

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDNÍ

Katedra geoenvironmentálních věd



Fakulta životního
prostředí

**Simulace transportu Pb a Zn půdním profilem
po aplikaci syntetického oxidu manganu**

(AMO)

**Simulation of Pb and Zn transport through the soil
profile after amorphous manganese oxide treating**

(AMO)

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

Autor: Bc. Petr Ouředníček

2015

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Petr Ouředníček

Environmentální modelování

Název práce

Simulace transportu Pb a Zn půdním profilem po aplikaci syntetického oxidu manganu (AMO)

Název anglicky

Simulation of Pb and Zn transport through the soil profile after amorphous manganese oxide (AMO) treating

Cíle práce

- 1) Pomocí vsádkových experimentů stanovit, kdy je systém v rovnováze a určit parametry sorpční izotermy Pb a Zn v interakci s AMO
- 2) Stanovit míru stability nasorbovaného Pb a Zn pomocí loužícího kolonového testu (různými extrakčními činidly)
- 3) Vytvoření reakčně-transportního 1D modelu pohybu Pb a Zn v kontaminované půdě

Metodika

V prvé řadě bude vypracována stručná a výstižná literární rešerše (max 15 stran). V experimentální části bude nejprve testována sorpční účinnost olova a zinku v půdě resp. půdě ošetřené aplikací AMO s použitím laboratorních vsádkových experimentů. V další experimentální části budou realizovány loužící experimenty pro účely sledování transportu olova a zinku v půdě. V poslední fázi budou následně veškeré výsledky zpracovány a využity k 1D simulaci s použitím komplexního reakčně-transportního modelu HP1.

Veškeré dosažené výsledky budou výsledně použity k sepsání samotné diplomové práce. Nad rámec této práce dosažené výsledky parciálně přispějí k prezentaci výsledků formou impaktované publikace

Doporučený rozsah práce

50 – 60 stran (včetně příloh a referencí)

Klíčová slova

AMO; toxické kovy; sorpce; reakčně-transportní model

Doporučené zdroje informací

- Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J.-C., Joussein E. (2013): Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 399: 99-106.
- Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Mihaljevič M., Klementová M. & Šebek O. (2014): Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils, *Geoderma* 214-215: 2-9.
- Jacques, D., Šimůnek, J., 2010. Notes on HP1 a software package for simulating variably-saturated water flow, heat transport, solute transport and biogeochemistry in porous media, HP1 Version 2.2, SCK CEN-BLG-1068, Waste and Disposal, SCK CEN, Mol, Belgium, 113 pp.
- Radcliffe D.E., Šimůnek J. (2010): *Soil Physics with Hydrus, modelling and Application*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, USA, 373s.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.Th., Šejna, M., 2005. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 3.0. HYDRUS Softw. Ser. 1. Dep. of Environ. Sci., Univ. of California, Riverside, CA.

Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

Vedoucí práce

Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 10. 3. 2014

doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 10. 3. 2014

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 22. 04. 2015

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Lukáše Trakala, Ph.D., a že jsem uvedl veškeré literární prameny, ze kterých jsem čerpal.

V Praze, dne 22. 4. 2015

Ouvědomiček Peh

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Mgr. Lukáši Trakalovi, Ph.D. za vedení diplomové práce, celé katedře geoenvironmentálních věd za odbornou pomoc, jmenovitě pak Mgr. Sylvě Číhalové a Ing. Marii Králové za trpělivé analyzování zdánlivě nikdy nekončících sérií vzorků a prof. Radce Kodešové za neocenitelné rady při modelování v programu HYDRUS 1D:

V Praze, dne 22. 4. 2015

Ouvědomiček Petr

Abstrakt:

Půdy, které jsou kontaminovány potenciálně rizikovými kovy či metaloidy z různých zdrojů, jsou ožehavým tématem a aktuálním problémem současné doby. Konvenční metody sanace těchto půd jsou obecně velmi finančně a časově nákladné. Z tohoto důvodu byla zkoumána alternativní a potenciálně velmi účinná sanační metoda, tj. použití sorbentu, který dokáže stabilizovat mobilní formy těchto kovů a zamezit tak jejich využití rostlinami či migraci do podzemních vod.

Vzhledem k nenáročné přípravě byl jako sorbent testován amorfní hydratovaný oxid manganu (AMO). Tento materiál byl aplikován do půdy vysoce kontaminované sledovanými kovy (2500 mg/kg Pb a 4500 mg/kg Zn). Byly provedeny vsádkové sorpční experimenty. Účinnost sorpce při použití AMO v kombinaci s půdou, byla přibližně 98% pro Pb a 67% pro Zn. Zinek se v případě nepoužití AMO z půdy pouze desorboval. Provedené kolonové experimenty a následné statistické testy prokázaly signifikantní stabilizaci sledovaných polutantů při extrakci kolony loužicími činidly, kdy při srovnání půdy ošetřené AMO a kontroly bez ošetření, byla extrakce Zn z kolony v průměru o 36% nižší a v případě Pb o 56%. Extrakce rozpuštěného organického uhlíku z kolony s ošetřenou půdou, byla vyšší v průměru pouze o 12%. Saturační část kolonových experimentů prokázala statisticky významné navýšení sorpční kapacity, kdy po 82 hodinách syčení půdy polutanty, bylo dosaženo v průměru pouhých 27% maximální sorpční kapacity (x v průměru 6% překročení maximální sorpční kapacity u kontroly bez ošetření AMO).

Byl kalibrován a validován transportní model (Hydrus 1D), kdy následná krátkodobá predikce potvrdila laboratorní měření, tj. u půdy ošetřené sorbentem bylo dosaženo maximální sorpční kapacity při modelovaném nepřetržitém průtoku kontaminantů (754,1 ml/den; 10,6 mM \ominus Pb a 5mM \ominus Zn) v průměru o 8 dní pomaleji. Při simulaci extrakce půdního profilu kolony nepřetržitou srážkou (754,1 ml/den), byla půda s AMO schopna stabilizovat sledované kovy v průměru o 20 dnů déle. Bylo modelováno zastoupení hlavních forem sledovaných prvků a potenciální vysrážení fází a minerálů pomocí speciálního modelu (PHREEQC 3) a popsány rozdíly v zastoupení hlavních forem sledovaných prvků a potenciálně vysrážených fází.

Provedené experimenty, statistické testy a simulace modelů potvrzují hypotézu, že AMO je schopno zvýšit sorpční účinnost, stabilizovat kontaminanty v půdě a zpomalit jejich extrakci. Amorfní oxid manganu je tedy potenciálně účinným sorbentem, který by

měl být testován v experimentech s reálnými přírodními podmínkami pro možnost využití této látky při rozsáhlých sanacích půdy kontaminované rizikovými kovy.

Klíčová slova: AMO, vsádkové experimenty, kolonové experimenty, speciální model, modelování transportu půdním profilem, toxické kovy, Pb, Zn

Abstract:

Contaminated soils by various resources of potentially toxic metals/metalloids are actually introducing thorny and problematic issues nowadays. Conventional methods of remediation of such soils are very expensive and time-consuming. Potentially very effective and alternative remediation methods using sorbent, which can stabilize mobile forms of pollutants thus preventing their usage in plants or leaching to groundwater table, was therefore investigated.

Amorphous manganese oxide (AMO) was tested as relatively easy made sorbent. The AMO was applied to experimental prepared soil, heavily polluted by following concentration of metals (2500 mg/kg for Lead and 4500 mg/kg for Zinc). Batch experiments were performed. Sorption efficiency in soils treated by AMO was achieved approximately 98% for Lead and 67% for Zinc, respectively. Nevertheless, continuous desorption of Zinc was detected in soils without treatment. Column experiments and statistical tests were also performed. Here significant stabilization of observed pollutants during extraction experiments by leaching agents was demonstrated. The average extraction of Zn in AMO treated soil was decreased by 36% (by 56 % in case of Pb) in comparison with untreated soil. On the other side, extraction of dissolved organic carbon in AMO treated soil was increased only by 12%. Statistically significant increment of sorption capacity was demonstrated during column saturation by experimental solutions. Only 27% of maximum sorption capacity in AMO treated soil was reached after 82 hours of saturation (versus 6% exceeding of maximal sorption capacity in untreated soil) in average.

The transport model (HYDRUS 1D) was calibrated and validated by prediction of following laboratory tests. In AMO treated soil, the maximal sorption capacity during modelled constant surface solute flux (751.4 ml/day, 10.6 mM \odot Pb and 5 mM \odot Zn) was reached by 8 days later in average compared to untreated soil. Significant stabilization of followed metals was detected in long experiment (27 days x 7 days in untreated soil) in AMO treated soil during simulation of continual constant water flux (754,1 ml/day).

