H., Bao S., Yang T., Zou M., 2015: Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 86. 533–544.
- WANG X., Liu F., Tan W., Li W., Feng X., Sparks D. L., 2013: Characteristics of Phosphate Adsorption-Desorption Onto Ferrihydrite. *Soil Science* 178. 1–11.
- WASYLENKI L., Swihart J. W., Romaniello S., 2014: Cadmium isotope fractionation during adsorption to Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140. 212–226.
- YANG W., Tang Y., Qiu R., 2017: Cadmium Isotope Fractionation During Cd Adsorption On Iron (Oxyhydr)Oxide. *Goldschmidt 2017, Paříž*. 1.
- YARI M., Rajabi M., Moradi O., Yari A., Asif M., Agarwal S., Gupta V. K., 2015: Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids* 209. 50–57.

Články ve sbornících:

- SRIVASTAVA P., Singh B., 2010: Effect of ionic strength on cadmium adsorption onto kaolinite in single- and multi-element systems. In: Gilkes R., Prakongkep N. (eds.): *Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science; Soil Solutions for a Changing World*. International Union of Soil Sciences, Brisbane, 55–57.
- STRNADOVÁ N., Thanh D. N., Minh S. N. T., Ulbrich P., Singh M., 2010: Využití nanosorbentů na bázi MnO₂ pro odstraňování As(V) z vod. In: Kalousková N., Dolejš P. (eds.): *Sborník konference Pitná voda 2010*. W&ET Team, České Budějovice, 151–156.

Internetové zdroje:

- AMERICAN ELEMENTS, ©2018: Cadmium (online) [cit.2018.11.10], dostupné z <<https://www.americanelements.com/cd.html>>
- AMERICAN ELEMENTS, ©2018: Zinc (online) [cit.2018.11.24], dostupné z <<https://www.americanelements.com/zn.html>>
- BENTLEY C., 2014: Isotope fractionation (online) [cit.2018.10.20], dostupné z <<https://www.youtube.com/watch?v=v0dgJ4JMNrE>>
- KVÍTEK L., 2015: Fyzikální chemie 2 – elektronická skripta: Rovnováhy na fázovém rozhraní – adsorpce (online) [cit.2019.03.30], dostupné z <http://chemikalie.upol.cz/skripta/fch/FazRov_ads.pdf>