

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

CHEMICKÁ STABILIZACE KOVŮ POMOCÍ PEVNÝCH SORBENTŮ

CHEMICAL STABILIZATION OF METALS USING SOLID SORBENTS

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová

Autor práce: Klára Štefancová

2018

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Klára Štefancová

Územní technická a správní služba

Název práce

Chemická stabilizace kovů pomocí pevných sorbentů

Název anglicky

Chemical stabilization of metals using solid sorbents

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování literární rešerše zaměřené na sorpci kovů na pevné materiály a provedení sorpčního experimentu Zn na vybrané půdní komponenty (ferrihydrit, křemen). Úvodní část literární rešerše bude věnována základním informacím o půdě a způsobech její remediaci. Následující část shrne poznatky týkající se chemické stabilizace kovů pomocí oxidů a hydroxidů (např. Fe, Mn, Al). Významná část práce bude věnována vlastnostem Zn, jeho mobilitě v životním prostředí a možnostem jeho chemické stabilizace pomocí pevných materiálů. Závěr literární rešerše shrne získané poznatky o vybraných pevných sorbentech (ferrihydrit, křemen) týkající se struktury, výskytu či sorpce kovů na tyto materiály. Experimentální část práce bude zaměřena na sorpci Zn při různých hodnotách pH na ferrihydrit a křemen. Sorpční experimenty budou provedeny při různých koncentracích Zn a požadového elektrolytu. Získané výsledky budou shrnuty formou Diskuze.

Metodika

Na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané) zpracovat v první části práce literární rešerši týkající se sorpce kovů na pevné sorbenty a následně provést sorpční experimenty Zn na půdní komponenty (ferrihydrit, křemen). Postup bude rozdělen do několika kroků. Nejdříve bude zpracována rešerše, která bude obsahovat: 1) Základní informace o půdě a způsoby její remediaci, 2) Principy chemické stabilizace kovů pomocí oxidů a hydroxidů, 3) Vlastnosti, mobilita a možnosti chemické stabilizace Zn, 4) Struktura, výskyt a aplikace vybraných pevných sorbentů (ferrihydrit, křemen). Experimentální část práce bude věnována sorpčním experimentům Zn při různých hodnotách pH na ferrihydrit a křemen. Postup bude rovněž rozdělen do několika kroků: a) Metodika provedených experimentů a analýz, b) Získané výsledky, c) Diskuze získaných výsledků. Vpracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

Doporučený rozsah práce

30 – 40 stran

Klíčová slova

chemická stabilizace, zinek, ferrihydrit, křemen

Doporučené zdroje informací

- Bradl, H. B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1 – 18.
- Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, E., Buszewski, B., 2001. Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies* 10, 1 – 10.
- Ettler, V., Tomášová, Z., Komárek, M., Mihaljevič, M., Šebek, O., Michálková, Z., 2015. The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286, 386 – 394.
- Jablonovská, K., Štyriaková, I., 2006. Sorpcia zinku a olova na ílové minerály. *Acta Montanistica Slovaca* 11 (2), 304 – 308.
- Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172, 9 – 22.
- Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146, 226 – 234.
- Orhue, E. R., Frank, U. O., 2011. Fate of some heavy metals in soils: a review. *Journal of Applied and Natural Science* 3 (1), 131 – 138.
- Smith, K.S., 1999, Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits, Chapter 7, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, Vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc.*, 161-182.
- Trivedi, P., Dyer, J. A., Sparks, D. L., Pandya, K., 2004. Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science* 270, 77 – 85.

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 3. 3. 2018

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 5. 3. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 12. 04. 2018

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá studiem sorpce rizikových (toxických) kovů na pevné materiály (ferrihydrit a křemen). V teoretické části této práce byly poskytnuty informace týkající se kontaminovaných půd rizikovými (toxickými) kovy a možnosti snížení nebo odstranění těchto kontaminantů z půdy pomocí remediačních technologií, kam se řadí i metoda chemické stabilizace kovů. V experimentální části této práce byly popsány výsledky experimentu, který se zabýval sorpcí zinku na pevné materiály (ferrihydrit a křemen) při použití různých koncentrací zinku (10^{-4} M, 10^{-5} M a 10^{-6} M), elektrolytů (10^{-1} M, 10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO_3) a při různých hodnotách pH (3-10). Navíc byl popsán proces precipitace probíhající za stejných podmínek bez přidání pevného materiálu. Byly získány charakteristické adsorpční hrany (závislost adsorbovaného množství na pH), přičemž u ferrihydritu byl tvar křivek téměř stejný, naopak u křemene byly patrné výkyvy hodnot. Sorpce zinku na ferrihydrit probíhala při různých koncentracích zinku a elektrolytu NaNO_3 obdobně pouze s malými rozdíly. Bylo patrné, že adsorpce má v případě ferrihydritu větší vliv než precipitace. Na základě tvaru křivek v grafech a jejich posunu bylo vyhodnoceno, že hlavním adsorpčním mechanismem je chemická adsorpce. Naopak sorpce zinku na křemen probíhala při různých koncentracích zinku a elektrolytu NaNO_3 rozdílně, zároveň však bylo pozorováno, že při vyšších koncentracích zinku byly křivky adsorpce a precipitace téměř totožné, tudíž byla převládajícím mechanismem precipitace. Ve srovnání s křemenem se ferrihydrit jeví jako efektivnější sorbent zinku.

Klíčová slova: chemická stabilizace, zinek, ferrihydrit, křemen

Abstract

This bachelor's thesis deals with the study of sorption of hazardous (toxic) metals on solid materials (ferrihydrite and quartz). The theoretical part of this thesis provided information on contaminated soils with hazardous (toxic) metals and the possibility of reduction or removal of these contaminants from the soil by means of remediation technologies, including the method of chemical stabilization of metals. In the experimental part of this thesis, the results of the experiment were described, which involved zinc sorption on solid materials (ferrihydrite and quartz) using different concentrations of zinc (10^{-4} M, 10^{-5} M and 10^{-6} M), electrolytes (10^{-1} M, 10^{-2} M and 10^{-3} M NaNO_3) and different pH values (3-10). Moreover, the precipitation process under the same conditions without the addition of solid material was described. Characteristic adsorption edges were obtained (the dependence of the adsorbed amount of zinc on pH), while ferrihydrite had a similar curved shape in the graphs, on the contrary, the fluctuations in the values of quartz were evident. Zinc sorption onto ferrihydrite occurred at different concentrations of zinc and NaNO_3 electrolyte similarly with small differences. It was evident that the adsorption influenced the whole mechanism more than the precipitation. Based on the curved shape in the graphs and their movement, it was evaluated that the main adsorption mechanism was the chemical adsorption. On the contrary, the sorption of zinc on quartz occurred at different concentrations of zinc and electrolytes NaNO_3 differently, moreover, it was evident that at higher zinc concentrations the curves corresponded to the precipitation and the adsorption were almost similar, therefore, the predominate mechanism was the precipitation. Compared to quartz, ferrihydrite appears as a more effective zinc sorbent.

Key words: Chemical stabilization, zinc, ferrihydrite, quartz

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci zpracovala samostatně za pomoci uvedených zdrojů a literatury pod vedením Ing. Barbory Hudcové.

V Praze dne 25. dubna 2018

.....

Klára Štefancová

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Barboře Hudcové za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi během zpracování bakalářské práce věnovala.

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíle.....	11
3. Teoretická část	12
3.1 Půda	12
3.1.1 Kontaminace půdy	12
3.2 Mobilita kovů v půdě	14
3.2.1 Vliv pH.....	14
3.2.2 Redoxní potenciál.....	15
3.3 Rizikové (toxické) kovy	16
3.4 Remediacce půd	17
3.4.1 Technologie dekontaminace půdy.....	18
3.4.2 Bioremediace.....	18
3.4.3 Chemická stabilizace.....	19
3.5 Sorpce	20
3.5.1 Adsorpce	20
3.5.2 Absorpce	21
3.5.3 Iontová výměna	21
3.6 Precipitace	22
3.7 Modely.....	23
3.8 Zinek.....	25
3.8.1 Vlastnosti	25
3.8.2 Sloučeniny.....	26
3.8.3 Výskyt	26
3.8.4 Zinek v půdě.....	27
3.8.5 Rizika spojená se zinkem.....	27
3.9 Ferrihydrit.....	28
3.9.1 Vlastnosti a využití.....	28
3.9.2 Výskyt	28
3.9.3 Sorpce zinku na ferrihydrit.....	29
3.10 Křemen	29
3.10.1 Vlastnosti a využití.....	29
3.10.2 Výskyt	30
3.10.3 Sorpce zinku na křemen	30
4. Experimentální část.....	31
4.1 Metodika.....	31

4.1.1	Použité roztoky a chemikálie	31
4.1.2	Adsorpční hrany	32
4.2	Výsledky.....	33
4.2.1	Ferrihydrit	33
4.2.2	Křemen.....	36
4.3	Diskuze	38
5.	Závěr	41
6.	Seznam použitých zdrojů a literatury	42
7.	Seznam obrázků a tabulek	48

1. Úvod

Kontaminace půdy, větrná a vodní eroze, acidifikace, degradace půdy a úbytek organické hmoty patří mezi procesy, které negativním způsobem ovlivňují produkční a ekologickou funkci půdy. Ke kontaminaci půdy může dojít v důsledku přírodní, nebo z větší části antropogenní činnosti, díky které se do půdy mohou dostat rizikové prvky (např. kovy), které patří mezi nejdéle působící a nejběžnější kontaminanty v životním prostředí. V půdě jsou pak tyto prvky obsaženy až tisíce let a je velmi těžké zabránit nebo omezit jejich působení na rostliny, jejich funkce a úrodnost. Velké riziko je, že se tyto prvky mohou dostat do potravinového řetězce a následně u člověka vyvolat zdravotní problémy. Existují určité limity, které udávají povolený obsah rizikových prvků v půdě. Tyto limity jsou obsaženy např. ve vyhlášce č. 13/1994 Sb. (Alloway 1990; Tlustoš et al. 2006). K imobilizaci těchto kontaminantů v půdě se používají půdu nepoškozující metody remediac. Šíření kontaminantů v půdě může být omezeno pomocí sanačních technologií jako je např. stabilizace, ke které dochází pomocí sorpčních procesů, jako je adsorpce na minerální povrchy, tvorba stabilních komplexů s organickými ligandy, srážení a iontová výměna. Ke stabilizaci dochází pomocí fyzikálně-chemických procesů s využitím různých činidel a materiálů. Při použití jen chemických činidel jde o tzv. chemickou stabilizaci. Jako stabilizační činidla se používají různé typy pevných materiálů včetně nano-oxidů, a to díky jejich vhodné reaktivitě a velkému povrchu. Tato metoda může být používána v podmínkách in situ nebo ex situ (Kumpiene et al. 2008; Komárek et al. 2013).

2. Cíle

Hlavním cílem práce je zpracování literární rešerše zaměřené na sorpci kovů na pevné materiály a provedení sorpčního experimentu zinku na vybrané půdní komponenty (ferrihydrit, křemen). Úvodní část literární rešerše je věnována základním informacím o půdě a způsobech její remediace. Následující část shrnuje poznatky týkající se chemické stabilizace kovů pomocí oxidů a hydroxidů (např. železa, manganu, hliníku). Významná část práce je věnována vlastnostem zinku, jeho mobilitě v životním prostředí a možnostem jeho chemické stabilizace pomocí pevných materiálů. Závěr literární rešerše shrnuje získané poznatky o vybraných pevných sorbentech (ferrihydrit, křemen) týkající se struktury, výskytu či sorpce kovů na tyto materiály. Experimentální část práce je zaměřena na sorpci zinku při různých hodnotách pH na ferrihydrit a křemen. Sorpční experimenty jsou provedeny při různých koncentracích zinku a pozad'ového elektrolytu. Získané výsledky jsou shrnuty formou diskuze.

3. Teoretická část

3.1 Půda

Jednou z definic půdy je, že se jedná o vrstvu souše na zemském povrchu, která vzniká v důsledku působení půdotvorných procesů. Umožňuje žití organismů a zajišťuje jejich životní podmínky (Kozák et al. 2008). Půda je jedním ze základních prvků ekosystémů, který poskytuje prostředí pro růst rostlin, díky velkému množství obsažených živin. Také je životním prostředím pro půdní organismy a slouží jako regulátor koloběhu látek. Hraje velmi důležitou roli ve stabilitě ekosystémů, ovlivňuje bilanci látek a energií. Je schopná zadržet a ovlivnit látky, které jsou rizikové. Vzniká z povrchových zvětralin zemské kůry a z organických zbytků (Bradl 2004; MŽP ©2008-2018). Existují půdy minerální a organické. V minerálních půdách se obvykle vyskytuje 1 až 6 procent organických látek. U organických půd se vyskytuje více než 50 procent organických látek. V České republice máme více zastoupeny půdy minerální, které se skládají ze 4 složek: minerální část (45%), organická část (5%), půdní vzduch (20-30%) a půdní voda (20-30%). V pevné fázi půdy se vytvářejí póry, které jsou vyplněné půdní vodou a vzduchem. Z chemického pohledu se půdní složky dělí na organické, minerální a organominerální látky. Minerální látky se v půdě vyskytují v důsledku zvětrávání horní části litosféry. Z prvků je v půdě nejvíce obsažen kyslík, křemík, hliník, železo a z minerálních látek dusík, fosfor a draslík. Dále se zde vyskytují mikroelementy, které jsou zastoupeny v mikromnožstvích, a patří sem např. zinek, mangan, fluor, jod a měď. V půdách jsou obsaženy ve třech formách, a to ve formě solí, anorganické formě nebo jako součást minerálů. Tyto prvky jsou často předmětem výměnné adsorpce (Šarapatka 2014).