Speciation modelling (PHREEQC 3) was used for specification of followed elements and their forms and significant differences (AMO x control) were described.

Performed experiments, statistical evaluations and mathematical modeling confirmed hypothesis that AMO significantly enhanced sorption capacity in soil and soil pollutants are stabilized and delayed in their extraction. Amorphous manganese oxide seems to be potentially very efficient sorbent, which should be further tested in field experiments under real natural conditions in order of future utilization of this matter in extensive remediation in highly metals/metalloids contaminated soils.

Keywords: AMO, batch experiments, column experiments, speciation model, soil profile transport modelling, toxic metals, Lead, Zinc

Obsah

1	Seznam zkratk	12
2	Úvod	13
3	Literární rešerše	14
3.1	Zdroje znečištění a jejich rizikovost	14
3.2	Zkoumané potenciálně toxické kovy	15
3.2.1	Olovo (Pb)	15
3.2.2	Zinek (Zn)	16
3.3	Dynamika kovů a metaloidů v půdě	18
3.3.1	Advekce	18
3.3.2	Disperze	19
3.4	Sorpční a desorpční procesy	20
3.4.1	Mechanická sorpce	20
3.4.2	Fyzikální sorpce (adsorpce)	20
3.4.3	Chemická sorpce	20
3.4.4	Fyzikálně chemická (výměnná) sorpce	20
3.5	Metody sanace	22
3.6	AMO	22
3.6.1	Struktura a složení AMO	22
3.6.2	Charakteristiky AMO	23
3.6.3	Stabilita ve vodě	24
3.6.4	Stabilita v půdě	24
3.6.5	Sorpce pomocí AMO	24
3.7	Vyhodnocení parametrů sorpce	25
3.8	Modely	26
3.8.1	Modelování transportu kovů půdním profilem	27
3.8.2	Kalibrace modelů a inverzní modelování	28
3.8.3	Model Hydrus 1D	29
3.8.4	Speciační modely	29
3.8.5	Model PHREEQC	30
4	Hypotézy	31
4.1	Vsádkové sorpční experimenty	31
4.2	Kolonové experimenty	31
4.2.1	Saturace kolon experimentálními roztoky	31
4.2.2	Kumulativní množství sledovaných prvků	31

4.2.3	Extrakce DOC z kolony	31
4.2.4	Průběh pH během kolonových experimentů	32
5	Cíle práce.....	33
6	Metodika	34
6.1	Vzorkovací oblast	34
6.2	Materiály	35
6.2.1	Příprava experimentální půdy	35
6.2.2	Příprava sorbentu.....	35
6.2.3	Laboratorní roztoky	36
6.3	Metody	36
6.3.1	Fyzikálně – chemické vlastnosti půdy.....	36
6.3.2	Sorpční experimenty	38
6.3.3	Kolonové experimenty	39
6.3.4	Modelování transportu kontaminantů laboratorní kolonou.....	41
6.3.5	Speciační model	41
6.3.6	Statistické testování.....	42
6.4	Analytické metody.....	42
7	Výsledky.....	43
7.1	Vsádkové experimenty.....	43
7.1.1	Stanovení rovnovážné koncentrace, reakční kinetika	43
7.1.2	Sorpční izotermy, rovnovážný model	43
7.2	Kolonové experimenty	45
7.2.1	Průrazové křivky	45
7.2.2	Kumulativní průběh kolony.....	46
7.3	Statistické testování	50
7.4	Transportní model.....	52
7.4.1	Hydropedologické vlastnosti půdy.....	52
7.4.2	Hydrodynamická disperze.....	55
7.4.3	Parametry sorpce a modelování transportu	56
7.4.4	Predikce.....	58
7.5	Speciační model	60
7.5.1	Procentuální zastoupení hlavních forem sledovaných prvků	60
7.5.2	Změny hlavních forem zastoupení sledovaných prvků	62
7.5.3	Vznik hlavních komplexních fází a vysrážených minerálů.....	63
8	Diskuze	65

8.1	Vsádkové experimenty	65
8.2	Kolonové experimenty	67
8.3	Transportní model.....	68
8.4	Speciační model	68
9	Závěr.....	70
10	Seznam zdrojů a použité literatury	71
11	Přílohy	74
12	Seznam obrázků	101
13	Seznam tabulek	102
14	Seznam rovnic	103

1 Seznam zkratek

AMO	amorfní oxid manganu, označení skupiny ošetřené půdy sorbentem (z anglického amorphous manganese oxide)
CEC	kationtová výměnná kapacita (z anglického cationt exchange capacity)
DOC	rozpuštěný organický uhlík (z anglického dissolved organic carbon)
E	efektivita modelu (koeficient determinace R)
Kontrola	označení půdy neošetřené sorbentem
K_s	nasyčená hydraulická vodivost [L/T]
n	látkové množství [mol]
pH_{zpc}	pH nulového náboje (z anglického Point of Zero Charge)
S_{max}	maximální sorpční kapacita [M/M]
TOC	celkový organický uhlík (z anglického total organic carbon)
WHC	množství vody, které může zadržet půda při nasycení na polní vodní kapacitu (z anglického water holding capacity)
~N	normální rozdělení
⊙ Zn	experimentální syntetický roztok zinku
⊙ Pb	experimentální syntetický roztok olova
⊙ Zn & Pb	experimentální syntetický roztok zinku a olova

2 Úvod

Půda může být kontaminována mnoha různými polutanty. Část z nich se v půdě vyskytuje přirozeně, uvolňují se z matečného substrátu a různé jejich transformace vznikají geochemickými pochody a pedologickými procesy. Tyto látky jsou však velmi často přirozeně fixovány v půdě a nepředstavují riziko pro životní prostředí (Bencko, Cikrt, & Lenert, 1995).

Díky četným a často velmi nešetrným metodám zpracování odpadu, skládkování, průmyslové výrobě, těžbě, apod., dochází lidskou činností k signifikantnímu nárůstu mnoha kontaminantů v půdě, zvláště širokého spektra kovů a metaloidů, jako jsou např.: arsen (As), kadmium (Cd), chrom (Cr), měď (Cu), rtuť (Hg), selen (Se), olovo (Pb) a zinek (Zn), které jsou v určitých koncentracích vysoce toxické pro živé organismy či pro vodní prostředí (Nurchi & Villaescusa, 2008). Zdravotnické organizace a další orgány, zabývající se touto problematikou, v posledních letech začínají věnovat více pozornosti rizikovým kovům a metaloidům v životním prostředí, protože i přes obecně známé skutečnosti o možné toxicitě kovů a metaloidů, nebyl těmto látkám přikládán takový význam a tyto skutečnosti nebyly v širších souvislostech příliš zkoumány (Ahayla, Kanamadi, & Ramachandra, 2004).

Potenciálně rizikové kovy a metaloidy se kumulují v živých organismech (Nurchi & Villaescusa, 2008) a mají velký vliv na zdraví organismů především kvůli své toxicitě. Díky tzv. bioakumulaci se tyto kontaminanty usazují v živočišných orgánech a tkáních či rostlinných pletivech a zůstávají zde po mnoho let, popřípadě až do zániku organismu. Při kombinaci malých množství více druhů toxických kovů či metaloidů, se mohou negativní účinky na organismus rapidně zvyšovat (Bencko, Cikrt, & Lenert, 1995). Na rozdíl od jiných polutantů, kovy a metaloidy v životním prostředí nepodléhají (či podléhají jen velmi těžce a pomalu) mikrobiální a chemické degradaci a po kontaminaci půdy je celková koncentrace těchto látek v čase persistentní (Bolan, et al., 2013).

Vzhledem k již zmíněným skutečnostem, je kladen stále zvyšující se důraz na výzkum a vývoj nových metod remediace kontaminovaných půd, zvláště poté, co jsou tradiční metody sanace kontaminovaného životního prostředí těmito látkami velmi finančně nákladné, což je často činí v mnoha případech v podstatě nerealizovatelnými (Bolan, et al., 2013).

K inovativním metodám, které by mohly být dostupné, finančně únosné a efektivní patří takové, které jsou založeny na principu sorpce a imobilizace rizikových kovů či

metaloidů. K těmto metodám patří sorpce a imobilizace kontaminantů pomocí amorfního oxidu manganu (Ettler, et al., 2014), což je hlavním tématem této diplomové práce.

3 Literární rešerše

3.1 Zdroje znečištění a jejich rizikovost

Kovy a metaloidy se získávají a zpracovávají většinou ve značných objemech pro jejich významné uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti. Ze 104 známých prvků je 79 kovů a 11 metaloidů. Část těchto prvků, jsou pro mikroorganismy, pro rostliny a zejména pro živočichy a člověka od určitých koncentrací hygienicky závadné a některé vysoce toxické (Jizba, 1995). Do půdy a vodního prostředí se tyto látky dostávají mimo svůj přirozený výskyt při geochemických pochodech, především lidskou činností jako je průmyslová výroba, těžba a zpracování kovů, petrochemický a chemický průmysl, energetika (spalování tuhých paliv), agrochemie (hnojiva, pesticidy, herbicidy) či atmosférickou depozicí (imise při spalování olovnatých paliv). Pro posouzení rizikovosti těchto látek je však velmi důležité rozlišovat jejich celkovou koncentraci, mobilitu a biodostupnost (Bolan, et al., 2013).

Celková koncentrace polutantu v půdě nemá z pohledu rizikovosti vysokou vypovídací hodnotu, vždy totiž záleží na typu půdy a kontaminant může být přirozeně fixován na povrch půdních částic či může vytvořit s půdními složkami komplexní stabilní sloučeniny, které jsou zde v podstatě imobilní, podléhají minimálnímu transportu půdním profilem a jsou z půdy obtížně extrahovatelné. Toto obecně platí pro půdy, které mají vysokou celkovou koncentraci rizikových kovů/metaloidů přirozeně a do půdy se uvolňují z podloží matečné horniny (nejčastěji vyvřelé horniny, jílovce, uhlonosné sedimenty, břidlice, karbonátové rohovce a vápence), ze které půda pedologickými procesy vniká (Bolan, a další, 2013). Naopak kontaminanty, které jsou do půdy introdukované antropogenní činností, jsou většinou mobilní v půdním profilu, mohou se lehce extrahovat z půdy do povrchových vod či kontaminovat vody podzemní a vyznačují se většinou zvýšenou biodostupností pro živé organismy (Beneš, 1993).

Celkovou koncentraci sledovaného kontaminantu v půdě je možné zjistit laboratorně, tj. například metodou tzv. totálního rozkladu, kdy je pomocí kyselin, peroxidu vodíku a mikrovlákného ohřevu v uzavřeném systému půda převedena do roztoku, který následně může být analyzován metodami emisní spektrofotometrie (Komárek, 2000).

Biodostupnost je definována jako potenciální možnost živých organismů získat

chemické látky z potravy či abiotického prostředí v takové míře, že se takto získaná látka může účastnit jejich metabolických procesů (Bolan, a další, 2013). Je tedy nezbytné, aby biodostupná látka mohla s organismem interagovat, tzn., musí být mobilní v takové formě, která může být transportována skrze buněčné membrány. Vždy záleží na organismu, který látku využívá a biodostupnost tak může být variabilní pro mikroorganismy, vyšší organismy a rostliny. Biodostupnost a mobilitu sledované látky (v tomto případě kovů či metaloidů) v půdě je možné stanovit laboratorně chemickou extrakcí pomocí kyselin (HCl), solných roztoků (nejčastěji CaCl_2), pufrů (NH_4OAc) a chelatačních činidel (například EDTA - kyselina ethylendiamintetraoctová) (Bolan, a další, 2013).

Nejrizikovějšími půdami jsou tedy takové, které jsou kontaminovány vysoce mobilními a biodostupnými látkami, přestože jejich celková koncentrace může být mnohonásobně nižší, ve srovnání s půdami, které obsahují vysoké koncentrace potenciálně rizikových látek, avšak v těchto půdách přirozeně fixovaných (Ahayla, Kanamadi, & Ramachandra, 2004).

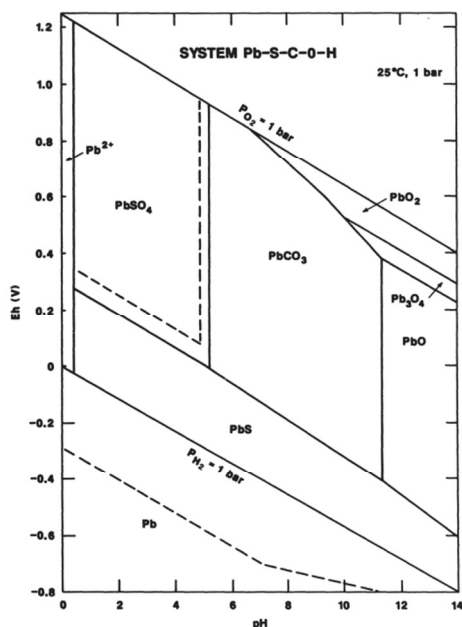
3.2 Zkoumané potenciálně toxické kovy

Formy kovů/metaloidů v půdách a jejich koncentrace, závisí především na přirozeném mineralogickém složení půd, intenzitě erozních procesů, obsahu jílových minerálů, množství organické složky (humus, organické kyseliny, apod.), oxidačně redukčním potenciálu a pH. Za nejrizikovější jsou považovány As, Cr, Pb a Zn (Bencko, Cikrt, & Lenert, 1995)

3.2.1 Olovo (Pb)

V půdách je Pb velmi málo mobilní a jeho soli (uhličitany, sírany) jsou většinou málo rozpustné. Olovo se též velmi dobře váže na oxidy manganu. Dominantní formy olova v půdách jsou především Pb^{2+} a Pb^0 (Raclavská, 1998). Fulvokyseliny mohou naopak olovo chelatizovat a zvyšovat tak jeho pohyblivost v půdě a přijatelnost rostlinami (Cibulka, 1991). Schopnost sorpce olova v půdách se zvyšuje s rostoucím pH, kationtovou výměnnou kapacitou a s rostoucím množstvím organického uhlíku v zemině, v závislosti na redoxním potenciálu Eh a na obsahu fosforečnanů (Raclavská, 1998). Olovo má vysokou afinitu ke tvorbě komplexů s nerozpustnými huminovými látkami, což vede k fixaci a imobilizaci tohoto prvku v humusových vrstvách půdy. Mobilizace či vyluhování půdním roztokem nebo kyselým deštěm se u tohoto prvku příliš neuplatní.

Bylo předpokládáno, že vrchní pěticentimetrová vrstva půdy je nejbohatší na sloučeniny Pb a s přibývajícím hloubkou koncentrace olova klesá, avšak studie provedené nezávisle na sobě prokázaly, že nejvyšší koncentrace olova v půdách je v půdním horizontu hloubky 15 – 20 cm (Nolla R., Almeterb, & Popea G., 2014). Za průměrný obsah olova v půdách je považováno 5 – 50 mg/kg.



Obrázek 3.1: Eh-ph diagram Pb v systému S-C-O-H. Zdroj: (Brookins, 1988)

Toxicita olova

Oxidy olova, olovnaté a olovičité soli jsou toxické a smrtelnými dávkami pro člověka je 10 g. Olovnaté ionty jsou karcinogenní. V rostlinách se nejvíce Pb ukládá v kořenech, v nadzemních částech rostlin jsou koncentrace nízké i u půd silně kontaminovaných olovem. Fytotoxicita se projevuje až u extrémně vysokých koncentrací. Z celé skupiny kovů je olovo nejméně toxické vůči daňním (drobným koryšům), které jsou hlavními testovacími organismy v monitoringu životního prostředí (Cibulka, 1991).

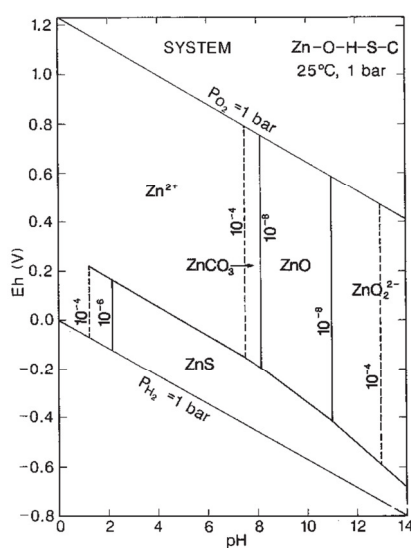
3.2.2 Zinek (Zn)

Zinek je v půdě obsažen v různých formách, jeho celkový obsah je značně rozdílný a závisí zejména na obsahu zinku v mateční hornině a charakteru půdotvorného procesu. V nevýměnné formě je zinek vázán v mřížce různých minerálů (biotit, augit, amfibol aj.), kde neutralizuje negativní valence neobsazené vodíkem, popř. izomorfně nahrazuje hořčík. Více zinku obsahují horniny bazické než kyselé, neboť v kyselém prostředí jsou sloučeniny rozpustnější (Raclavská, Kuchařová, & Plachá, 2008). Část nevýměnného zinku tvoří také

nerozpustné sloučeniny, jako např. Zn_2SiO_4 , $Zn_3(PO_4)_2$ včetně jeho vodnatých forem, $Zn(OH)_2$ či $ZnCO_3$. Uvedené nevýměnné formy zinku včetně organických sloučenin tvoří v půdě převážnou část celkového obsahu Zn. Zvětráváním se uvolňují ionty Zn^{2+} zvláště v kyselém prostředí.