3.1.1 Kontaminace půdy

Kontaminovaná půda je zemina, jejíž chemický stav se odchyľuje od normálního složení, ale ještě nemá škodlivý vliv na organismy (kontaminanty jsou obsaženy v menším množství, neovlivňují negativně organismy). Znečištění nastává, když je prvek nebo látka přítomna ve větších koncentracích než přirozených a má nepříznivý vliv na životní prostředí a jeho složky (Knox et al. 1999). Zvýšený obsah potenciálních rizikových látek v půdě způsobuje kontaminaci půdy, kterou většinou zapříčiňuje antropogenní činnost. Rizikové prvky se do půdy dostávají z nebezpečných skládek odpadů, vypouštěním odpadních vod, z imisí nebo aplikací kalů z čistíren odpadních vod. Do zemědělských půd se dostávají aplikací nekvalitního

hnojiva, pesticidů a organických látek. V menším množství je kontaminace půd způsobena přírodními zdroji. Potenciálními rizikovými prvky jsou např. rizikové (toxické) kovy (viz kapitola 3.3 Rizikové (toxické) kovy), které se vyskytují v životním prostředí a mohou vyvolávat toxicitu, která se může projevit např. při poklesu pH půdy, nebo při vyšší koncentraci látky. Některé z nich jsou toxické i při nízké koncentraci a jejich toxicita se zvyšuje při akumulaci ve vodě a půdě. Ionty rizikových kovů (např. zinek, olovo, aj.) jsou jedny z nejvíce toxických anorganických znečišťujících látek (Bradl 2004; MZe 2018).

V České republice jsou půdy kontaminované díky imisním zátěžím (Severočeský a Severomoravský kraj), také díky těžební činnosti, která kontaminuje půdy např. na Kutnohorsku, nebo vypouštěním odpadních vod. Tyto kontaminanty však většinou nezpůsobují velká rizika jako je ohrožení lidského zdraví (MZe 2018). Avšak k nejvíce kontaminantům zatíženým místům v České republice patří okres Příbram. Kontaminace půdy rizikovými prvky je zde způsobena důlní a hutní činností, která se zde odehrávala již v minulosti, a také geogenním zátěžím z geologického podloží. Půda je nejvíce zatížena rizikovými prvky jako je olovo, kadmium, arsen a také zinek. Nejvíce však půdu ohrožuje olovo. Oblast na Příbramsku o ploše přibližně 1500 ha, která zahrnuje i ornou půdu, byla kontaminována těmito prvky díky atmosférické depozici emitovaných látek z hutního průmyslu při zpracování rud olova. Rizikové prvky zde můžeme také najít v aluviálních sedimentech řeky Litavky, protože se zde dříve vyskytovaly odkalovací nádrže kovohutí. Když byly povodně, údolní niva řeky byla několikrát zaplavena kontaminovanými kaly z odkalovacích nádrží, které se protrhly (Borůvka et al. 1996; Vácha et al. 2002).

Podle zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech, ve znění pozdějších předpisů, provádí Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ) v rámci agrochemického zkoušení zemědělských půd (AZZP) sledování rizikových látek a rizikových prvků a výsledky z tohoto sledování jsou vedeny v registru kontaminovaných ploch. Cílem je vytvoření databáze o stavu zemědělských půd kontaminovaných rizikovými prvky (Šarapatka 2014; MZe ©2009-2018).

Pro posouzení, jakým způsobem a v jakém množství se kontaminace bude šířit, a jak bude ovlivňovat ekosystém či člověka, je nutné posoudit fyzikálně-chemické, chemické, fyzikální a toxikologické vlastnosti. Tyto vlastnosti ovlivňují chování

chemických látek v půdě, a jejich znalost je zapotřebí pro popis procesů, kterými chemická látka prochází. Chování látek ovlivňuje sorpce, chemická degradace, rozpustnost látek, skupenství látek atd. Mezi přirozené procesy, které snižují kontaminaci, patří např. výměna iontů (viz kapitola 3.5.3 Iontová výměna), srážení (precipitace; viz kapitola 3.6 Precipitace), těkání, adsorpce (viz kapitola 3.5.1 Adsorpce), absorpce (viz kapitola 3.5.2 Absorpce) a degradace (Raclavská 1998).

3.2 Mobilita kovů v půdě

Půda je důležitou součástí procesu při imobilizaci, zachycování a dekontaminaci prvků, které do ní vstupují. Dále také rozhoduje o tom, jakým směrem bude probíhat pohyb těchto vstupujících prvků, a to jak do hydrosféry, atmosféry, či do rostlin. Rizikové kovy vyskytující se v půdě a jejich migrační cykly mohou být přirozené, nebo mohou mít antropogenní původ (Pavlíková et al. 2008). Pohyb rizikových kovů ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti půdy. Rizikové kovy se v půdách vyskytují ve třech formách (rozpuštěné ve formě iontů, kontaminanty adsorbované na povrchu půdy a kontaminanty chemicky vázané jako pevné sloučeniny) (Gerber et al. 1991). Transport a mobilitu prvků v půdě ovlivňuje pH prostředí, organická hmota, oxidy, jílové materiály, redoxní potenciál, kationtová výměnná kapacita a provzdušnění půdy. Mobilita a transport chemických prvků tedy závisí na chemických vlastnostech půdy (Petrangeli et al. 2001, Tlustoš et al. 2006; Száková a Tlustoš 2007). Osud a transport kovu v půdě také významně závisí na chemické formě a speciaci kovu (Allen a Torres 1991). Mobilitě kovů brání reakce, které způsobují, že se kovy adsorbují nebo srážejí (precipitují). Tyto mechanismy mohou významně zpomalovat pohyb kovů (Evanko a Dzombak 1997). Mobilita kovů v půdě klesá v pořadí Cd (pH 6,5) > Mn (pH 5,7) > Zn (pH 5,3) > Cu (pH 4,5) > Pb (pH 3,5) (v závorkách jsou uvedeny prahové hodnoty pH pro mobilitu jednotlivých kovů). Na základě těchto hodnot je patrné, že kadmium je mobilní již při hodnotách pH blízkých neutrálním, naopak olovo je mobilní nejméně, protože je třeba velmi nízkých hodnot pH ke zvýšení jeho mobility (Hornburg a Bruemmer 1991).

3.2.1 Vliv pH

Hodnota pH významně ovlivňuje mobilitu kovů, včetně zinku, v půdách. Různé typy sedimentů a půd mají rozdílné vlastnosti z hlediska jejich pH, schopnosti výměny kationtů, zastoupení minerálů, obsahu organických látek atd. Všechny tyto parametry a jiné vlastnosti půdy významně ovlivňují chování zastoupených prvků,

včetně kontaminantů, a také působí na koloběhy živin. Jak již bylo řečeno, hodnota pH půd a sedimentů patří mezi nejdůležitější parametry ovlivňující biochemické vlastnosti půdy jako je např. chování metaloidů a kovů, srážení a rozpouštění minerálních látek. Biochemické vlastnosti půdy se mění díky aktivitě a přítomnosti iontů vodíku, a proto je pH půdního roztoku považováno za hlavní chemickou proměnnou. Hodnota pH je definována jako negativní logaritmus aktivity vodíkových iontů ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$). Existují různé metody měření hodnoty pH. Komplikovanější a technicky náročnější metodou je měření pH přímo na místě a jednodušší metodou je měření pH po odebrání vzorků (Komárek et al. 2014).

V těžkých půdách, které jsou neutrální nebo zásadité, jsou prvky vázány mnohem pevněji a jsou pomaleji přijímány rostlinami než snadněji dostupné prvky vyskytující se v lehkých půdách (Wenzel et al. 1999). V černozemích a rendzinech (vyšší hodnota pH) je tudíž nižší podíl pohyblivé (mobilní) frakce než u podzolů a kambizemí (nižší hodnota pH) (Makovníková 2000). Dostupnost zinku v půdě se zvyšuje při poklesu pH pod 5,3 (Hornburg a Bruemmer 1991). Zinečnaté ionty (mobilní forma) vznikají v kyselých půdách, tzn. s nízkými hodnotami pH, a při zvýšení pH (kolem neutrálních hodnot) se pak zinek následně sráží ve formě $\text{Zn}(\text{OH})_2$, který je již slabě rozpustný. Při vysokých hodnotách pH se pak dále tvoří zinečnatan vápenatý (CaZnO_2) (Beneš 1994). Mobilitu zinku v kyselých půdách ovlivňuje kationtová výměnná kapacita a v zásaditých půdách chemická sorpce, která je závislá na přítomnosti organických ligandů (Makovníková et al. 2006).

3.2.2 Redoxní potenciál

Redoxní potenciál je jedním ze základních charakteristik půdy, které ovlivňují transport a mobilitu prvků v půdě. Ovlivňuje rozpustnost a přístupnost rizikových prvků rostlinám (Kabata-Pendias 2000). Téměř polovina kovů má v půdním prostředí více než jeden oxidační stav. Kovy jsou přímo ovlivněny změnami oxidačního a redukčního potenciálu půdy. Redoxní potenciál je měřítkem elektrochemického potenciálu nebo dostupnosti elektronů v systému. Chemická reakce, při níž dochází k přenosu elektronů, se nazývá oxidačně-redukční proces. V půdách jsou redukční podmínky způsobeny nepřítomností kyslíku, naopak oxidační podmínky se běžně vyskytují v dobře odvodněných půdách. Stupeň oxidace nebo redukce je indikován měřením redoxního potenciálu. Redoxní reakce mohou výrazně ovlivnit transport kontaminantů. Oxidační podmínky obecně podporují zadržování kovů v půdách,

zatímco redukční podmínky přispívají k urychlené migraci, tzn. zvýšené mobilitě. Jsou čtyři obecné rozsahy redoxních podmínek v půdách při pH 7: oxidované půdy (> 400 mV), mírně redukované půdy (od 400 do 100 mV), redukované půdy (od 100 do -100 mV) a vysoce redukované půdy (od -100 do -300 mV) (McLean a Bledsoe 1992).

Za účelem posouzení mobility zinku v půdě byly zkoumány účinky redoxního potenciálu a pH na jeho rozpustnost a bylo zjištěno, že pH a redoxní potenciál mají na rozpustnost zinku velmi velký vliv. Výsledky ukázaly, že se v půdní suspenzi za nepřetržitého provzdušňování po dobu 21 dnů zvýšila hodnota redoxního potenciálu z 290 mV na 440 mV a hodnoty pH z 6,9 na 7. Rozpustné koncentrace zinku se časem lišily a byly nižší než $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Experimenty analyzující rozpustnost byly provedeny při hodnotě pH (3,3; 5,0; 8,0) a redoxního potenciálu (325 mV, 0 mV, -100 mV). Výsledky ukázaly, že zinek byl v zásaditých podmínkách (pH 8,0) jen mírně rozpustný. Rozpustnost zinku byla vyšší při mírně kyselých podmínkách (pH 5,0) a velmi se zvýšila při udržování hodnoty pH 3,3. Když byly porovnány rozpustnosti při stejných podmínkách pH, bylo zjištěno, že rozpustnost zinku se zvyšuje snižováním redoxního potenciálu. Účinek pH byl tedy významnější než účinek redoxního potenciálu (Chuan et al. 1996).

3.3 Rizikové (toxické) kovy

Nejčastěji je ohledně této problematiky v literatuře uváděn název „těžké kovy“, kdy mezi tyto kovy patří asi 40 prvků, které mají hustotu větší než 5 g/cm^3 . Vhodnější je však obecné označení rizikové kovy, případně toxické kovy. Jejich ionty jsou nejvíce toxickými anorganickými znečišťujícími látkami v půdách, avšak v životním prostředí jsou některé z těchto kovů při nízké koncentraci nezbytné pro životní pochody v organismech. Když jsou však zastoupeny ve vyšších koncentracích, projevuje se jejich toxicita. Rizikové (toxické) kovy se jako prvky v životním prostředí vyskytují jen zřídka, častěji se vyskytují ve formě sloučenin, které se mohou měnit na organokovové sloučeniny, které jsou mnohem více toxické. Mezi nejrizikovější kovy patří např. olovo, kadmium, rtuť a zinek (viz kapitola 3.8 Zinek), případně metaloidy např. arsen. V životním prostředí se tyto kovy a metaloidy z větší části vyskytují díky antropogenní činnosti, spalováním fosilních paliv, používáním nevhodných hnojiv a v důsledku průmyslových procesů (viz tabulka č. 1) (Raclavská 1998; Siegel 2002).

Druh výroby	Výskyt sloučenin prvků
Těžba a zpracování rud	Fe, Zn, Ho, As, Se, Mn, Cu
Hutní průmysl	Al, Cr, Mo, Ni, Pb, V
Strojírenství, povrchová úprava	Fe, Al, Mn, Ni, Cu, Zn
Chemický průmysl	Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Fe, Al
Barvy, laky, pigmenty	Hs, Cr, Pb, Zn, Ti, Al, Ba, Sr, Mn, As, Se
Buničina, papír	Ti, Zn, Al, Ba, Sr, Cr, Se, Cu, Ho
Zpracovávání kůží	Cr, Al, Fe
Textilní průmysl	Cu, Zn, Cr, Pb, Fe
Polygrafický průmysl	Zn, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb
Elektrotechnika	Ao, Se, Ge, Mn, Ni, Pb, Cu, Ho
Spalování uhlí	As, Ti, Al, Ge, Se, Hs, Be, Zn, Mo, Ni, Pb, Sb
Spalování topných olejů	V, Ni, Zn, Cu
Pesticidy	Ho, As, Cu, Zn, Ba
Průmyslová hnojiva	Cd, Mn, As
Koroze potrubí	Fe, Pb, Cu, Ni, Zn,
Automobilová doprava	Pb, Cd, Tt

Tabulka č. 1: Možné vstupy rizikových kovů a metaloidů do životního prostředí (Raclavská 1998).

3.4 Remediacce půd

Obecně může remediace půd probíhat pomocí dvou metod - ex situ a in situ. Jednotlivé sanační postupy in situ a ex situ jsou: fyzikálně-chemické, termické, biologické a ostatní (jiné procesy), které jsou uvedeny v následující kapitole (Kubal et al. 2002). Do 80. let minulého století se kontaminanty z půdy odstraňovaly jen pomocí metody ex situ, přičemž se kontaminovaná půda z místa znečištění odvezla a následně se zpracovala formou spalování, vyluhování, chemické imobilizace, sorpce atd. Vhodná metoda byla volena podle typu kontaminantu, kterým byla půda znečištěna. Tato metoda je finančně velmi náročná a také nešetrná a destruktivní, co se týká životního prostředí (např. dalšího využití dané půdy). Dále je zde problém s následným nakládáním se vzniklými odpady. Dnes je více používána metoda in situ, kdy je možné odstranit kontaminanty z půdy přímo na místě znečištění. Tato metoda nijak nenarušuje funkce a vlastnosti půdy, je více šetrná k životnímu prostředí a finančně nenáročná. V posledních letech se využívají takové technologie, kdy se pro odstraňování kontaminantů z půdy uplatňují rostliny nebo mikrobiální buňky (viz kapitola 3.4.2 Bioremediace) (Petrová et al. 2013). Jako vhodná metoda remedice půd

se také jeví chemická stabilizace (viz kapitola 3.4.3 Chemická stabilizace) (Komárek et al. 2013).

3.4.1 Technologie dekontaminace půdy

Mezi tři základní strategie dekontaminace půdy patří rozklad (nebo přeměna) kontaminantů, extrakce (nebo separace) kontaminantů z prostředí a imobilizace kontaminantů. Při strategii zaměřené na extrakci a separaci kontaminantů z půdy se používají technologie praní půd, termické desorpce, extrakce pomocí rozpouštědel a extrakce půdních par. Při imobilizační strategii se používá stabilizace a různé technologie, které zabraňují nebo omezují migraci kontaminantů. Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, sanační postupy in situ a ex situ lze rozdělit do několika základních kategorií. Mezi biologické metody dekontaminace patří biodegradace, biofiltry, bioventing, air sparging, whiterotefungus (což je bioremediační technologie využívající bílou hnilobu zapříčiněnou dřevokaznými houbami, která obsahuje enzymy rozkládající znečišťující látky, kdy se znečištěná půda smíchává s touto bílou hnilobou a vhodným substrátem jako jsou dřevní štěpky), kompostování, bioskládky, biostimulace a bioreaktory. Mezi fyzikálně-chemické metody patří pneumatické rozrušování, proplachování zemin, odplynění zemin, solidifikace/stabilizace, chemická oxidace/redukce, katalyzovaný alkalický rozklad nebo dehalogenace, dehalogenece glykolem, praní zemin, destilace a extrakce rozpouštědly. Díky stabilizaci se sníží mobilita kontaminantů, které se dosáhne pomocí chemické reakce mezi stabilizačním činidlem a kontaminantem, čímž se sníží jeho mobilita (viz kapitola 3.2 Mobilita kovů v půdě). Chemická redukce nebo oxidace přeměňuje toxické látky na méně nebezpečné, stabilnější a rovněž se tím snižuje jejich mobilita. Tyto technologie se nejčastěji uplatňují pro anorganické látky, jako jsou rizikové (toxické) kovy. Mezi termické metody dekontaminace patří termicky podporovaná extrakce par z půdy, vitrifikace, nízkoteplotní termická desorpce, vysokoteplotní termická desorpce, spalování, pyrolýza a extrakce parou (Raclavská 1998).

3.4.2 Bioremediace

Bioremediace je technologie, která pomocí živých organismů (rostliny, mikroorganismy) detoxikuje nebo rozkládá kontaminanty. V závěru pak vznikají látky, které jsou většinou netoxické, a už neohrožují živé organismy nebo životní prostředí. Bioremediaci je možné provádět jak v podmínkách in situ (živé organismy se přidávají do kontaminované půdy), tak v podmínkách ex situ (proces se uskutečňuje

v bioreaktoru nebo na dekontaminační ploše). Bioremediaci omezuje biodegradabilita sloučenin, které se nachází v kontaminované půdě. Rizikové kovy, které nelze takto degradovat, je však nezbytné odstranit pomocí jiných metod, kterými je např. sorpce na přírodní materiály, redukce, či srážení (precipitace) (Petrová et al. 2013). Mezi metody bioremediace se řadí i tzv. fytofarmacie, což je velmi ekologický a hospodárný nástroj, který napomáhá ke zmírnění kontaminace půd. Využívá takové rostliny, které mají schopnosti k sanaci půd přímo na místě. Jedná se tedy o formu in situ. Díky těmto rostlinám se rizikové prvky nedostávají do potravního řetězce. Rostliny postupně extrahují vysoké koncentrace rizikových prvků z půdy a následně je transportují do nadzemní biomasy, která se později sklízí. Tento proces byl nazván fytoextrakce (Wenzel et al. 1999). Tato kontaminovaná biomasa se dá použít jako palivo, pokud je zajištěno správné nakládání se vzniklým popelem (Perttu a Kowalik 1997).

3.4.3 Chemická stabilizace

Stabilizace kontaminovaných půd rizikovými prvky patří mezi remediační metody a používá se pro snížení mobility těchto prvků v půdě přidáním imobilizačního činidla. Stabilizace je považována za součást metody S/S (solidifikace/stabilizace). Metoda S/S se obvykle používá k popisu remediační metody, kdy je půda stabilizována pomocí fyzikálně-chemických procesů s využitím materiálů tvořící pevné kryty nebo bariéry. Stabilizace je tedy sanační metoda, která snižuje mobilitu rizikových látek a kontaminantů v životním prostředí pomocí fyzikálních či chemických prostředků. Metoda, která využívá jen chemické prostředky se nazývá chemická stabilizace. Metoda stabilizace kontaminantů v půdě se již využívá po řadu let s cílem zlepšit růst rostlin a snížit fytotoxicitu půdy (Bolan et al. 2003). Jako předběžná úprava pro metodu S/S se často používají chemická ošetření, která mohou být zahájena chemickou reakcí, která sníží toxicitu nebo mobilitu rizikových kovů. Tři typy reakcí, které lze použít k tomuto účelu jsou oxidační, redukční a neutralizační (Smith et al. 1995).

Chemická stabilizace je nákladově efektivní, bezpečná a nejméně destruktivní sanace půdy. Jedná se o aplikaci různých stabilizačních chemických látek, které snižují mobilitu kontaminantů a jejich biologickou dostupnost. Mezi vhodné materiály patří různé typy oxidů (např. oxidy a hydroxidy železa). Fyzikálně-chemické vlastnosti těchto oxidů umožňují vznik chemických reakcí mezi oxidem a přítomným

kontaminantem (např. iontem kovu), případně dochází k navázání pomocí fyzikálních sil, což vede k odstranění kovů z vodného roztoku či půdy (Komárek et al. 2013).

3.5 Sorpce

Slovo „sorpce“ je obecný pojem, který popisuje odstranění rozpuštěné látky z roztoku a je použita, když není znám mechanický postup odstraňování (Smith 1999). Při sorpci se zvyšuje koncentrace látky na fázovém rozhraní v porovnání s okolním prostředím. Sorbující látka se nazývá sorbent a sorbovaná látka se nazývá sorbát (Kozák et al. 2008). Mezi hlavní mechanismy sorpce patří mechanická sorpce, fyzikálně-chemická sorpce, biologická sorpce, fyzikální adsorpce a chemická adsorpce. Při mechanické sorpci se jedná o mechanické zadržení hrubých částic v pórech půdy, které jsou jemnější. U fyzikálně-chemické sorpce se jedná o výměnu iontů na površích v ekvivalentním poměru (viz kapitola 3.5.3 Iontová výměna). Při biologické sorpci vyšší rostliny a edafon přijímají prvky a následně je zabudovávají do organických sloučenin. Fyzikální adsorpce probíhá na rozhraní fáze pevné a kapalné. A chemická adsorpce je zadržování nerozpuštěných nebo málo rozpuštěných sloučenin. Základním rozdílem mezi fyzikální a chemickou sorpcí je síla vazeb, kdy je v případě chemické sorpce kontaminant vázán k povrchu pevněji (viz kapitola 3.4.3 Chemická stabilizace) (Šarapatka 2014). Sorpce je tedy společný a jednotný název pro tyto jednotlivé operace difúzí procesů, mezi kterými jsou velké podobnosti. Používají se při nich různé typy tuhých látek, které mohou být i mikroporézní (póry s průměrem $2 \cdot 10^{-9}$ m). Výhodou porézních látek (včetně mikroporézních) je velký specifický povrch, který je zapotřebí, aby se dosáhlo velkého styčného mezifázového povrchu na jednotku hmotnosti. Látka (kontaminant) přestupuje z tekutiny k mezifázovému rozhraní rozptýlením podél povrchu mikropórů a v objemu následně dochází k jejímu záchytu (Bína et al. 1976).

3.5.1 Adsorpce

Adsorpce je proces akumulace hmoty na rozhraní pevné a kapalné fáze, a na rozdíl od precipitace (viz kapitola 3.6 Precipitace), se při procesu nevytváří trojrozměrná molekulární struktura. Povrch, který je pevný a probíhá na něm akumulace hmoty, se nazývá adsorbent, a dvojrozměrně uspořádané molekuly, které se vytváří na povrchu, se nazývají adsorbát (Kozák et al. 2008).

Adsorpce je důležitý proces při akumulaci rizikových kovů. Tyto kovy jsou přenášeny kapalnou mobilní fází na povrch pevné fáze. Adsorpce kationtů rizikových prvků závisí na hodnotě pH prostředí, které ovlivňuje hustotu negativních nábojů na povrchu půdních koloidů. Anorganické koloidy jsou jíly, hydroxidy a oxidy kovů, uhličitany kovů a fosfáty. Nejdůležitější parametry ovlivňující adsorpci rizikových kovů na pevné materiály jsou: typ půdy, speciace kovu, koncentrace kovu, pH půdy, poměr pevných látek (hmotnostní poměr) a doba kontaktu. Obecně platí, že při vysokém pH půdy je větší retence a nižší rozpustnost kovu. Adsorpce zinku je více senzitivní vůči pH než adsorpce olova a množství adsorbovaného prvku roste skoro lineárně se zvyšujícím se pH (Bradl 2004; Tlustoš et al. 2006).

3.5.2 Absorpce

Absorpce je operace difúzních procesů, při kterých dochází ke sdílení látky. Každá složka plynné směsi má jinou rozpustnost a na základě toho se pak tyto složky oddělují ve vhodné kapalině neboli absorbentu. Princip tedy spočívá v přestupu hmoty absorbované látky z plynné fáze do fáze kapalně a hlavní je rozdíl koncentrací látky v těchto fázích. Látka má tedy jinou koncentraci ve fázi plynné a jinou ve fázi kapalně. Rychlost a účinnost absorpce závisí na velikosti mezifázové plochy. Proces také ovlivňují vlastnosti rozpouštědel a jejich vzájemné působení s technologickým plynem. S ohledem na tyto skutečnosti není tento mechanismus tolik podstatný pro popis sorpce iontů kovů na pevné materiály (Bína et al. 1976; Heymes et al. 2006).

3.5.3 Iontová výměna

Podstatou fyzikálně-chemické neboli výměnné sorpce je elektrostatická síla. Opačně nabitě částice se navzájem neutralizují. Jedná se o částice koloidní, které se vyskytují v pevné fázi půdy, a o ionty živin, které jsou přítomny v půdním roztoku. Adsorpční jevy zde vznikají v důsledku toho, že se na rozhraní těchto fází vytvoří povrchové náboje a dochází k výměně iontů mezi kapalnou a pevnou fází půdy. V půdách jsou obsaženy acidoidy (záporně nabitě), které při disociaci uvolňují H^+ a adsorbují kationty. Mezi tyto látky patří např. huminové kyseliny a jílové minerály. Také jsou zde obsaženy bazoidy (kladně nabitě), které při disociaci uvolňují OH^- a adsorbují anionty. Mezi tyto látky patří např. hydráty sesquioxidů (oxidy se třemi atomy kyslíku a dvěma atomy jiného prvku). Dále také amfolytoidy, které různě disociují v důsledku změny pH, kdy se při zvýšené kyselosti chovají spíše jako bazoidy a v zásaditém prostředí spíše jako acidoidy. Mezi výměnou sorpci patří výměnná

sorpce kationtů a výměnná sorpce aniontů. Výměnná sorpce kationtů závisí na hodnotě pH půdního roztoku, vlastnostech sorbentů, teplotě půdy, koncentraci iontů, iontové síle aj. K sorpci dochází mezi fázovým rozhraním organických a minerálních půdních koloidů a půdním roztokem. Tato sorpce se vyskytuje u většiny jílových minerálů. Výměnná sorpce aniontů se v půdách v České republice vyskytuje méně, protože se v těchto půdách vyskytuje jen malé množství kladných nábojů, které vznikají na minerálních a organických koloidech v kyselém prostředí (Richter 2004; Šarapatka 2014).

3.6 Precipitace

Precipitace je dominantní mechanismus, kterým jsou rizikové kovy imobilizovány, a to díky procesu srážení ve formě hydroxidů, které probíhá v půdním prostředí. Srážení je nejen odstraňování kovů ve formě hydroxidů, ale i dalších nerozpustných solí, jako jsou karbonáty, fosfáty nebo sulfidy. Proces srážení kovů může probíhat i při použití technologie bioremediace, kdy probíhá uvnitř nebo vně buněk mikroorganismů. Významný vliv na celý proces má hodnota pH půdního systému, která je velmi důležitým parametrem ovlivňující srážení. Obecně platí, že k maximální retenci kationových kovů dochází při $\text{pH} > 7$ a k maximální retenci aniontových kovů (např. chrom) a metaloidů (např. arsen) dochází při $\text{pH} < 7$. K precipitaci nerozpustných solí rizikových kovů a metaloidů lze použít chemickou neutralizaci k úpravě pH extrémně kyselých nebo zásaditých půd. Na druhou stranu, precipitace není dominantním mechanismem zadržování zinku v půdách vzhledem k poměrně vysoké rozpustnosti jeho sloučenin (McLean a Bledsoe 1992; Evanko a Dzombak 1997; Raclavská 1998).