Organické látky jsou schopny vázat zinek do stabilních forem, a proto se hromadí hlavně v humózním horizontu a v rašelině (Raclavská, Kuchařová, & Plachá, 2008). Obsah výměnného zinku v půdě závisí na obsahu koloidů, aktivních fosforečných iontů, ale také na hodnotě pH. Vliv půdní reakce na mobilitu zinku v půdě spočívá v jeho amfoterním charakteru. V kyselém prostředí ($pH < 4$) vytváří zinek vysoce polarizované kationty Zn^{2+} , které se při zvyšování pH sráží ve formě nepatrně rozpustného hydroxidu zinečnatého. Při dalším zvyšování pH vznikají zinečnatany, z nichž bývá nejvíce zastoupen zinečnatan vápenatý, které jsou velmi málo rozpustné. Z tohoto důvodu obsahují kyselé půdy až 10x více výměnného a rozpustného zinku než půdy neutrální a rovněž jeho vertikální pohyb je v takových půdách rychlejší. Nejmenší rozpustnost zinku byla zjištěna při $pH 5,5 - 6,9$. V alkalických půdách s vysokým obsahem Na^+ se v důsledku tvorby rozpustnějších zinečnatanů sodných typu $Zn(ONa)_2$ obsah přijatelného zinku opět zvyšuje. Na sorpční komplex může být zinek poután jako Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$ nebo $ZnCl^+$ (Ahayla, Kanamadi, & Ramachandra, 2004).

V ornicích činí 10-300 mg/kg Zn, a to z převážné části v anorganické vazbě, průměrný obsah výměnného zinku v našich půdách činí 0,2-2,0 mg/kg, z čehož vodorozpustný podíl je pouze 1-10% (Raclavská, 1998).



Obrázek 3.2: Eh-pH diagram Zn v systému S-C-O-H. Zdroj: (Brookins, 1988)

Toxicita zinku

Některé zinečnaté soli jsou toxické, smrtelná dávka pro člověka je 10 g ZnSO₄. V rostlinách se kumuluje zejména v kořenech, ve vyšších koncentracích je fytotoxický. Nadbytek zinku vyvolává specifické fyziologické a morfologické změny, jako je inhibice fotosyntézy, zmenšení kořenového systému, ztloustnutí kořenů, zakrslost nadzemní části, zvlnění a stáčení mladých listů, odumírání špiček listů a vznik chloróz. Zinek v nadměrných koncentracích působí na rostliny cytotoxicky. Vysoké koncentrace zinku narušují mitochondriální strukturu, což má za následek nedostatek energie. Velmi toxický je zinek především ve vodním prostředí pro ryby (Rout & Das, 2003).

3.3 Dynamika kovů a metaloidů v půdě

Fyzikálně - chemické procesy probíhající v půdě ovlivňují rovnovážný stav mezi ionty kovů/metaloidů a půdními částicemi. Jeho změny jsou závislé především na typech půdy a vnějších podmínkách prostředí. (Bolan, et al., 2013). Zmíněnými procesy mohou být kontaminanty v půdě fixovány či imobilizovány, jejich přímé odstranění z půdy může být realizováno příjmem iontů kořenovým systémem rostlin, dále mohou být extrahovány z půdy při loužení vodou a jinými roztoky, či mohou vytékat, pokud jsou součástí půdního plynu (pouze malá část kovů a metaloidů jako např. As, Hg, Se) (Bolan, et al., 2013).

Z těchto procesů patří k nejvýznamnějším oxidačně redukční reakce, kterým podléhají kovy jako As, Cr, Hg a Se a jsou způsobeny převážně mikrobiální činností organismů v půdě, srážení a tvorba komplexních sloučenin, které se uplatňují při vysokých hodnotách pH, metylace a demethylace, která z části uplatňuje u kovů jako As, Hg či Se, kdy jsou biologickou aktivitou půdních mikroorganismů přeměňovány na metyl deriváty a stávají se tak těkavými.

Transport kovů či metaloidů půdním profilem je též velmi ovlivněn procesy advekce a disperze. Dalším důležitým procesem sorpce, která je z již vyjmenovaných procesů dominantním u zkoumaných kovů (Zn, Pb) (Bolan, et al., 2013).

3.3.1 Advekce

Jedná se o část pohybu rozpuštěné látky v transportním mediu, která je podmíněna jeho složce proudění. Vektor rychlosti pohybu látky má stejnou velikost i směr, jako střední hodnota vektoru rychlosti transportního media. Rychlost je dána gradientem a

koeficientem filtrace a při lineárním proudění ($Re = 1$), vychází z Darcyho vztahu (1) (Moene & van Dam C., 2014)

$$(1) \quad v_z = -K_s \frac{\partial h}{\partial z},$$

kde K_s je nasycená hydraulická vodivost [LT^{-1}], h potenciál [L] a $\frac{\partial h}{\partial z}$ gradient h

Advekční tok q_a [$ML^{-2}T^{-1}$] je tedy dán vztahem (2) (Kodešová, 2012)

$$(2) \quad q_a = qc$$

kde c je koncentrace roztoku [ML^{-3}] a q tok kapaliny v půdě [LT^{-1}]

3.3.2 Disperze

Hydrodynamická disperze patří mezi nejvýznamnější procesy, které se uplatňují jako rozptyl rozpuštěných látek při transportu profilem. Dle os souřadnicového systému, rozlišujeme: a) podélnou a příčnou hydrodynamickou disperzi. Disperze je výsledkem statisticky náhodného rozdělení rychlostí přenosu jednotlivých částic hmoty ve zvodněném prostředí, dochází ke vzniku přechodové zóny mezi vytěsňovaným a vytěsňujícím roztokem, což se projevuje v pozorovacích bodech na koncentračních křivkách (Moene & van Dam C., 2014).

Podélnou hydrodynamickou disperzi definujeme koeficientem disperze D_L (Kodešová, 2012). Hydrodynamická disperze se skládá ze dvou dílčích procesů, mechanické disperze a molekulární difúze. Vlivem disperze vznikají přechodové zóny, tudíž má za následek, že kontaminační mrak nemá ostré hranice. Podle převládající složky se může kontaminant šířit i proti směru proudění. To nastává v případě, že difúze převládá nad mechanickou disperzí (Moene & van Dam C., 2014).

Transport způsobený hydrodynamickou disperzí, vychází z Fickova zákona a je určen vztahem (3) (Kodešová, 2012).

$$(3) \quad q_d = -\theta D \frac{\partial c}{\partial z},$$

kde q_d je tok způsobený disperzí [$ML^{-2}T^{-1}$], c je koncentrace roztoku [ML^{-3}],

D je hydrodynamická disperze [L^2T^{-1}], θ je objemová vlhkost [-] a z souřadnicová osa [L]

3.4 Sorpční a desorpční procesy

Sorpce v půdě je pojem, který v sobě zahrnuje sorpční procesy mechanické, fyzikální, chemické a výměnné (fyzikálně chemické). Jde o schopnost půdy poutat (sorbovat) ionty nebo celé molekuly různých sloučenin z půdního roztoku do pevné fáze půdy. Takto poutané látky jsou podle druhu a intenzity sorpce chráněny proti extrakci z půdy (Moene & van Dam C., 2014).

3.4.1 Mechanická sorpce

Mechanická sorpce se uskutečňuje mechanickým zadržováním disperzních částic nebo velkých agregátů koloidních částic a sražením v povrchových, zúžených nebo slepě končících pórech. Pro výživu rostlin má omezený význam (Moene & van Dam C., 2014).