Rizikové kovy jako je měď, olovo, mangan a zinek se nesrážejí při pH nižším než 7,0, což umožňuje jejich oddělení od železitých a hliníkových iontů, které se sráží při hodnotě pH 6,5. Rozpustné kovy mohou být vysráženy jako hydroxidy s použitím různých alkalických činidel jako je CaO, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH nebo NH₄OH. K dosažení ještě nižších hodnot zbytkových koncentrací rozpustných kovů mohou být použita některá další srážecí činidla jako například Na₂HPO₄, Na₂S, NaHS, FeS, NaHCO₃ a Na₂CO₃. Z literatury byl vybrán příklad aplikace různých činidel k ošetření kyselých půdních výluhů obsahujících rizikové kovy pomocí srážení. Srážení pomocí různých činidel bylo provedeno pomocí dvou procesů, kdy se jednalo o jednoduché srážení (pomocí NaOH, Ca(OH)₂) nebo kombinované srážení (pomocí NaOH/Na₂S,

NaOH/Na₂CO₃ a NaOH/Na₂HPO₄). Cílem vybrané studie bylo vyhodnotit účinnost odstraňování kovů. Při použití přídatku Ca(OH)₂ a NaOH bylo při hodnotě pH 10 zjištěno, že Ca(OH)₂ odstraní vybrané kovy lépe než použití přídatku NaOH při stejné hodnotě pH. Dále bylo zjištěno, že kombinace NaOH/Na₂S umožňuje lepší odstranění zinečnatých iontů (ale i olovnatých, manganatých a měďnatých) než kombinace NaOH/Na₂CO₃ nebo NaOH/Na₂HPO₄. Odstranění vody (pomocí vakuové filtrace) z precipitátů vzniklých během ošetření půdního výluhu se stanovilo na základě specifické odolnosti vůči filtraci (metoda SRF) v pořadí: sulfidy ($4,3 \times 10^{12}$ m/kg) < fosfáty ($6,4 \times 10^{12}$ m/kg) < hydroxidy [Ca(OH)₂] ($14,2 \times 10^{12}$ m/kg) < hydroxidy [NaOH] ($19,7 \times 10^{12}$ m/kg) < uhličitany ($26,5 \times 10^{12}$ m/kg). Schopnost odstranění vody ze vzniklých precipitátů je důležitou vlastností, protože tím dochází ke snížení objemu filtrátu, což snižuje nároky na transport a skladování. Tato schopnost je ovlivněna řadou vlivů jako je například pH, velikost částic, obsah organických látek aj. (Martínez a McBride 2004; Mirbagheri a Hosseini 2004; Islamoglu et al. 2006; Kurniawan et al. 2006; Djedidi et al. 2009).

Obecně snižování koncentrace rizikových (toxických) kovů v půdních roztocích vysvětlují autoři buď z hlediska procesů adsorpce-desorpce nebo z hlediska procesů srážení-rozpouštění, případně se může jednat o kombinaci výše zmíněných mechanismů. Koncentrace zinku v rovnovážných roztocích s půdními jílovými frakcemi a celými půdními vzorky při hodnotách pH pod 7 mohou být ovlivněny (sníženy) vlivem adsorpčních a desorpčních reakcí při různých hodnotách pH, obsahu vázaného zinku a složení půdy. Naopak při neutrálních až alkalických hodnotách pH se mohou vyskytovat srážkové a rozpouštěcí reakce zinku. Existují rovněž určité důkazy, že tvorba zinečnatých křemičitanů může řídit koncentraci zinku v roztoku za předpokladu, že chybí přírodní komplexační činidla, afinita půdy k zinku je nízká a obsah zinku je vysoký. Dokonce i při hodnotách pH nad 7 je tvorba ostatních sloučenin zinku ve většině půd nepravděpodobná, protože je zapotřebí přidání velkého množství zinku k zajištění nasycení adsorpčních míst různých složek půdy předtím, než se jeho koncentrace v půdním roztoku dostatečně zvýší pro způsobení srážení určitých sloučenin (Brümmer et al. 1983).

3.7 Modely

Půda je hlavním rezervoárem kontaminantů, protože má schopnost na sebe vázat různé chemikálie (včetně rizikových kovů). Tyto látky pak dále existují v půdách

v různých formách a různé síly je vázou na půdní částice. Proto je nezbytné studovat tyto interakce, protože toxicita chemických látek může silně záviset na tom, v jaké formě tyto látky v životním prostředí existují. Matematické a počítačové modelování pomáhá s pochopením procesů dějících se v půdě. V současné době se vyvíjí řada modelů, které mohou kvantitativně předpovídat pohyby a sorpci rizikových kovů v půdě s velkou přesností. Nicméně výzkumy pro stanovení chemických vlastností půdy by měly dále pokračovat, protože je mnoho otázek stále nezodpovězeno. Rozvoj počítačových metod je jedním z nejdůležitějších v moderní chemii životního prostředí. V 70. letech vznikla moderní disciplína chemie – chemometrie, která má za cíl zlepšit pochopení chemických informací a získat model, který by popisoval chemické jevy aplikací různých matematických metod (Szpunar-Lobinska et al. 1994; Dube et al. 2001).

Pro modelování adsorpce rizikových (toxických) kovů byly vyvinuty dva různé přístupy. Nejprve empirický modelový přístup, kde je vybrána modelová forma z pozorovaných adsorpčních dat (v závislosti na vlastnostech systému), a dále mechanistický modelový přístup (v nezávislosti na vlastnostech systému) (Majone et al. 1996; Komárek et al. 2015). Každý model je vytvořen na základě dat získaných z výsledků pozorování zjednodušeného systému, které se později převádějí na obecný vzorec (Dube et al. 2001). Mezi empirický model patří matematický výraz adsorpčních izoterem, který je založen na nalezení rovnice nejlépe sedící k reálnému průběhu adsorpce. Jeden z nejznámějších tvarů je *Freundlichova adsorpční izoterma*, pojmenována podle německého fyzikálního chemika Herberta Freundlicha, který si jako jeden z prvních uvědomil, že je možné adsorbovat látky na pevném povrchu. Na základě vlastního pozorování a výzkumu navrhl tento matematický výraz, který vyjadřuje závislost adsorbovaného množství na tlaku plynu (reakce plyn-pevná látka) nebo koncentraci v roztoku (reakce kapalina-pevná látka). Je definována jako:

$$n_{ads} = k_{fr} p^{\frac{1}{n_{fr}}} \text{ kde,} \quad (1)$$

n_{ads} adsorbované množství

k_{fr} konstanta Freundlichovy rovnice

n_{fr} parametr Freundlichovy rovnice, velmi často větší než 1

p rovnovážný tlak (případně koncentrace)

Dalším matematickým vzorcem je *Langmuirova adsorpční izoterma*, pojmenována podle amerického chemika a fyzika Irvinga Langmuira, která je základní rovnicí povrchové chemie. Je definována jako:

$$a = a_{max} \frac{k p}{1+k p} \text{ kde,} \quad (2)$$

a naadsorbované množství látky

a_{max} maximální naadsorbované množství látky

k adsorpční empirický koeficient

p tlak adsorbujícího se plynu (případně koncentrace)

Obě rovnice umožňují základní popis adsorpce včetně zisku parametrů popisující její průběh (Bradl 2004; Bulánek 2015).

Mezi mechanistické modely patří např. povrchově komplexační modely, které jsou založeny na termodynamice a používají se k popisu vazby iontů kovu na různé půdní složky, jako jsou pevné a rozpuštěné organické látky, jílové minerály a oxidy a hydroxidy kovů (např. železa nebo manganu). Jsou podobné speciálním modelům používaným k popisu komplexačních reakcí ve vodných roztocích. Používané konstanty jsou rovnovážné nebo stabilitní, a jsou méně závislé na systému, než parametry odvozené pomocí jednodušších empirických modelů (Komárek et al. 2015). Pojem „mechanistické modely“ odkazuje na všechny modely, které popisují adsorpci tím, že berou v úvahu reakce mezi ionty v roztoku a nabitým povrchem, zatímco adsorpční izotermy tyto elektrostatické interakce neberou v potaz (Lützenkirchen 2002). K dispozici jsou různé elektrostatické modely, které lze odlišit způsobem, jakým je popsána dvojité vrstvy na rozhraní pevné a kapalné fáze. Nejvíce používaný je model konstantní kapacity, model difuzní vrstvy a model trojvrstvy (Goldberg 1998).

3.8 Zinek

3.8.1 Vlastnosti

Zinek (zincum) je chemický prvek 12. skupiny periodické soustavy prvků, který má značku Zn a registrační číslo CAS 7440-66-6. Patří mezi přechodné kovy (v

některých vlastnostech se od přechodných prvků liší jako je např. uzavřená konfigurace elektronů v orbitalech 3d). Protonové číslo má 30, teplota tání je při 419,5 °C, teplota varu při 907 °C a jeho hustota je 7 140 kg/m³. Zinek je kov mající bílou barvu s namodralým leskem, který se ovšem ztrácí na vlhkém vzduchu, je křehký a až po zahřátí se dá tvarovat (Bulisová et al. 2003). Jeho rozpouštění může probíhat v koncentrovaném alkalickém louhu, vodném amoniaku nebo v roztoku chloridu amonného. Čistá voda na něj viditelně nepůsobí. Pokud je zinek čistý, proces rozpouštění může být velmi pomalý nebo k němu popřípadě vůbec nedochází. Zinek se používá do slitin, k ochraně železa před korozi a k výrobě elektrod v galvanických článcích (Brown 1982; Smith et al. 1995; Wuana a Okieimen 2011).

3.8.2 Sloučeniny

Zinek se přirozeně vyskytuje v podobě sloučenin, ve kterých je vždy pozitivně dvojmocný. Nejdůležitější sloučeninou je oxid zinečnatý (ZnO), jedná se o prášek bílé barvy, který se využívá jako bílá barva (zinková běloba), nebo také jako plnivo do barev. Další sloučeniny jsou např. hydroxid zinečnatý (Zn(OH)₂), uhličitan zinečnatý (ZnCO₃) nebo sulfid zinečnatý (ZnS) (Brown 1982; Smith et al. 1995).

3.8.3 Výskyt

Zinek je přirozenou složkou zemské kůry a neodmyslitelnou částí životního prostředí. Je přítomen ve vzduchu, půdě a vodě, kam se dostává lidskou činností, nebo v důsledku přírodních procesů. Díky svým jedinečným vlastnostem je používán v širokém spektru spotřebitelských, infrastrukturních, zemědělských a průmyslových výrobků. Pro život je velmi důležitý, protože hraje významnou roli v biologických procesech všech živých organismů (lidí, zvířat a rostlin) (ATSDR ©2011). Nachází se v lokalizovaných ložiscích a poměrně snadno se získává ze svých rud, ze kterých se následně pražením převádí na oxid, který se později redukuje uhlíkem na zinek. Rudy jsou rozšířeny po celém světě. Mezi největší producenty patří např. Kanada, Čína, Austrálie, Peru, Indie a Evropa. Nejrozšířenější rudy jsou sfalerit (ZnS, blejno zinkové, sirník zinečnatý) a smithsonit (ZnCO₃, kalamín uhličítý). Sfalerit je krychlový sulfid zinečnatý, který má žlutou, hnědou, černou nebo červenou barvu. Hojně se vyskytuje na rudních žilách a tvoří ložiska v metamorfovaných a sedimentárních horninách. Mezi další rudy patří např. červená ruda zinková (ZnO, zincit, oxid zinečnatý) a franklinit (ZnFe₂O₄), které se hojně vyskytují v Americe (Brown 1982; IZA ©2018).

3.8.4 Zinek v půdě

Pokud se rizikové prvky (např. zinek) dostanou do půdy, působí v ní až tisíce let a je velmi těžké zamezit jejich působení na rostliny a úrodnost půdy (Pavlíková et al. 2008). Zinek je v půdě obsažen v rozdílných formách a jeho množství se liší podle charakteru půdotvorného procesu a množství zinku v mateční hornině. Extrakcí lučavky královské lze zjistit preventivní hodnoty obsahu rizikového prvku v půdě. Ve vyhlášce č. 153/2016 Sb., se uvádí, že hodnota zinku pro běžné půdy (písčito-hlinité, hlinité, jílovito-hlinité a jílové) je 120 mg/kg sušiny a pro lehké půdy (písky, štěrkopísky) je 105 mg/kg sušiny. V půdách je zinek silně adsorbován na oxidy, uhličitany a jílové částice (Havel et al. 2014, IZA ©2018). Obecně se zinek snadno adsorbuje na minerály i organickou složku půdy, tudíž se ve většině půd shromažďuje na povrchovém horizontu. Snadno přístupný je v lehkých minerálních půdách s nízkým pH. V půdě se zinek nejvíce váže na hydroxidy železa a hliníku (Kabata-Pendias 2000).

3.8.5 Rizika spojená se zinkem

Zinek se přirozeně vyskytuje v půdě (asi 70 mg·kg⁻¹ v křemíkových skalách), ale jeho koncentrace rostou nepřirozeně kvůli antropogenní činnosti. Zinek se do životního prostředí dostává během průmyslových činností jako je těžba uhlí, spalování odpadů a zpracování oceli. Mnoho potravin a pitná voda obsahují určité koncentrace zinku. V pitné vodě může být zvýšená koncentrace zinku, pokud byla uložena v kovových nádržích, a průmyslové zdroje nebo místa skladování toxického odpadu mohou způsobit, že koncentrace zinku v pitné vodě dosáhne úrovně, která může způsobit zdravotní potíže. Světová výroba zinku je stále na vzestupu, což znamená, že jeho stále větší množství končí v životním prostředí. Zinek se neustále ukládá na březích řek, což může také způsobit kyselost vody. Následně mohou některé ryby hromadit zinek ve svých tělech a může dojít k biomagnifikaci potravinového řetězce. Zinek, který se nachází v půdách, může kontaminovat podzemní vodu. Také rostliny často zachycují zinek, což jejich systémy někdy nemohou zvládnout. Také může narušit/přerušit aktivitu v půdě, neboť negativně ovlivňuje aktivitu mikroorganismů a žížal, čímž zpomaluje rozpad organické hmoty (Greany 2005; Wuana a Okieimen 2011). Prostředí obsahující zinek při velmi nízkých nebo velmi vysokých koncentracích může mít nežádoucí účinky (IZA ©2018). Při nedostatku zinku v lidském těle může dojít ke zpoždění růstu, poruchám při dospívání nebo anorexii.

Naopak při větším požití zinku, než je povolená denní dávka (u mužů 15 mg/den, u žen 12 mg/den), dochází ke zvracení, nevolnosti, žaludečním křečím, anemii a poškození slinivky (Kafka a Punčochářová 2002; Havel et al. 2014).

3.9 Ferrihydrit

3.9.1 Vlastnosti a využití

Ferrihydrit je přirozeně se vyskytující materiál, který může syntetizovat rychlou hydrolyzou roztoku trojmocného železa. Jeho struktura je stále předmětem diskuzí a ani jeho chemický vzorec nebyl stále jasně pochopen. Ferrihydrit je materiál se špatnou krystalinitou, kdy na základě rentgenové difrakce vykazuje velmi široké linie. Existují dva typy ferrihydritu: 2-řádkový nebo 6-řádkový. Bylo uvedeno několik chemických vzorců ferrihydritu, které jsou v podstatě rovnocenné, tudíž mohou být redukovány na vzorec $\text{FeOOH} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$, tj. hydratovaný oxyhydroxidový vzorec železa. Průměrná velikost částic ferrihydritu je neobvykle malá. Při určování struktury materiálu v nano-měřítku je třeba vzít v úvahu jak povrch částice, tak i její vnitřek, protože ten představuje značnou část celkového objemu částice (30% celkového objemu) (Schwertmann a Cornell 1991; Zhao et al. 1994).