3.4.2 Fyzikální sorpce (adsorpce)

Fyzikální sorpce souvisí s povrchovými jevy na fázovém rozhraní. Je daná obsahem jemně disperzních částic, které zvyšují výrazně celkový povrch. Při fyzikální sorpci dochází k vyvázání iontů i celých molekul vlivem fyzikálních sil. Jsou-li molekuly určité látky půdního roztoku přitahovány k pevným částicím půdy většími fyzikálními silami než molekuly vody, jde o kladnou fyzikální sorpci. V opačném případě se jedná o zápornou fyzikální adsorpci, která vede k vyplavování živin do spodních vrstev a ke kontaminaci podpovrchových vod (Moene & van Dam C., 2014).

3.4.3 Chemická sorpce

Jedná se o schopnost půdy zadržovat některé živiny v důsledku chemických reakcí, při nichž vznikají ze sloučenin rozpustných ve vodě (iontů) sloučeniny ve vodě málo rozpustné nebo nerozpustné (sraženiny) (Moene & van Dam C., 2014).

3.4.4 Fyzikálně chemická (výměnná) sorpce

K výměnné sorpci kationtů dochází mezi půdním roztokem a iontovou dvojvrstvou fázového rozhraní sorbentu vyvolaných difúzními ději. Její intenzita závisí na vlastnostech sorbentů, hodnotě pH půdního roztoku, koncentraci iontů a iontové síle, teplotě půdy či stupni hydratace iontů (Moene & van Dam C., 2014).

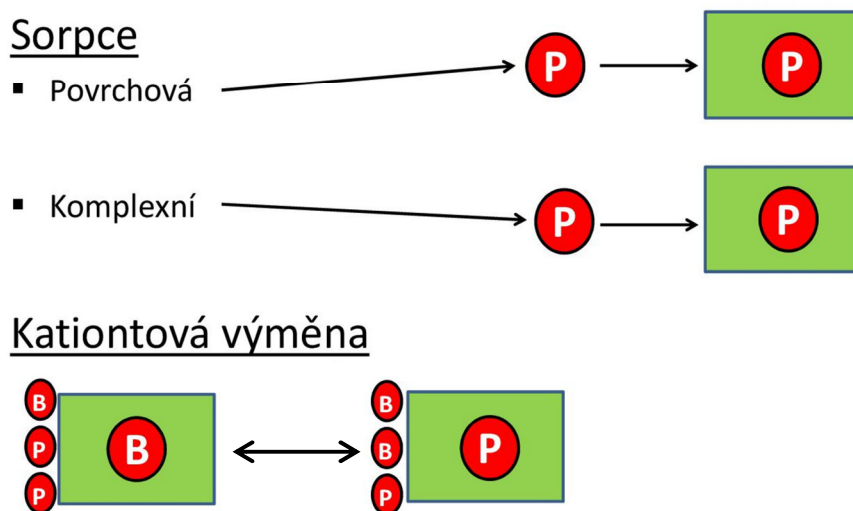
Imobilizace a fixace iontů kovů či metaloidů pomocí fyzikálně-chemických sorpčních

procesů, může být zhruba rozdělena na specifickou a nespecifickou povrchovou výměnnou sorpci (Nilanjana, Vimala, & Karthika, 2003).

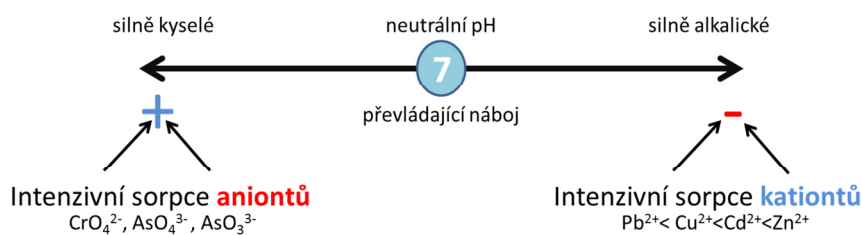
Při nespecifické sorpci jsou ionty sorbované látky vázány na povrch sorbentu primárně elektrostatickými silami. Náboj povrchu prostředí (sorbentu) je ovlivněn především hodnotou pH, kdy při nízkých hodnotách je kladný a intenzivněji může probíhat nespecifická sorpce aniontů, naopak při vysokém pH je náboj prostředí záporný a může probíhat intenzivněji nespecifická sorpce kationtů (Nilanjana, Vimala, & Karthika, 2003).

Specifická sorpce zahrnuje tvorbu chemické vazby mezi ionty v roztoku, a půdními částicemi. Specifická sorpce není ovlivňována primárně parametrem pH (Bolan, et al., 2013).

Při specifické i nespecifické sorpci může probíhat i iontová výměna, kdy jsou elektropozitivnější ionty sorbované látky vyměňovány za ionty sorbentu a naopak (Bolan, et al., 2013).



Obrázek 3.3: Rozdělení sorpce.



Obrázek 3.4.: Vliv pH na sorpci.

3.5 Metody sanace

Technologické „konvenční“ možnosti dekontaminace (jako jsou například odtěžení kontaminované zeminy, chemické čištění na principu promývání zeminy či odčerpání části toxických kovů pomocí tzv. rostlinných hyperakumulátorů) potenciálně toxických kovů jsou značně omezené nebo dosti finančně nákladné (Jizba, 1995).

K alternativním metodám odstraňování polutantů z vod či půd patří fixace či imobilizace polutantu, kdy celková koncentrace polutantu zůstává v podstatě neměnná, avšak samotná riziková látka může být oxidována či redukována na méně toxickou formu nebo je stabilizována či fixována sorbentem v kontaminovaném prostředí tak, že její biodostupnost je signifikantně snížena (Bolan, et al., 2013).

3.6 AMO

Oxidy manganu se přirozeně vyskytují v půdě v několika oxidačních stupních, dle oxidačně-redukčního potenciálu prostředí (Mn^{II} , Mn^{III} , Mn^{IV}) (Post, 1999). Oxidy Mn jsou v půdě všudypřítomné a přirozeně se vyskytují i v jemnozrnných materiálech jako povlaky na povrchu minerálu a jemnozrnných částic (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013). Velmi dobré sorpční vlastnosti těchto oxidů, pro sorpci kovů a metaloidů v půdě, jsou všeobecně známé (Post, 1999) a to je předurčuje k potenciálně velmi účinným a využitelným sorbentům (O'Reilly, 2002). Navzdory těmto skutečnostem, nebylo provedeno mnoho výzkumů sorpce v půdách pomocí amorfních oxidů manganu (mimo sorpce As a Cr), zvláště při porovnání s oxidy Fe, které jsou intenzivně zkoumány (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013).

AMO neboli amorfní hydratovaný oxid manganu, který je prekurzorem při syntetické výrobě birnesitu v tzv. sol-gel proceduře, kdy jde v principu o reakci manganistanu draselného ($KMnO_4$) s glukózou ($C_6H_{12}O_6$), kdy vznikající sraženina je promývána vodou a sušena při pokojové teplotě (Ching, Petrovay, & Jorgensen, 1997) by mohlo být velmi účinným pro sorpci kovů a metaloidů v půdě. Vzhledem k nenáročné a levné přípravě by AMO mohlo být i ekonomicky výhodnou potenciální sanační metodou (Ettler, et al., 2014).

3.6.1 Struktura a složení AMO

Ačkoliv název amorfní oxid manganu evokuje amorfnost materiálu, provedené experimenty (Ettler, et al., 2014) a fotografie SEM, prokázaly obsah slabě krystalických materiálů v připraveném vzorku AMO. Dále byl detekován nízký obsah draslíku (K),

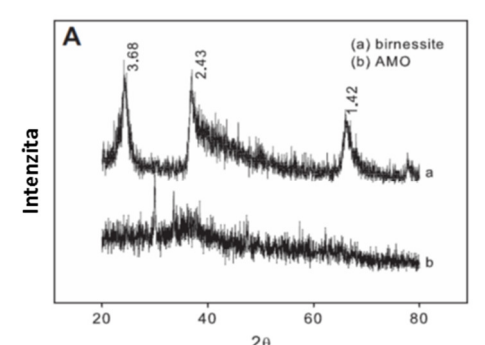
velmi pravděpodobně se jedná o residuum manganistanu draselného (KMnO_4), používaného při syntéze. Též byly detekovány nanočástice odpovídající rodochrofitu (MnCO_3), vysvětlitelné přirozenou reakcí AMO a CO_2 ze vzduchu při sušení materiálu. Dalšími detekovatelnými látkami bylo stopové množství glukózy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) a oxalátů, tyto látky mohly vzniknout transformací glukózy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) při syntéze (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013).

3.6.2 Charakteristiky AMO

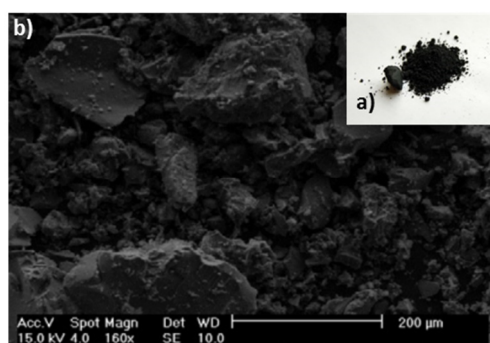
Základní fyzikálně-chemické charakteristiky AMO v porovnání s minerálem birnesit zachycuje tabulka 1. XRD Spektrum a fotografie jsou par reprezentovány obrázky 3.5 a 3.6.

	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{ZPC}	CEC [meq/100g]	SSA[m ² /g]
Birnesit	3,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	247 ± 29	76,5
AMO	8,1 ± 0,3	8,3 ± 0,1	34 ± 1	14,8

Tabulka 1: Charakteristiky AMO a birnesitu – porovnání. Zdroj: (Ettler, et al., 2014)



Obrázek 3.5: XRD Spektrum AMO. Zdroj: (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013)



Obrázek 3.6: Fotografie AMO (a) klasická, (b) SEM. Zdroj: (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013)

3.6.3 Stabilita ve vodě

Výzkum (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013) prokázal poměrně dobrou stabilitu materiálu v destilované vodě, kdy docházelo pouze k malému uvolňování Mn z AMO do vody (< 5%). V porovnání s minerálem birnesitem, byla pozorována v roztoku po 25 hodinách vyšší spotřeba kyslíku, která svědčila o vyšší mikrobiální aktivitě, kdy docházelo k degradaci residuální glukózy ($C_6H_{12}O_6$). Zároveň nebyla prokázána žádná toxicita AMO na mikrobiální organismy (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013).

3.6.4 Stabilita v půdě

Výzkum (Ettler, et al., 2014) poukazuje na nižší stabilitu AMO v půdě (v porovnání se stabilitou ve vodě (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013), která je ovlivňována pH půdy. Při nižších hodnotách pH (4,2 a níže), docházelo k signifikantnímu uvolňování manganu (Mn) do půdního prostředí. Případná potenciální toxicita takto uvolňovaného Mn^{2+} na organismy či rostliny nebyla dosud zkoumána.

V jiných půdách (pH 5,4 a 7,3) byl amorfní oxid manganu alterován především karbonáty (rodochrozit a kutnahorit), které se vytvořily na povrchu AMO jako druhotné minerály. Posun granulometrie směrem k větším agregátům a tvorba sekundárních uhličitanů po expozici AMO v půdě, má za následek snížení sorpčních povrchů, což by mohlo snižovat maximální sorpční kapacitu materiálu. Na tuto problematiku dosud nebyl proveden žádný experiment, který by mohl tuto hypotézu potvrdit či vyvrátit. Stejně jako ostatní oxidy kovů i AMO má poměrně silné oxidační vlastnosti a mohlo by tak působit degradaci organické složky půdy. Na tuto problematiku nebyly dosud provedeny žádné experimenty.

3.6.5 Sorpce pomocí AMO

Prvotní sorpční vsádkové experimenty provedené v laboratorních podmínkách (Ettler, et al., 2014) prokázaly, že je AMO dobrým sorbentem, obzvláště pro kationty kovů jako Cu, Zn, Pb a Zn. Ve srovnání s birnesitem docházelo k pomalejší sorpci, vzhledem k tomu, že specifický povrch AMO je nižší, než specifický povrch birnesitu.

Přestože má AMO nižší kationtovou výměnnou kapacitu (CEC) i specifický povrch (SSE), celková maximální sorpční kapacita AMO byla vyšší. Tato skutečnost je pravděpodobně vysvětlitelná tak, že v případě těchto materiálů není v takové míře uplatňována povrchová sorpce. Naopak hodnoty pH_{zpc} pro AMO jsou nižší a to může vysvětlovat celkově vyšší maximální sorpční kapacitu.

3.7 Vyhodnocení parametrů sorpce

Základní hodnocení sorpčních systémů je založeno na tzv. sorpčních izotermách, které jsou získány za předem definovaných a kontrolovaných podmínek. Kvantitativní porovnání dvou různých sorpčních systémů je možné pouze při shodné rovnovážné koncentraci kovu v roztoku a shodných podmínkách prostředí (pH, teplota, koncentrace ostatních iontů) (Ahayla, Kanamadi, & Ramachandra, 2004).

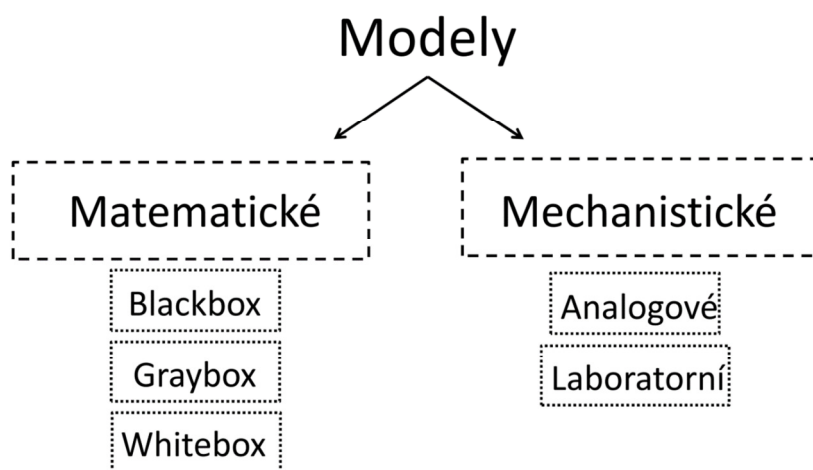
Důležitým hlediskem při aplikaci sorpce je zařízení, v jakém je proces prováděn. Jsou dva typy, vsádkový systém a náplňová kolona. U vsádkového systému je určité množství sorbentu smícháno s určitým objemem roztoku kovu a nechá se vzájemně působit do doby, dosažení rovnovážné koncentrace mezi reakčním roztokem a reagujícím materiálem. Vsádkový postup má nevýhodu v tom, že s poklesem koncentrace kovu v roztoku klesá i rychlost sorpce a je z něj možné predikovat pouze průběh sorpce za rovnovážného stavu, který však v přírodních podmínkách není často splněn. (Volesky & Holan, 1995). Sorpční systémy využívající náplňové kolony tuto nevýhodu nemají, neboť sorbent je kontinuálně v kontaktu s čerstvým roztokem a koncentrace roztoku v kontaktu s danou vrstvou je konstantní. Pomocí těchto experimentů lze získat parametry nerovnovážných sorpčních izoterm, tj. takové, které více odpovídají přírodním podmínkám. Tyto nelineární adsorpční izotermy vycházejí z integrace tzv. průrazových křivek, které vyjadřují podíl konečné a počáteční koncentrace, v závislosti na čase. Hlavní nevýhodou těchto experimentů je nutnost ustálení lokální rovnováhy v experimentální koloně, což může vést k v některých případech k nárůstu celkového času experimentu. (Burglsser S., Černík, Borkovec, & Sticher, 1993).

K popisu sorpční rovnováhy jsou používány jednoduché adsorpční izotermy. Jsou to křivky umožňující kvantitativní ohodnocení sorpčních vlastností sorbentu pro jeden kov v sorpčním systému. Vyjadřují závislost množství navázaného kovu na jeho zbytkové koncentraci v roztoku v rovnováze za konstantní teploty. Nejužívanější jsou Langmuirova izoterma a Freundlichova izoterma. Langmuirův model vychází z předpokladu homogenního povrchu materiálu, konstantních vlastností sorpčního povrchu a adsorpci pouze na jedné vrstvě. Tento model je od reality tedy značně zjednodušený, avšak dostačující pro použití v tomto výzkumu. Freundlichův model je složitějším modelem, který již předpokládá heterogenní povrch materiálu a průběh adsorpci na více vrstvách. Hodnotící parametr S_{\max} reprezentuje maximální sorpční kapacitu daného sorbentu pro daný kovový iont a je vyjádřena podílem sorbovaného kovu v miligramech na hmotnost suchého sorbentu v gramech (Nurchi & Villaescusa, 2008); (Volesky & Holan, 1995).

Účinek sorpce neovlivňuje teplota, pokud není mimo hodnoty 20°C - 35°C. Největší význam má hodnota pH, která má vliv na mocnost iontů kovů v roztoku a aktivitu vazebných skupin v biomase. Dalšími faktory ovlivňujícími účinek sorpce mohou být koncentrace biomasy a interakce mezi ionty různých kovů v roztoku (Ahayla, Kanamadi, & Ramachandra, 2004).