Ferrihydrit byl uznán v roce 1975 minerálem Mezinárodní mineralogickou asociací. Jedná se o slabě krystalický oxohydroxid železa, který má tmavě hnědou až žluto-hnědou barvu. Tento sekundární minerál obecně vykazuje z 20% tetraedrál ní strukturu (FeO_4) a z 80% oktaedrál ní strukturu (FeO_6). Jeho molekulární váha je 168,70 g/mol (vodík 0,60%, železo 66,21%, kyslík 33,19%). I když je v půdách přítomen pouze v malých koncentracích, může velice ovlivňovat půdní vlastnosti. Hraje důležitou roli při transportu mnoha sloučenin v přírodě díky svému velkému specifickému povrchu ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$) a vysoké povrchové reaktivitě. Díky jeho morfologii je velmi vhodný pro sorpci iontů rizikových kovů. Ferrihydritové transformační reakce (přeměna na krystalické formy, např. goethit) jsou ovlivněny četnými faktory, jako je teplota, koncentrace, pH, stejně jako přítomnost různých druhů aditiv. Obvykle je přeměna v nepřítomnosti přísad pomalá.

3.9.2 Výskyt

Ferrihydrit je přítomný v různých prostředích na povrchu Země. Je jedním z nejběžnějších oxohydroxidů železa v půdách a sedimentech, kde se vyskytuje jak přirozeně, tak v důsledku lidských činností. Nalézt ho můžeme v půdách, které

podléhají rychlému zvětrávání, a kde se vyskytují křemičitany nebo organické anionty, které brání tvorbě více krystalických oxidů železa. Dále se také vyskytuje v lokálně rozšířených usazeninách v prostředí s vysokým obsahem železa. Vyskytuje se např. v Kanadě, Austrálii, Rakousku, Číně, Egyptě, Finsku, Francii, Německu, Řecku, Itálii, USA a také v České republice v Příbrami (Childs 1992; Jambor a Dutrizac 1998; Cismasu et al. 2011; Bompoti et al. 2017; Hudson Institute of Mineralogy ©1993-2018).

3.9.3 Sorpce zinku na ferrihydrit

Zinek je poměrně mobilní prvek (Kiikkila 2003) a díky velké rozmanitosti jeho sloučenin v půdách je relativně jednoduché vybrat vhodné stabilizační činidlo. V půdě mohou ionty zinku tvořit komplexy s jílovými minerály, hydroxidy a oxidy. K imobilizaci zinku jsou používány např. oxidy a oxohydroxidy železa jako je ferrihydrit. Povaha sorpčních komplexů je do značné míry závislá na vlastnostech sorbentu (ferrihydritu) a na speciaci zinku ve studovaném prostředí. Sorpce zinečnatých iontů na ferrihydrit byla zkoumána makroskopickými a spektroskopickými studiemi. Interakce mezi ferrihydritem a zinečnatými ionty je velice citlivá na změny pH, iontové síly, poměru ferrihydritu a zinku a na změny teploty. Studie ukazují, že ionty zinku se sorbují na povrch ferrihydritu díky endotermickým chemickým reakcím. Zinek tvoří jednojaderný dvojjaderný komplex s ferrihydritem při nižší sorpční hustotě a při nižších hodnotách pH (< 6,5). Zatímco při vyšší sorpční hustotě a vyšší hodnotě pH (> 6,5) tvoří vícejaderné komplexy na bázi hydroxidu zinečnatého (Manceau et al. 2004; Trivedi 2004).

3.10 Křemen

3.10.1 Vlastnosti a využití

Křemen (SiO_2 , oxid křemičitý) je nejrozšířenější sloučeninou křemíku, který je po uhlíku nejvíce zastoupeným prvkem zemského povrchu. Některé odrůdy křemenu jsou různě zbarvené a používají se jako polodrahokamy (ametyst-fialový, růžínin-růžový, křišťál-čirý atd.) a některé mají amfoterní charakter (opál, achát, pazourek atd.). Nejčastěji je šedý, bělošedý, šedohnědý nebo průsvitný. Mléčný křemen má bílou barvu, díky velkému množství plynokapalných uzavřenin, železitý křemen má barvu červenou, žlutohnědou až žlutou od inkluzí minerálů železa. Křemen ovlivňuje propustnost půdy. Používá se jako surovina pro různě průmyslové aplikace. Štěrka a

křemenný písek jsou základní stavební surovinou, používají se do malty, omítky a betonu.

3.10.2 Výskyt

Křemen je velmi hojný minerál (tvoří asi 15% zemské kůry). Vyskytuje se v horninách jako je rula, žula, pískovec aj. Je velmi odolný vůči zvětrávání, a proto se hromadí v sedimentech. Obvykle se v přírodě nevyskytuje čistý, ale obsahuje např. oxid železitý nebo jiné kovy (Brown 1982; Bulisová et al. 2003; Kohobhange et al. 2018).

3.10.3 Sorpce zinku na křemen

Reaktivní schopnost iontů sorbovat se na křemen se řadí v tomto pořadí: $\text{Ca} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$ při podmínkách: teplota 30 °C, pH roztoku = 6,5 a iontová síla $I = 0,01 \text{ mol/l}$. Křemen je velmi důležitý minerál obsažený v půdách a sedimentech, který je schopen adsorbovat stopové kovy z roztoků. Hraje klíčovou roli při regulaci kvality vody v životním prostředí a ovlivňuje akumulaci a migraci rizikových kovů, jako je např. zinek, mezi sedimentem a vodou (Honghai et al. 1999). Hlíny (zejména bentonit, zeolit a křemenný písek) jsou často používány jako bariéry pro skládkování, aby bylo zabráněno kontaminaci podloží a podzemních vod výluhem obsahujícím rizikové kovy. Složení křemenného písku je: 80-90% křemen, 5-10% slída, 3-8% kaolinit, 2-5% rulit a 4-6% siderit. Sorpce zinku a olova na těchto jílech byla studována jako funkce času, a bylo zjištěno, že počáteční hodina byla dostatečná doba k výměně většiny kovových iontů z roztoku. Retenční účinnost jílových vzorků byla v tomto pořadí: bentonit > zeolit > křemenný písek. Ať už byl použit jakýkoliv vzorek, olovo bylo zadrženo více než zinek (Jablonovska a Štyriaková 2006).

4. Experimentální část

4.1 Metodika

4.1.1 Použité roztoky a chemikálie

K přípravě roztoků pro jednotlivé experimenty byla použita demineralizovaná voda, která je v laboratořích využívána pro chemické experimenty. Ke každému experimentu bylo zapotřebí připravit čerstvý roztok zinku (s použitím $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o dané koncentraci elektrolytu (s použitím NaNO_3). Navážka byla vypočítána pomocí vzorce:

$$m = c \cdot V \cdot M \quad \text{kde,} \quad (3)$$

mnavážka rozpuštěné látky (g)

ckoncentrace rozpuštěné látky (mol/l)

Vobjem roztoku (l)

Mmolární hmotnost rozpuštěné látky (g/mol)

Vypočtené množství $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro získání 10^{-4} M roztoku bylo rozpuštěno v 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M NaNO_3 pro dodržení konstantní iontové síly v roztoku. Zředěním těchto roztoků bylo následně docíleno získání roztoků o nižší koncentraci zinku (10^{-5} M a 10^{-6} M). Ředění bylo provedeno s využitím roztoku, který obsahoval požadovanou koncentraci NaNO_3 . Množství roztoku zinku o koncentraci 10^{-4} M, kterou bylo nutné zředit, bylo zjištěno podle vzorce:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad \text{kde,} \quad (4)$$

V_1, V_2 objemy směřovaných roztoků 1 a 2 (l)

c_1, c_2 koncentrace rozpuštěné látky (zinku) v roztocích 1 a 2 (mol/l)

Při experimentech bylo zapotřebí zvyšovat nebo snižovat pH roztoků, k čemuž byly využity roztoky NaOH a HNO_3 o koncentracích 1 M, 10^{-1} M a 10^{-2} M.

V experimentech byly jako pevné sorbenty využity dva typy materiálů, a to ferrihydrit a křemen. Oba materiály jsou běžně dostupné k sorpčním experimentům

v rámci laboratorní činnosti na katedře geoenvironmentálních věd na FŽP, ČZU v Praze. Ferrihydrit byl synteticky připraven v rámci jiných projektů a křemen byl dodán společností LB MINERALS, s.r.o., zabývající se těžbou, následnou úpravou a prodejem těchto sorbentů.

4.1.2 Adsorpční hrany

Adsorpční hrany jsou používány ve studiích adsorpčního chování rizikových kovů na různé adsorbenty, včetně minerálů a oxohydroxidů železa (Qinghai et al. 2015). Vyjadřují závislost adsorbované koncentrace (v %) na hodnotě pH a jsou základem pro následné pokročilé mechanistické adsorpční modelování, které však nebylo součástí této bakalářské práce. Standardně jsou adsorpční hrany konstruovány za použití různých koncentrací kovů a při různých iontových silách (pro vyhodnocení elektrostatických účinků vyplývajících z různých iontových sil). Každá adsorpční hrana je realizována titrací směsi pomocí HNO_3 a NaOH . Procento adsorbovaných kovů se vypočítá jako rozdíl mezi koncentrací kovu v počáteční kontrolní alikvotní části a koncentrací v roztoku po sorpci (Komárek et al. 2014). Dle stejného principu byly provedeny experimenty v rámci této bakalářské práce, kdy bylo cílem analyzovat (ad)sorpci zinku na vybrané půdní komponenty ferrihydrit a křemen při hodnotách pH od 3 do 10. Experiment probíhal po 3 dny za pokojové teploty a využívány byly rozdílné koncentrace zinku (10^{-4} M, 10^{-5} M a 10^{-6} M) připravené v roztocích elektrolytu NaNO_3 (10^{-1} M, 10^{-2} M a 10^{-3} M). Příprava roztoků a navažování materiálu probíhalo během prvního dne experimentu. Nejdříve byl navážen pevný materiál, tzn., ferrihydrit nebo křemen, podle toho, jaký materiál byl zrovna využíván k adsorpčnímu experimentu. Poté bylo zapotřebí připravit roztok zinku o potřebné koncentraci vzniklý rozpuštěním v již připraveném elektrolytu NaNO_3 potřebné koncentrace (případně bylo provedeno ředění, aby bylo dosaženo nižších koncentrací zinku). Připravený roztok (500 ml) byl smíchán s již naváženým materiálem (2 g/l). Tato směs byla 24 hodin míchána pomocí orbitální třepačky (GLF 3005) za teploty 25 °C. Druhý den bylo z každé směsi nejprve odebráno 10 ml vzorku, který sloužil k získání informace o rovnovážné hodnotě pH, tzn. hodnotě pH bez úprav, a následně byly hodnoty pH upravovány pomocí NaOH a HNO_3 (o koncentraci 1 M, 10^{-1} M, 10^{-2} M) na požadovanou hodnotu. Postupně byly při každé hodnotě pH odebrány vzorky (10 ml) od hodnoty pH 10 až po hodnotu pH 3 při rozdílu hodnoty pH 0,5. Měření pH bylo provedeno pomocí pH metrů (pH7310, WTW, Germany) s využitím pH sond (SenTix

41, WTW, Germany). Přístroj bylo zapotřebí kvůli co nejpřesnějším výsledkům před každým měřením zkalibrovat pomocí třech pufrů (pH 4,01, 7,00 a 10,00). Vzorky, které byly postupně odebrány, byly poté vloženy do programovatelného rotátoru (Multi RS-60), který byl nastaven na konstantní míchání po dobu 24 hodin, která byla stanovena jako doba potřebná k ustálení rovnováhy. Třetí den bylo ve všech vzorcích změřeno pH, které již bylo ustáleno, tzn. rovnovážná hodnota pH. Dále bylo nutné, aby se před samotnou filtrací usadila pevná fáze ve vzorcích, a k tomu byla využita centrifuga (UNIVERSAL 320 centrifuge, 4500 rpm), do které byly na 10 minut vloženy všechny vzorky. Po uběhlých 10 minutách byly vzorky z centrifugy vyndány a každý vzorek byl přefiltrován přes 0,45 μm filtr s celulózovou membránou, aby byl roztok zbaven pevné fáze kvůli následným analýzám. Závěrečným krokem bylo odeslání vzorků k analýze, která byla provedena pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent Technologies 700 Series). Celkové množství prvků obsažených v roztocích bylo získáno na základě zaslaných výsledků a bylo vypočteno adsorbované množství zinku na pevný materiál tím, že byla dána do poměru koncentrace před adsorpcí a koncentrace v roztoku po adsorpci. Totožným postupem byl proveden i experiment bez přidání ferrihydritu nebo křemene. Výsledky tohoto typu experimentu udaly množství vysráženého (precipitovaného) zinku ve vodném roztoku o různých počátečních koncentracích zinku (10^{-4} M, 10^{-5} M a 10^{-6} M) v 10^{-2} M elektrolytu při hodnotách pH od 3 do 10.