3.8 Modely

Obecně dělíme modely dle typu a dle měřítka. Měřítka může být časové (sekundy – roky) či prostorové (mikroprocesy, makroprocesy). Dále dělíme modely dle obrázku 3.7 na matematické a mechanistické.



Obrázek 3.7: Rozdělení modelů. Zdroj: (Kodešová, 2012)

Analogové modely jsou založeny na modelování analogické situace, která je reprezentována obdobnými fyzikálními zákony a veličinami (např. model potenciálu proudění vody porézním prostředím, reprezentovaným elektrickým polem), laboratorní či také fyzikální modely jsou většinou zmenšeným modelem reality, například laboratorní kolona, představující půdní profil (Kodešová, 2012).

Matematické modely jsou naopak modely abstraktními a jsou reprezentovány pomocí matematických vztahů a funkcí, které ze zadaných vstupů namodelují odpovídající výstupy. Nejjednoduššími jsou v této kategorii pak tzv. blackboxové či empirické modely, které vycházejí pouze z jednoduchých empirických vztahů (model Freundlichovy a Langmuirovy izotermy), tyto modely nejsou založeny fyzikálním základem. Grayboxové či koncepční modely obecně velmi zjednodušují fyzikální zákonitosti a sestavují se na základě konceptu vztaženého k modelovanému systému. Nejsložitějšími modely jsou tzv. whiteboxové či teoretické modely, které se snaží reprezentovat skutečné fyzikální

zákonitosti. Jsou založeny na numerickém řešení diferenciálních rovnic daných problému a tyto modely jsou obecně náročné na vstupní parametry a na výpočetní kapacitu hardwaru (Graham, 1996).

3.8.1 Modelování transportu kovů půdním profilem

Látky, které se vyskytují v půdě, mohou být transportním médiem rozpouštěny a přenášeny, takovýto transport se obvykle nazývá mísitelné proudění. Nemísitelným prouděním je naopak označován transport látek, které v transportním médiu nejsou rozpouštěny a mohou se souběžně pohybovat v rozdílných nemísitelných fázích. Popis transportu rozpouštěných látek může být vyjádřen pomocí stochastické metody, která je založena na tzv. přenosové funkci či může být realizován deterministicky, tj. pomocí konvektivně disperzní rovnice (Moene & van Dam C., 2014). Tento popis transportu látek v půdě je nejčastěji používán a software pro modelování problémů transportu kovů půdním profilem či obecně průtok kapaliny porézním prostředím, v sobě má implementovány následující rovnice (Moene & van Dam C., 2014). Transport vody v půdě je realizován pomocí Richardsovy rovnice (4)

$$(4) \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \operatorname{div} (K(h) \operatorname{grad} H),$$

$$\text{kde } H = h + z$$

H vyjadřuje celkový potenciál [L], $K(h)$ je nenasycená hydraulická vodivost, h je tlaková výška [L] a z je geodetická výška [L]

Pro jednorozměrné proudění, je rovnice zjednodušena na tvar (5)

$$(5) \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \right)$$

Konzervativní transport rozpouštěných látek vychází z rovnice kontinuity (6),

$$(6) \quad \frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = \frac{\partial(q_d + q_a)}{\partial z}$$

dosazením advekčního q_a (2) a disperzního q_d toku (3), získáme rovnici pro popis konzervativního transportu (7)

$$(7) \quad \frac{d(\theta c)}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qc)}{\partial z}$$

Při nekonzervativním proudění je transport látek ovlivněn mimo advekci a disperzi též sorpcí, degradací, těkáním a jiným fyzikálně chemickým procesům. Proudění látek, které se v průběhu nekonzervativního transportu sorbují na půdní částice je vyjádřen rovnicí (8)

$$(8) \quad \frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \frac{\partial(q_a s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qc)}{\partial z}$$

kde s je sorbovaná koncentrace na pevné fázi [-], q_a je objemová hmotnost [ML^{-3}], D je koeficient disperse [L^2T^{-1}]

3.8.2 Kalibrace modelů a inverzní modelování

Výsledky přímého modelování se často odlišují od hodnot měřených na studovaném materiálu, pro přiblížení modelovaných hodnot k pozorovaným hodnotám, lze provést kalibraci. Vstupní hodnoty parametrů, charakterizující půdní vlastnosti, jsou upraveny tak, aby byla mezi výslednými modelovanými a pozorovanými hodnotami co nejmenší odchylka. Kalibraci lze provést manuálně či tzv. numerickou optimalizací. Při numerické optimalizaci je hledána nejmenší možná odchylka proložení známé sady měřených (optimalizačních) dat tzv. cílovou funkcí (např. metoda nejmenších čtverců či metoda diferenciálních evolucí). Tato funkce vyjadřuje odchylky měřených a simulovaných dat. Tvar cílové funkce vyjadřuje rovnice (9) (Kodešová, 2012).

$$(9) \quad F(b, q, p) = \sum_{j=1}^{m_q} v_j \sum_{i=1}^{n_{aj}} w_{i,j} [q_j^*(x, t_i) - q_j(x, t_i, \mathbf{b})]^2 + \sum_{j=1}^{m_p} \bar{v}_j + \sum_{i=1}^{n_{pj}} \bar{w}_{i,j} [p_j^*(\theta_i) - p_j(\theta_i, \mathbf{b})]^2$$

Kde m_q je počet různých měřených datových řad a n_{aj} počet naměřených dat v dané řadě q_j^* je změřená hodnota v čase t_i pro j -tou datovou řadu v místě $x(r, z)$, $q_j(x, t_i, \mathbf{b})$ je odpovídající hodnota předpovězená modelem pro vektor parametrů \mathbf{b} , v_j a w_i jsou váhy pro danou datovou řadu a bod. Druhý výraz reprezentuje odchylky mezi nezávisle stanovenými parametry, které jsou předpovězeny numerickou optimalizací.

Při kalibraci modelu je vhodné vypočítat i hodnotu tzv. koeficientu determinace R (10), který porovnává odchylku měřených a simulovaných dat s odchylkou měřených dat od aritmetického průměru měřených dat. V ideálním případě je $R = 1$, což vyjadřuje plnou shodu měřených a simulovaných hodnot. Pokud je R významně rozdílné od 1, pouhý aritmetický průměr měřených dat by poskytoval lepší hodnoty, než hodnoty simulované modelem (Dawson, Abrahart, & See, 2007).

$$(10) \quad R = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Měř_i - Sim_i)^2}{\sum_{i=1}^N (Měř_i - \overline{Měř})^2}, \text{ kde } \overline{Měř} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Měř_i)$$

Kde $N(x_i, y_i)$ počet pozorování datové řady dané funkcí $y=f(x)$, $Měř_i$ jsou měřená data v datové řadě a Sim_i pak odpovídající simulovaná data modelem.

Při inverzní úloze se též realizuje metoda nejmenších čtverců (11), kdy se N měřených bodů $(x_{m,i}, y_{m,i})$ prokládá funkcí $y = f(x)$. Tato metoda je založena na minimalizaci druhých mocnin odchylek měřených hodnot $y_{m,i}$ a hodnot vypočtených $y_{v,i}$ podle dané funkce (Kodešová, 2012).

$$(11) \quad \sum_{i=1}^N (y_{m,i} - y_{v,i})^2 = \min$$

3.8.3 Model Hydrus 1D

Aplikace Hydrus 1D, umožňuje numerickou simulaci proudění vody a transportu rozpuštěných látek v jednorozměrném půdním prostředí. Hydrus 1D patří k whiteboxovým modelům a numericky řeší Richardsovu rovnici (4) pro proudění vody a konvektivně-disperzní rovnici (obr. 3.6) pro transport rozpuštěných látek, kde je mimo sorpci zahrnuto dále tĕkání plynu, degradace v půdě, transport tepla, intenzita extrakce kořenovou zónou a rychlostní konstanty nultého – druhého řádu pro zdroje a propady v plynné, kapalně a pevné fázi (Kodešová, 2012).