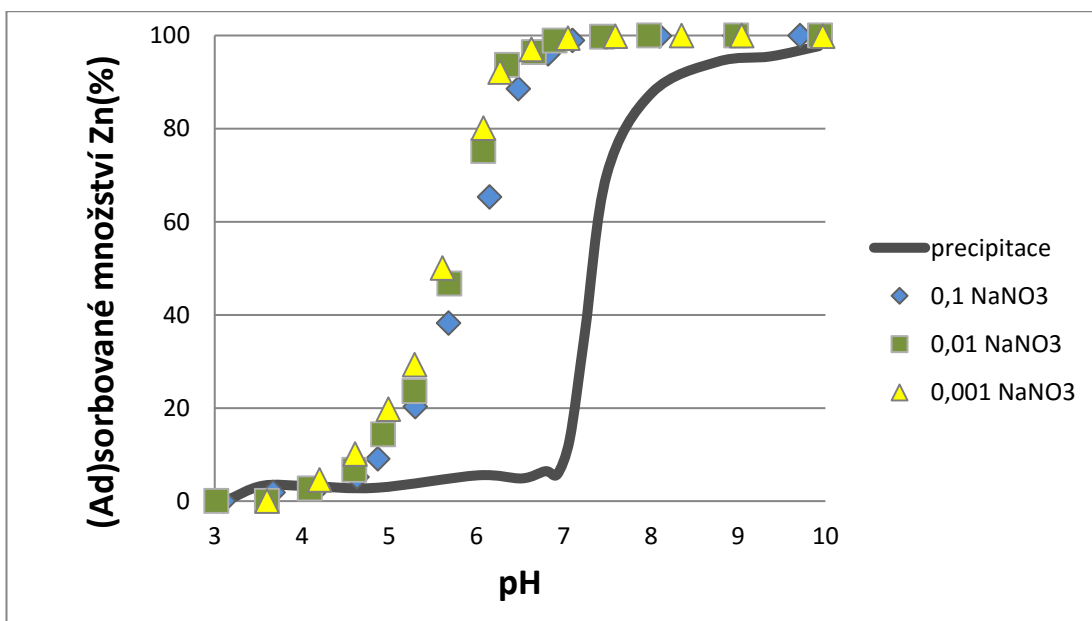
Po každém experimentu bylo důkladně umyto laboratorní nádobí, aby při dalších výzkumech a experimentech bylo zabráněno zkreslení výsledků v důsledku znečištění vzorků. Existují pravidla správného nakládání s použitými skleněnými a plastovými nádobami, a proto byly nejdříve vyčištěny a opláchnuty v demineralizované vodě, a následně vloženy do nádoby s šestiprocentní kyselinou (tzv. kyselá lázně). Konečným krokem bylo opláchnutí nádobí opět v demineralizované vodě a umístění do sušárny s teplotou 45 °C.

4.2 Výsledky

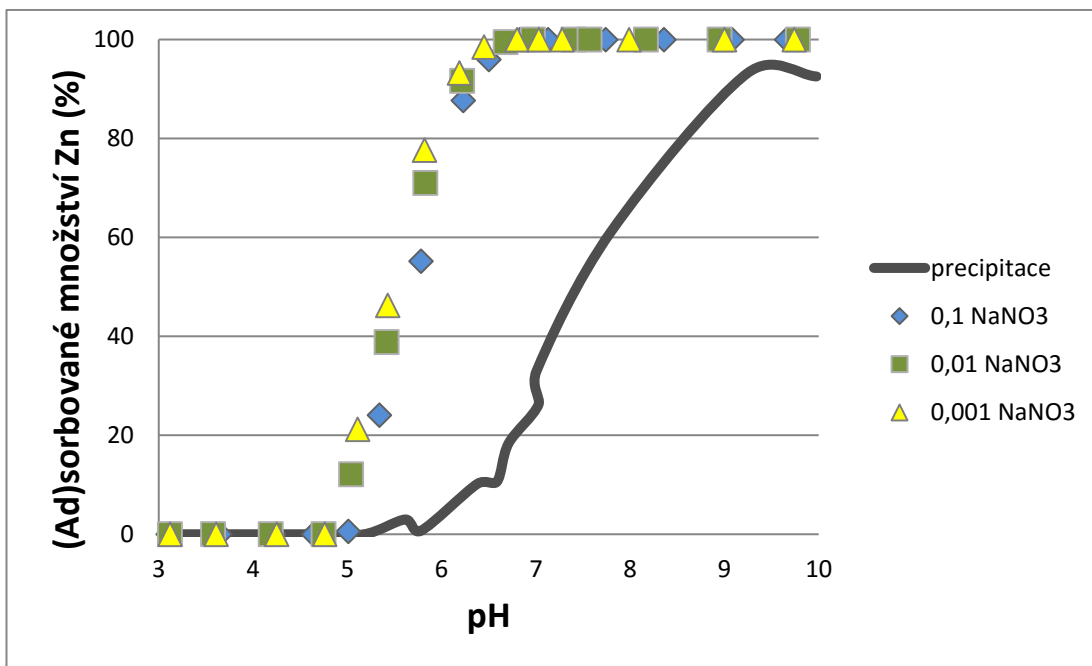
4.2.1 Ferrihydrit

Na obr. č. 1-3 lze vidět množství adsorbovaného zinku (v %) na materiál ferrihydrit při rozdílných hodnotách pH (3-10), koncentracích zinku (10^{-4} M, 10^{-5} M a 10^{-6} M) a koncentracích elektrolytu (10^{-1} M, 10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO_3) (označeno body). Také je zobrazen proces precipitace, který byl proveden za stejných podmínek bez

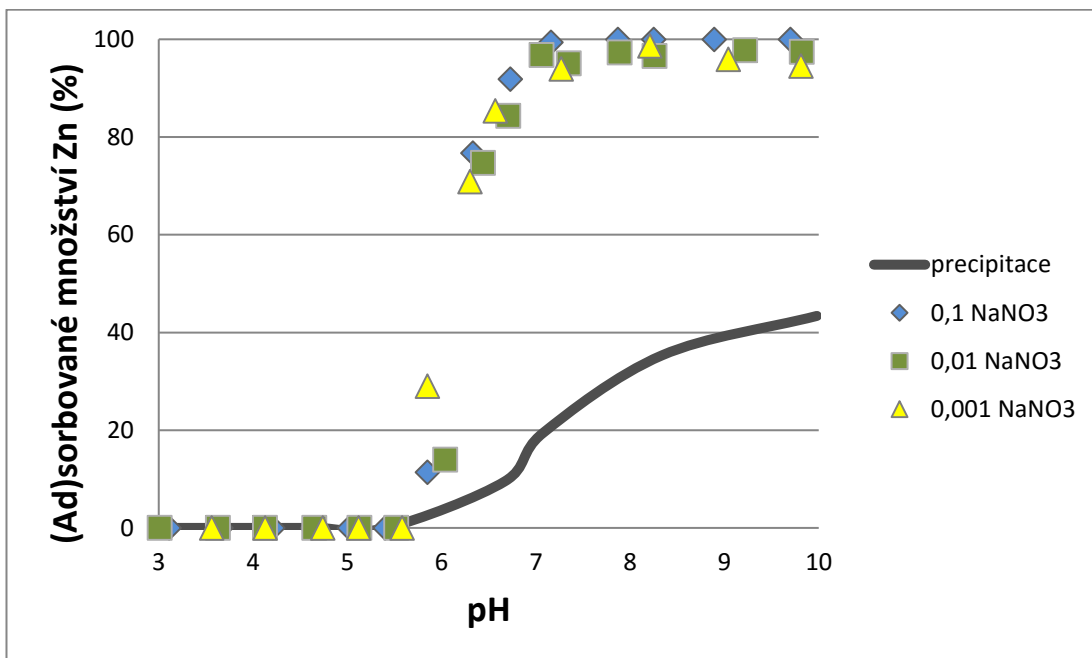
přidání ferrihydritu (označeno spojitou čarou). Jak je zobrazeno na obr. č. 1, při počáteční koncentraci zinku 10^{-4} M a při využití nejsilnějšího elektrolytu (10^{-1} M NaNO_3) se zinek začal sorbovat již při nízkých hodnotách pH (3-4). Sorbované množství se postupně zvyšovalo až dosáhlo 100%, a to při hodnotách pH 8-9. V případě dalších dvou slabších elektrolytů (10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO_3) probíhala sorpce zinku obdobně. Sorpce začala probíhat při hodnotě pH 4, okolo hodnot pH 6-7 sorpce dosahovala 80% a téměř 100% dosáhla při hodnotě pH 8. Na obr. č. 1 lze také vidět, že se zinek začal srážet (bez přídavku ferrihydritu) při koncentraci zinku 10^{-4} M již při nízkých hodnotách pH (3,5), ale jen v malém množství, než byla dosažena hodnota pH 7, kdy se zinek začal srážet ve velkém množství. Mezi hodnotami pH 7-8 došlo k 80% nárůstu a při hodnotách pH 10 precipitace dosáhla téměř 100%. Na rozdíl od sorpce probíhající při počáteční koncentraci zinku 10^{-4} M již při hodnotách pH 3-4, začala sorpce při počáteční koncentraci zinku 10^{-5} M až při hodnotách pH 5, jak je zobrazeno na obr. č. 2, ale 100% sorpce bylo dosaženo již při hodnotě pH 7, a to pro všechny elektrolyty. Ke srážení zinku začalo docházet až při hodnotách pH 5 a 100% množství vysráženého zinku nebylo dosaženo. K největšímu srážení došlo při hodnotě pH 9, kdy bylo vysráženo 93% zinku. Jak lze vidět na obr. č. 3, při počáteční koncentraci zinku 10^{-6} M začala sorpce v elektrolytu 10^{-1} M NaNO_3 při hodnotách pH 5-6 a ke 100% zvýšení sorpce došlo mezi hodnotami pH 5,5 - 8. V elektrolytech 10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO_3 se zinek začal sorbovat při hodnotě pH 6 a nejvyšší sorbované množství bylo 98%. Proces precipitace začal až při hodnotě pH 5,5 a bylo dosaženo jen 43% vysráženého množství zinku, a to při hodnotě pH 10.



Obr. č.1: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na ferrihydrit a precipitační hrana (spojitá linie) bez přidavku ferrihydritu (počáteční koncentrace zinku 10^{-4} M).



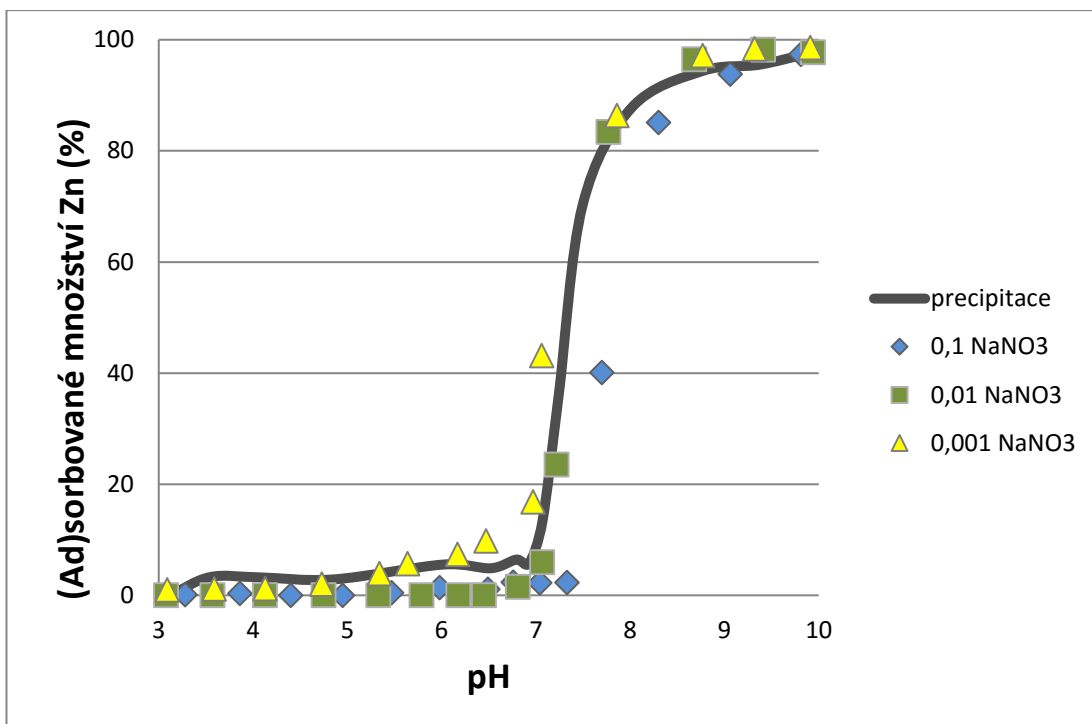
Obr. č. 2: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na ferrihydrit a precipitační hrana (spojitá linie) bez přidavku ferrihydritu (počáteční koncentrace zinku 10^{-5} M).



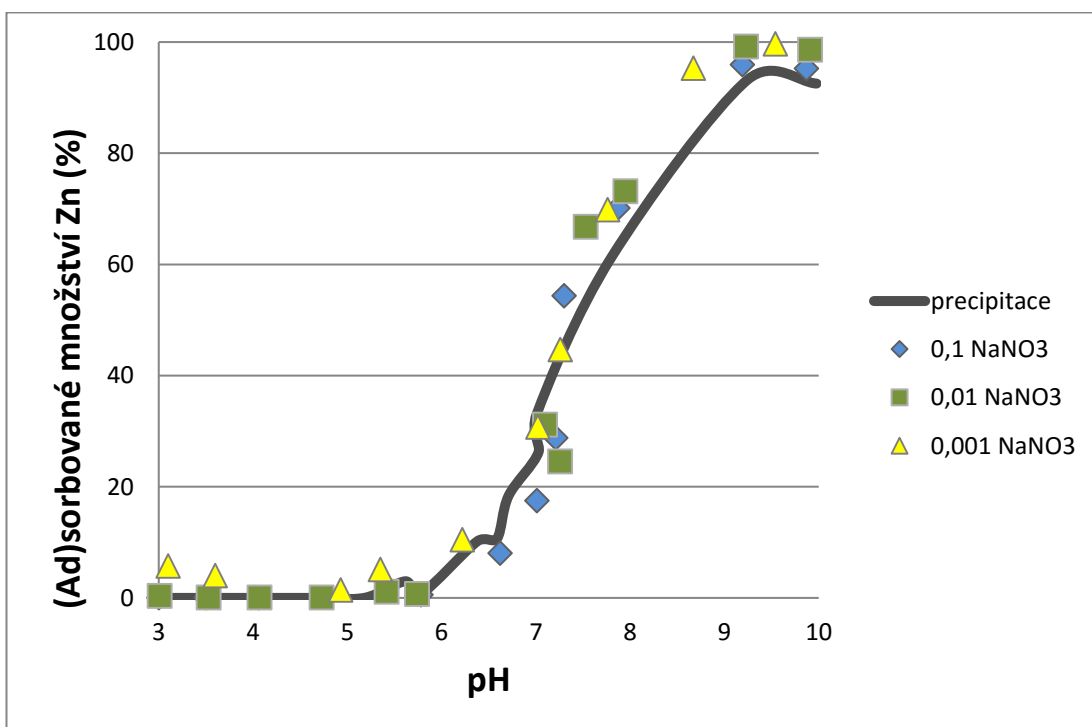
Obr. č. 3: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na ferrihydrit a precipitační hrana (spojitá linie) bez přidavku ferrihydritu (počáteční koncentrace zinku 10^{-6} M).

4.2.2 Křemen

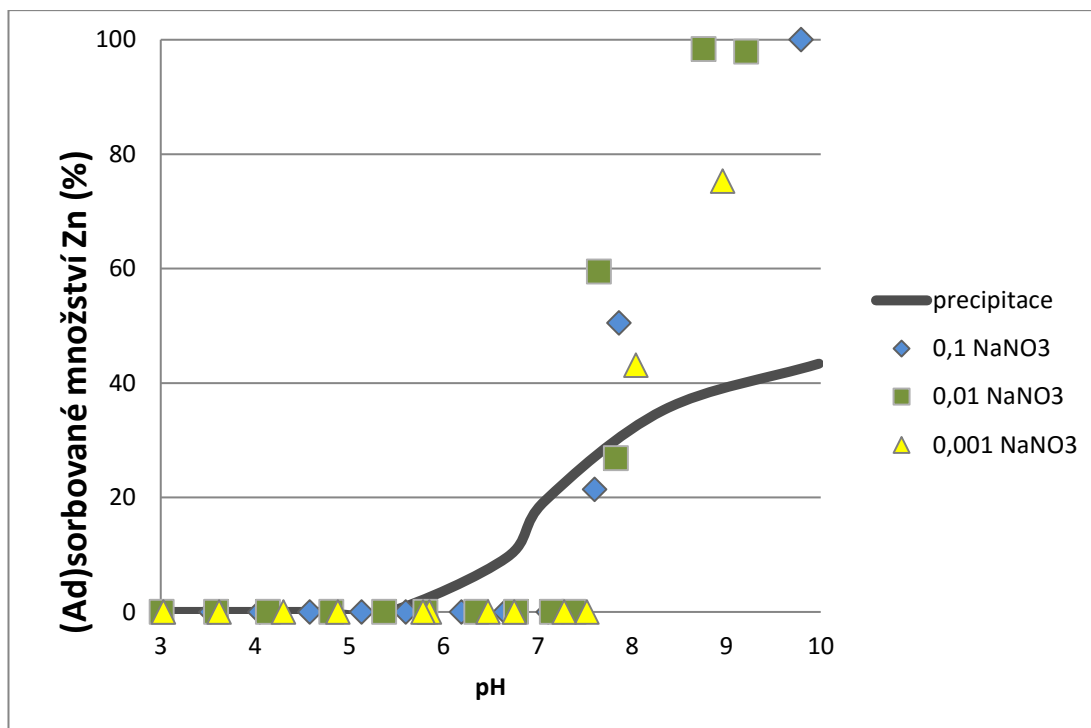
Na obr. č. 4-6 lze vidět množství adsorbovaného zinku (v %) na materiál křemen při rozdílných hodnotách pH (3-10), koncentrací zinku (10^{-4} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M) a koncentracích elektrolytu (10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M NaNO₃) (označeno body). Také je zobrazen proces precipitace, který byl proveden za stejných podmínek bez přidání křemene (označeno spojitou čarou). Jak je zobrazeno na obr. č. 4, při počáteční koncentraci zinku 10^{-4} M a při využití nejsilnějšího elektrolytu (10^{-1} M NaNO₃) se zinek při počátečních hodnotách pH sorboval na křemen jen málo a hodnota adsorbovaného množství začala stoupat až při hodnotě pH 6. Mezi hodnotami pH 7,5 a pH 10 se sorpce zvýšila o 57%. Sorpce u dalších dvou elektrolytů NaNO₃ se z počátku lišila tím, že v elektrolytu 10^{-2} M NaNO₃ při počátečních hodnotách pH vůbec neprobíhala, podobně jako u elektrolytu 10^{-1} M NaNO₃, zatímco u elektrolytu 10^{-3} M NaNO₃ sorpce začala již při hodnotě pH 3. Ani v jednom z těchto případů nebylo dosaženo hodnoty adsorbovaného množství 100%. Jak můžeme vidět na obr. č. 4., precipitace probíhala obdobně jako sorpce, tudíž je předpokládán převládající vliv precipitace. Na obr. č. 5., je zobrazena sorpce při počáteční koncentraci zinku 10^{-5} M, kde je viditelné, že v elektrolytu 10^{-1} M a 10^{-2} M NaNO₃ začala sorpce probíhat až při hodnotě pH 5 a nedosáhla 100%. V nejslabším elektrolytu 10^{-3} M NaNO₃ sorpce začala probíhat již při hodnotě pH 3 a postupně stoupala, až dosáhla 100% při hodnotě pH 10. Z obr. č. 5., je také viditelné, že proces precipitace při nízkých hodnotách pH vůbec neprobíhal, ale následně při vyšších hodnotách pH rovněž kopíroval linii sorpce. Jak můžeme vidět na obr. č. 6., při počáteční koncentraci zinku 10^{-6} M a u všech elektrolytů NaNO₃ sorpce při počátečních hodnotách pH vůbec neprobíhala, a to až do vyšších hodnot pH 7-8. Sorpce však dosáhla 100% sorbovaného množství zinku na křemen v elektrolytech (10^{-1} a 10^{-2} M NaNO₃). Jak můžeme vidět na obr. č. 6., k precipitaci při nižších hodnotách pH také vůbec nedocházelo. Při pH 10 dosáhla precipitace 43%. Hodnoty sorpce a precipitace se tedy více odchylovaly než při vyšších koncentracích zinku.



Obr. č. 4: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na křemen a precipitační hrana (spojitá linie) bez přidavku křemene (počáteční koncentrace 10^{-4} M).



Obr. č. 5: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na křemen a precipitační hrana (spojitá linie) bez přidavku křemene (počáteční koncentrace zinku 10^{-5} M).



Obr. č. 6: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na křemen a precipitační hrana (spojitá linie) bez přidavku křemene (počáteční koncentrace zinku 10^{-6} M).

4.3 Diskuze

Jak již bylo zmíněno v rešeršní části bakalářské práce, (ad)sorpční chování kovů závisí na hodnotě pH. Kovy ve formě kationtu, zda se jedná o zinečnaté ionty, se více adsorbují při zvýšeném pH (Šrámek a Zeman 2004). Výsledkem experimentální části byl získ standardních tvarů adsorpčních hran, a to pro všechny měřené koncentrace zinku, elektrolytu i aplikované materiály. Z výsledků sorpce zinku na ferrihydrit je patrné, že při použití různých koncentrací zinku a elektrolytů NaNO_3 probíhala obdobně s malými rozdíly. Při vyšších koncentracích zinku začala sorpce zinku při nižších hodnotách pH, než při nižších koncentracích. Naopak množství sorbovaného zinku dosáhlo 100% při nižších hodnotách pH u nižších koncentrací zinku než u vyšších koncentrací. Sorpce dosáhla 100% při koncentraci zinku 10^{-4} M a 10^{-5} M u všech elektrolytů, zatímco při koncentraci zinku 10^{-6} M u elektrolytu 10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO_3 bylo dosaženo nejvyššího množství sorbovaného zinku kolem 98%. Precipitace začala u vyšších koncentrací zinku při nižším pH než u nižších koncentrací zinku, kde se zinek začal srážet až při hodnotách pH 5-6. Z výsledků sorpce zinku na křemen je patrné, že při použití různých koncentrací zinku a elektrolytů NaNO_3 probíhala sorpce rozdílně. Sorpce u koncentrace zinku 10^{-4} M začala u všech

elektrolytů při jiných hodnotách pH. U elektrolytu 10^{-3} M NaNO_3 začala sorpce již při hodnotách pH 3, zatímco u elektrolytu 10^{-2} M a 10^{-1} M NaNO_3 až při vyšších hodnotách pH. Sorpce ani v jednom z případů nedosáhla 100%. Při koncentraci zinku 10^{-5} M a 10^{-6} M sorpce probíhala pro všechny elektrolyty NaNO_3 s velkými rozdíly a při nejnižší koncentraci při hodnotách pH 3-7 sorpce neprobíhala vůbec. Na základě srovnání získaných výsledků je patrné, že se zinek sorboval lépe na ferrihydrit než na křemen. U ferrihydritu byl tvar křivek grafů téměř stejný (obr. č. 1-3), naopak u křemene jsou patrné výkyvy hodnot (obr. č. 4-6). Největší výkyvy hodnot jsou však viditelné na obr. č. 6, kdy byla použita nejnižší koncentrace zinku. Což mohlo být zapříčiněno odlišnými sorpčními schopnostmi materiálu při různých koncentracích zinku, nebo při rozdílných hodnotách pH (vliv precipitace při vyšších koncentracích zinku a kombinace adsorpce-precipitace při nižších koncentracích zinku). V případě ferrihydritu lze dle průběhu adsorpčních hran vyhodnotit, že hlavním adsorpčním mechanismem bude chemická adsorpce, protože nedošlo k posunu adsorpčních hran vlivem různých sil elektrolytu. Detailní popis mechanismu by však musel být proveden pokročilým modelováním naměřených adsorpčních hran (Hudcová et al. 2018). Obecně však tyto výsledky odpovídají tomu, že je ferrihydrit vhodný sorbent pro kovy včetně zinku (Trivedi et al. 2004). Naopak u adsorpčních hran zinku na křemen je patrné, že je převládajícím mechanismem samotná precipitace (převážně u vyšších koncentracích zinku). Nízká sorpční efektivita křemene pro zinek odpovídala výsledkům z literatury, kde je uvedeno, že křemen není příliš efektivní sorbent pro kovy včetně zinku (Jablonovska a Štyriaková 2006; Kang et al. 2014).

Sorpce zinku na ferrihydrit byla srovnána na základě dostupné literatury (Trivedi et al. 2004), kde byla sorpce zkoumána při hodnotách pH (4,0-8,0), při použití různých sil elektrolytu (10^{-3} M - 10^{-1} M NaNO_3), koncentrace zinku (10^{-8} M - 10^{-2} M) a při různých teplotách (4-25 °C). Závěry naznačují, že při daných hodnotách pH a za těchto teplotních podmínek, sorpce zinku na ferrihydrit může být popsána jedním reakčním mechanismem (pod hodnotu nasycení, tzn. bez vlivu precipitace). Jedná se o tvorbu silných endotermních chemických vazeb s povrchem, což odpovídá i výsledkům získaným v rámci této bakalářské práce, kdy byla určena chemická adsorpce jako hlavní mechanismus záchytu zinku. Malé změny teploty však měly velký dopad na afinitu zinku na povrch ferrihydritu (sorpční kapacita se snížila až o 4 řády), když klesla teplota z 25 na 4 °C, a to pro všechny hodnoty pH. Sorpce zinku je

tudíž závislá na změnách pH, teplotě a poměru sorbátu/sorbentu (Trivedi et al. 2004). Sorpční hrany v uvedené literatuře popisující sorpci zinku na ferrihydrit ukazují, že při všech $\text{pH} > 4,5$ je procento sorbovaného zinku na ferrihydrit nezávislé na iontové síle, což naznačuje, že dominantním mechanismem je chemická adsorpce. Na rozdíl od experimentu měřeného v rámci bakalářské práce (viz kapitola 4.1 Metodika a 4.2 Výsledky), byly v uvedené literatuře (viz výše v textu), voleny jiné podmínky, avšak některé se s experimentem uvedeným v této bakalářské práci tolik nelišily. Příkladem mohou být data z literatury pro koncentrace zinku $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ v 10^{-2} M elektrolytu, kdy bylo nasorbováno 20% zinku při hodnotě pH 4 a 100% bylo dosaženo při hodnotě pH 8, což naznačuje, že při hodnotách pH 4 a 8 bylo nasorbováno větší množství zinku, než při stejných hodnotách u experimentu měřeného v rámci této bakalářské práce, kdy při hodnotě pH 4 bylo naměřeno téměř 3% a při hodnotě pH 8 téměř 100% adsorbovaného množství zinku. Při koncentraci zinku 10^{-5} M v 10^{-3} M elektrolytu bylo při hodnotě pH 4 množství sorbovaného zinku téměř 30% a 100% bylo také dosaženo při hodnotě pH 8, zatímco u experimentu měřeného v rámci této bakalářské práce bylo naměřeno za stejných podmínek 0% adsorbovaného zinku při hodnotě pH 4 a také 100% adsorbovaného množství zinku při hodnotě pH 8. Při pH 8 byla v uvedené literatuře pozorována 100% účinnost téměř u všech koncentrací a elektrolytů, což bylo u experimentu měřeného v rámci této bakalářské práce také pozorováno ve většině koncentrací zinku a elektrolytů. Waychunas et al. (2002) poskytly rovněž významný pohled na sorpci zinku na ferrihydrit při neutrálním pH při volbě různých reakčních podmínek. Zjistili, že zinek tvoří povrchové komplexy (chemická adsorpce) s ferrihydritem při nižší sorpční hustotě, zatímco povrchová precipitace hydroxidu zinečnatého probíhá při vyšších koncentracích. Dyer et al. (2014) rovněž potvrdili, že zinek tvoří na povrchu ferrihydritu povrchové komplexy, tedy že se jedná o vliv chemické adsorpce. Získané výsledky v rámci bakalářské práce tedy na základě vyhledané literatury potvrzují, že chemická adsorpce je hlavním mechanismem sorpce zinku na ferrihydrit. Ferrihydrit se tím pádem řadí k efektivním sorbentům ovlivňující mobilitu zinku, což může hrát významnou roli i v půdním prostředí, kde se ferrihydrit běžně vyskytuje.

5. Závěr

Z teoretické části této bakalářské práce plyne, že kontaminace půdy rizikovými (toxickými) kovy (např. zinkem) je způsobena především průmyslovou činností a ve spojení s dalším antropogenním znečištěním představuje velké riziko pro všechny živé organismy včetně lidí. Je proto nezbytné snížení nebo odstranění těchto kontaminantů z půdy pomocí remediačních technologií. Jako vhodná metoda remediace půd se jeví chemická stabilizace, která snižuje mobilitu rizikových (toxických) prvků v půdě přidáním imobilizačního činidla, jako jsou např. různé typy oxidů a hydroxidů. V experimentu provedeného v rámci této bakalářské práce byly měřeny adsorpční hrany, které vyjadřují závislost adsorbovaného množství zinku na pH. U ferrihydritu byl tvar křivek grafů téměř stejný, naopak u křemene byly patrné výkyvy hodnot. V případě ferrihydritu byla hlavním adsorpčním mechanismem chemická adsorpce, protože nebyl patrný vliv iontové síly. Naopak u adsorpčních hran zinku na křemen bylo patrné, že byla převládajícím mechanismem samotná precipitace (převážně u vyšších koncentracích zinku). Na základě porovnání získaných výsledků je možné říci, že se zinek lépe sorbuje na ferrihydrit než na křemen. Ferrihydrit tedy hraje významnou roli, jako sorbent kovů včetně zinku v půdách. Pro detailní mechanismus adsorpce zinku na ferrihydrit (např. typ povrchových komplexů) by však bylo nezbytné provést pokročilé modelování adsorpčních hran.

6. Seznam použitých zdrojů a literatury

ALLEN J. P., TORRES I.G., 1991: Physical Separation Techniques for Contaminated Sediment. Recent Developments in Separation Science. CRC Press, West Palm Beach.

ALLOWAY B.J., 1995: Heavy Metals in Soils. Springer Science & Business Media, London: 368.

ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, ©2011: Zinc (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z <<https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=54>>.

BENEŠ S., 1994: Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí (II. část). Ministerstvo zemědělství České republiky, Praha: 159.

BÍNA J., et al., 1976: Malá encyklopedie chemie. Nakladatelství technické literatury. Praha: 796.

BOLAN N. S., ADRIANO D. C., CURTIN D., 2003: Soil acidification and limit interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Advances in Agronomy* 78: 215-272.

BOMPOTI N., CHRYSOCHOOU M., MACHESKY M., 2017: Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge. *Chemical Geology* 464: 34-45.

BORŮVKA L., HUAN-WEI CH., KOZÁK J., KRIŠTOUFKOVÁ S., 1996: Heavy Contamination of soil with Cadmium, Lead and Zinc in the Alluvium Litavka River. *Rostlinná výroba* 42 (12): 543-550.

BRADL H. B., 2004: Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 1-18.

BROWN G. I., 1982: Úvod do anorganické chemie. SNTL, Praha: 330.

BRÜMMER G., TILLER K. G., HERMS U., CLAYTON P. M., 1983: Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma* 31 (4): 337-354.

BULÁNEK R., 2015: Povrchové jevy na pevných látkách. Univerzita Pardubice, Pardubice: 118.

BULISOVÁ J., et al. 2003: Ottova všeobecná encyklopedie ve dvou svazcích M-Ž. Ottovo nakladatelství, s.r.o. Praha: 752.

CISMASU A. C., MICHEL F. M., TCACIU A. P., TYLISZCZAK T., BROWN G.E., 2011: Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. *Comptes Rendus Geoscience* 343: 210-218.

DJEDIDI Z., BOUDA M., SOUISSI M. A., CHEIKH R. B., MERCIER G., TYAGI R. D., BLAIS J. F., 2009: Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 172: 1372-1382.

- DUBE A., ZBYTNIIEWSKI R., KOWALKOWSKI T., CUKROWSKA E., BUSZEWSKI B., 2001: Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. Polish Journal of Environmental Studies: 1-10.
- DYER J. A., TRIVEDI P., SCRIVNER N. C., SPARKS D. L., 2004: Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. Journal of Colloid and Interface Science 270: 56-65.
- EVANKO C. R., DZOMBAK D.A., 1997: Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater. Carnegie Mellon University, Pittsburgh: 53.
- GERBER M. A., FREEMAN H. D., BAKER E. G., RIEMATH W.F., 1991: Soil Washing: A Preliminary Assessment of Its Application to Hanford. Battele Pacific Northwest Laboratory: 93.
- GOLDBERG S., 1998: Ion adsorption at the soil particle-solution interface: Modeling and mechanisms. In: Huang P. M., Senesi N., Buffle J. (Eds.): Structure and Surface Reactions of Soil Particles. International union of pure and applied chemistry, New York: 377-412.
- GREANY K. M., 2005: An assessment of heavy metal contamination in the marine sediments of Las Perlas Archipelago, Gulf of Panama. M.S. thesis, School of Life Sciences Heriot-Watt University, Scotland.
- HAVEL M., VEBR V., PETRLÍK J., VÁLEK P., 2014: Zinek (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z < <http://arnika.org/zinek>>.
- HEYMES F. MANNO-DEMOUSTIER P., CHARBIT F., FANLO J. L., MOULIN P., 2006: A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene. Chemical Engineering Journal 115 (3): 225-231.
- HONGHAI W., DAQING W., JINLIAN P., 1999: Experimental Study on Surface Reactions of Heavy Metal Ions With Quartz-Aqueous Ion Concentration Dependence. Chinese Journal of Geochemistry 18 (3): 201-207.
- HORNBURG V., BRUEMMER G.W., 1993: Verhalten von Schwermetallen in Boeden.T.1. Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde 156 (6): 467-477.
- HUDCOVÁ B., VESELSKÁ B., FILIP J., ČÍHALOVÁ S., KOMÁREK M., 2018: Highly effective Zn (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. Journal of Cleaner Production 171: 944-953.
- HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY, ©1993-2018: Ferrihydrite (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z < <https://www.mindat.org/min-1493.html>>.
- CHILDS C. W., 1992: Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 155 (5): 441-448.
- CHUAN M. C., SHU G. Y., LIU J. C., 1996: Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. Water, Air, and Soil Pollution: 543-556.

ISLAMOGLU S., YILMAZ L., OZBELGE H. O., 2006: Development of a precipitation based separation scheme for selective removal and recovery of heavy metals from cadmium rich electroplating industry effluents. *Separation Science and Technology* 41 (15): 3367-3385.

IZA-INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, ©2018: Zinc in the environment (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z <<http://www.zinc.org/environment/>>

JABLONOVSKA K., ŠTYRIAKOVÁ I., 2006: Sorpcia zinku a olova na ílové minerály. *Acta Montanistica Slovaca* 2: 304-308.

JAMBOR J. L., DUTRIZAC J. E., 1998: Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews* 98: 2549-2585.

KABATA-PENDIAS A., 2000: Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition. CRC Press, Poland: 432

KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J., 2002: Těžké kovy v přírodě. *Chemické listy* 96: 611-617.

KANG D., TANG H., XIE D., KE P., 2014: Adsorption abilities by heavy metals and inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment plant. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 6 (6): 2918-2926.

KIIKKILA O., 2003: Heavy-metal pollution and remediation of forest soils arend the Harjavalta Cu-Ni smelter. *Silvia Fennica* 37 (3): 399-415.

KNOX A. S., GAMERDINGER A. P., ADRIANO D. C., KOLKA R. K., KAPLAN D. I., 1999: Sources and practices contributing to soil contamination. In: Adriano D. C., Bollag J.-M., Frankenberger W. T., Sims R. C., (eds.): *Bioremediation of Contaminated Soils*. American Society of Agronomy 37: 53-87.

KOHOBHANGE S. P. K., MANORATNE C. H., PITAWALA H. M. T. G. A., RAJAPAKSE R. M. G., 2018: The effect of prolonged milling time on comminution of quartz. *Powder Technology* 330: 266-274.

KOMÁREK M., VANĚK A., ETTLER V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides. *Environmental Pollution* 172: 9-22.

KOMÁREK M., CHRASTNÝ V., VÍTKOVÁ., TRAKAL L., 2014: Practical Environmental Geochemistry. Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences, KGEV, Praha.

KOMÁREK M., KORETSKY C. M., STEPHEN K. J., ALESSI D. S., CHRASTNÝ V., 2015: Competitive Adsorption of Cd(II), Cr(VI), and Pb(II) onto Nanomaghemite: A Spectroscopic and Modeling Approach. *Environmental Science and Technology* 49 (21): 12851-12859.

KOZÁK J., NĚMEČEK J., MATULA S., VALL M., BORŮVKA L., 2008: *Pedologie*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.

- KUBAL M., BURKHARD J., BŘEZINA M., 2002: Dekontaminační technologie (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z < <https://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/3-kontaminanty/0.html>>.
- KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE CH., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, P and Zn in soil using amendments. *Waste Management* 28: 215-225.
- KURNIAWAN T. A., CHAN G. Y. S., LO W. H., BABEL S., 2006: Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment* 366 (2-3): 409-426.
- LÜTZENKIRCHEN J., 2002: Surface complexation models of adsorption. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, New York.
- MAJONE M., PAPINY M. P., ROLLE E., 1996: Modeling lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms. *Journal of colloid and interface science* 172 (2): 412-425.
- MAKOVNÍKOVÁ J., 2000: Závislosti mezi vybranými půdnými parametry a přírodním obsahem kadmia, olova, medi a zinku. *Rostlinná Výroba* 46: 289-296.
- MAKOVNÍKOVÁ J., BARANČÍKOVÁ G., DLAPA P., DERCOVÁ K., 2006: Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému. *Chemické listy* 100: 424-432.
- MANCEAU A., MARCUS M. A., TAMURA N., PROUX O., GEOFFROY N., LANSON B., 2004: Natural speciation of Zn at the micrometer in a Clary soils using X-ray fluorescence, adsorption, and diffraction. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 68 (11): 2467-2483.
- MARTÍNEZ C. E., MCBRIDE M. B., 2000: Aging of coprecipitated Cu in alumina: changes in structural location, chemical form, and solubility. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 64 (10): 1729-1736.
- McLEAN J. E., BLEDSOE B. E., 1992: Behavior of Metals in Soils. *Ground Water Issue*, EPA: 1-25.
- MIRBAGHERI S. A., HOSSEINI S. N., 2004: Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination* 171 (1): 85-93.
- MZE-MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ, ©2009-2018: Kontaminace půdy (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z < <http://eagri.cz/public/web/mze/puda/ochrana-pudy-a-krajiny/degradace-pud/kontaminace-pudy/>>.
- MŽP-MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, ©2008-2018: Ochrana půdy (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z < https://www.mzp.cz/cz/ochrana_pudy>.
- PAVLÍKOVÁ D., PAVLÍK M., MATĚJŮ L., BALÍK J., 2008: Ekotoxikologie (skripta). Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Praha: 171.
- PERTTU K. L., KOWALIK P.J., 1997: Vegetation Filtres for Purification of Waters and Soils. *Biomass and Bioenergy* 12: 9-19.

PETRANGELI P. M., MAJONE M., ROLLE E., 2001: Kaolinite sorption of Cd, Ni and CU from landfill leachates: influence of leachate composition. *Water Science and Technology* 44: 343-350.

PETROVÁ Š., SOUDEK P., VANĚK T., 2013: Remediací oblastí těžby uranu v české republice. *Chemické listy* 107: 283-291.

QINGHAI H., XIAO Z., XIONG X., ZHOU G., GUAN X., 2015: Predicting heavy metals adsorption edges and adsorption isotherms on MnO₂ with the parameters determined from Langmuir kinetics. *Journal of Environmental Science* 27: 207-216.

RACLAVSKÁ H., 1998: Znečištění zemin a metody jejich dekontaminace (skripta). Vysoká škola báňská – Technická univerzita, Hornicko-geologická fakulta, Ostrava: 111.

RICHTER R., 2004: Sorpční schopnost půdy (online) [cit. 2018.04.16], dostupné z <http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/sorpce_vymenna.htm>.

SCHWERTMANN U., CORNELL R. M., 1991: Iron Oxides in the Laboratory, VCH: 89-94.

SIEGEL F. R., 2002: Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Heavy Metals. Springer-Verlag, Heidelberg.

SMITH K. S., 1999: Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. Society of Economic Geologists: 161-182.

SMITH L. A., MEANS J. L., CHEN A., ALLEMAN B., CHAPMAN C. C., TIXIER J. S., BRAUNING S. E., GAVASKAR A. R., ROYER M. D., 1995: Remedial Options for Metals-Contaminated Sites. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

SZÁKOVÁ J., TLUSTOŠ P., 2007: Mobility, transformation, and essential methods of determination of arsenic compounds in soil plants. *Chemické listy* 101: 397-405.

SZPUNAR-LOBINSKA J., WITTE C., LOBINSKY R., ADAMS F. C., 1994: Separation techniques in speciation analysis for organometallic species. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 351 (4-5): 351-377.

ŠARAPATKA B., 2014: Pedologie a ochrana půdy. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc: 232.

ŠRÁČEK O., ZEMAN J., 2004: Introduction to environmental hydrogeochemistry. Masaryk university in Brno, Faculty of science, Brno.

TLUSTOŠ P., SZÁKOVÁ J., ŠICHOROVÁ K., PAVLÍKOVÁ D., BALÍK J., 2006: Riziko kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. Vědecký výbor fytosanitární a životního prostředí. VURV, vvi: 32.

TRIVEDI P., DYER J. A., SPARKS D. L., PANDYA K., 2004: Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science* 270: 77-85.

VÁCHA R., PODLEŠÁKOVÁ E., NĚMEČEK J., POLÁČEK O., 2002: Immobilisation of As, Cd, Pb and Zn in agricultural soils by the use of organic and inorganic additives. *Rostlinná výroba* 48 (8): 335-342.

Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, v platném znění.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, ve znění vyhlášky č. 153/2016 Sb.

WAYCHUNAS G. A., FULLER C. C., DAVIS J. A., 2002: Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I: X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (7): 1119-1137.

WENZEL W. W., LOMBI E., ADRIANO D. C., 1999: Phytoremediation: A Plant-Microbe-Based Remediation System. *Bioremediation of Contaminated Soils, Agronomy Monograph* 37: 457-608.

WUANA R. A., OKIEIMEN F. E., 2011: Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Notices*: 20.

Zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd, v platném znění.

ZHAO J., HUGGINS F. E., FENG Z., HUFFMAN G. P., 1994: Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals* 42 (6): 737-746.

7. Seznam obrázků a tabulek

Obr. č. 1: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na ferrihydrit a precipitační hrana (spojitá linie) bez přídavku ferrihydritu (počáteční koncentrace zinku 10^{-4} M)	34
Obr. č. 2: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na ferrihydrit a precipitační hrana (spojitá linie) bez přídavku ferrihydritu (počáteční koncentrace zinku 10^{-5} M)	35
Obr. č. 3: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na ferrihydrit a precipitační hrana (spojitá linie) bez přídavku ferrihydritu (počáteční koncentrace zinku 10^{-6} M)	35
Obr. č. 4: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na křemen a precipitační hrana (spojitá linie) bez přídavku křemene (počáteční koncentrace zinku 10^{-4} M)	37
Obr. č. 5: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na křemen a precipitační hrana (spojitá linie) bez přídavku křemene (počáteční koncentrace zinku 10^{-5} M)	37
Obr. č. 6: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci zinku na křemen a precipitační hrana (spojitá linie) bez přídavku křemene (počáteční koncentrace zinku 10^{-6} M)	38
Tab. č. 1: Možné vstupy rizikových kovů a metaloidů do životního prostředí	17