$$\frac{\partial \theta c_1}{\partial t} + \boxed{\frac{\partial \rho s_1}{\partial t}}^{\text{SORPCE}} + \boxed{\frac{\partial a_v g_1}{\partial t}}^{\text{TĚKÁNÍ}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_1^w \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) + \boxed{\frac{\partial}{\partial x} \left(a_v D_1^g \frac{\partial g_1}{\partial x} \right)}^{\text{TĚKÁNÍ}} - \frac{\partial q c_1}{\partial x} - \boxed{r_{a,1}}^{\text{EXTRAKCE KOŘENY}}$$

$$\boxed{-(\mu_{w,1} + \mu'_{w,1})\theta c_1 - (\mu_{s,1} + \mu'_{s,1})\rho s_1 - (\mu_{g,1} + \mu'_{g,1})a_v g_1 + \gamma_{w,1}\theta + \gamma_{s,1}\rho + \gamma_{g,1}a_v}$$

Rychlostní konstanty 0.-2. řádu pro zdroje, propady a propojení řetězce kapalných, plynných a pevných látek

Obrázek 3.8: Diferenciální rovnice pro využívaná v programu HYDRUS 1D k výpočtu transportu látek půdním profilem s vyznačenými půdními procesy a interakcemi transportovaných látek. Zdroj: (Šimůnek, Šejna, Saito, Sakai, & van Genuchten, 2009)

3.8.4 Speciační modely

Mnoho modelů je navrženo k simulaci zastoupení forem kovů/metaloidů v roztoku (tj.

voda v pórech půdy, odpadní vody, apod.). Tyto často velmi komplexní a složité matematické modely jsou navrženy tak, aby umožňovaly popis fyzikálně chemických reakcí, jako je tvorba komplexních sloučenin, kationtová výměna, sorpce, rozpouštění či srážecí reakce. Mezi tyto speciální modely je řazen i PHREEQC (Trakal, Martínez-Fernández, Vítková, & Komárek, 2015).

3.8.5 Model PHREEQC

Tento model nabízí četné možnosti pro hydrogeochemické modelování, zahrnující velké množství chemických reakcí v roztoku a horninovém prostředí, výpočty sorpčních procesů ovlivněných pH a elektrostatických interakcí. Rovnovážné složení roztoku může být počítáno s ohledem na vysrážení minerálů a fází během reakce. Veškeré definování rovnic je odděleno od numerického výpočetního jádra modelu a je tak možné upravit případně modelovou strukturu dle požadavků uživatele. PHREEQC byl od verze 2 rozšířen a lze kombinovat geochemické a transportní procesy (model HP1 – HYDRUS + PREEQC 1D) (Trakal, Martínez-Fernández, Vítková, & Komárek, 2015).

4 Hypotézy

Při sestavování experimentu byly formulovány hypotézy, které bylo možné na základě měřených výsledků z analyzovaných laboratorních vzorků a na základě statistických testů, potvrdit či zamítnout.

4.1 Vsádkové sorpční experimenty

Sorbované množství u půdy ošetřené AMO, je v případě sorpce sledovaných kovů (Zn, Pb) a při použití experimentálních roztoků (\odot Zn, \odot Pb, \odot Zn & Pb) signifikantně vyšší než u půdy bez sorbentu.

Inkubace půdy ošetřené AMO po dobu 7 dní na hodnotu 80% WHC, bude mít statisticky významný vliv.

4.2 Kolonové experimenty

4.2.1 Saturace kolon experimentálními roztoky

Střední hodnota koncentrací u půdy ošetřené AMO, je v případě sorpce sledovaných kovů (Zn, Pb) a při použití experimentálních roztoků (\odot Zn, \odot Pb, \odot Zn & Pb), statisticky významně nižší v porovnání s půdou bez sorbentu.

4.2.2 Kumulativní množství sledovaných prvků

Střední hodnota kumulativního množství, u půdy ošetřené AMO, v případě sorpce sledovaných kovů (Zn, Pb, Mn) a při předchozí saturaci půdy roztoky (\odot Zn, \odot Pb, \odot Zn & Pb), je statisticky významně odlišná od půdy bez sorbentu.

Následná extrakce kolony loužicími činidly (NaNO_3 , HNO_3) je statisticky významně odlišná v případě ošetření půdy AMO.

4.2.3 Extrakce DOC z kolony

Střední hodnota kumulativního n DOC z výluhu půdy ošetřené AMO během kolonových experimentů, v případě předchozí saturace roztoky (\odot Zn, \odot Pb, \odot Zn & Pb) a následné extrakci loužicími činidly (NaNO_3 , HNO_3), je statisticky významně odlišná od půdy bez sorbentu.

4.2.4 Průběh pH během kolonových experimentů

Střední hodnota pH výluhu z půdy ošetřené AMO, při předchozí saturaci půdy roztoky (⊙ Zn, ⊙ Pb, ⊙ Zn & Pb), je statisticky významně odlišná od půdy bez sorbentu.

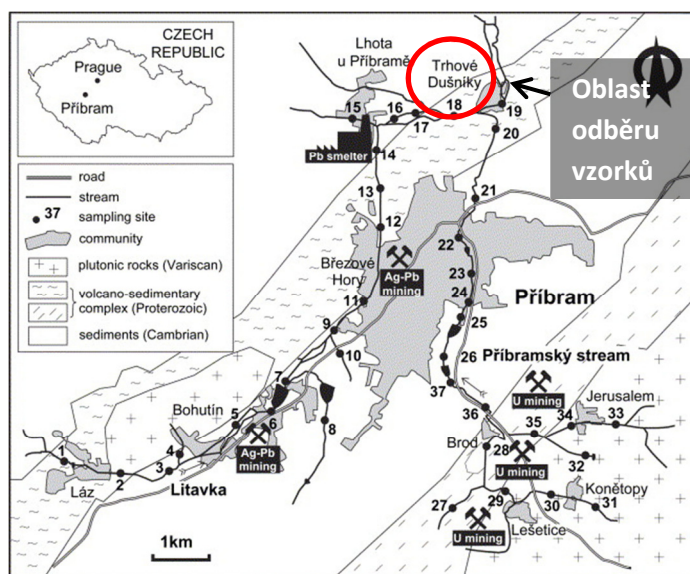
5 Cíle práce

Hlavními cíli této práce bylo:

- a) provést sorpční vsádkové experimenty k získání základních parametrů sorpce a dle empirického modelu sorpčních izoterem stanovit hodnoty S_{\max} a K_f
- b) pomocí kolonových experimentů získat představu o nelineárním sorpčním systému, tj. ověřit ošetření půdy sorbentem při saturaci kolony experimentálními roztoky a následnou extrakci z kolony loužícími činidly a porovnat ošetřenou a neošetřenou variantu půdy
- c) pomocí statistických testů zjistit, zda jsou rozdíly mezi kontrolou a ošetřenou půdou signifikantní
- d) získat advekčně disperzní parametry kolony pomocí stopovací zkoušky
- e) sestavit, kalibrovat a validovat rovnovážný model transportu kontaminantů půdním profilem a provést predikci
- d) sestavit speciální model transportu kontaminantů půdním profilem
- f) sestavit, kalibrovat a validovat komplexní hydrogeochemický model HP1 a provést predikci
- g) na základě přechozích cílů vyhodnotit možnosti použití AMO jako sorbentu ke snížení koncentrací kontaminantů Pb a Zn v experimentální půdě a posoudit jeho vhodnost k případnému použití v reálných přírodních podmínkách

6 Metodika

6.1 Vzorkovací oblast



Obrázek 6.1: Lokalita Příbramsko se zakreslením odběru experimentální půdy. Zdroj: (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Molek, 2006)

Lokalita odběru vzorků pro laboratorní experimenty patří do regionu Příbramsko. Tato oblast je situována přibližně 60 km jihozápadně od hlavního města Prahy a patřila k historicky významné těžební oblasti. Geologicky je oblast tvořena převážně dvěma pásy svrchního proterozoika (vyvělé a usazené horniny), v jihozápadní části jsou doprovázeny variskými intruzemi (diority) a do jihovýchodní části zasahuje středočeský pluton (granity a granodiority) (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Molek, 2006). Mineralizace souvisí s variskými intruzemi a vyskytuje se jako depozity rudných kovů (Pb, Ag, Zn), kde převládají rudy jako stříbrnosný galenit (PbS), sfalerit (ZnS), antimonit (Sb_2S_3) v hlušíně tvořené siderinem ($FeCO_3$) a jako depozity uranu, tvořené uranitem (UO_2) v hlušíně karbonátových minerálů (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Molek, 2006).

První zmínky o těžbě rud v této oblasti pocházejí z dob keltského osídlení v 6. století před naším letopočtem. Období vrcholné těžby rud je mezi lety 1850 - 1950, kdy bylo vytěženo okolo 3500 t Ag, 480 000 t Pb a 260 000 t Zn (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Molek, 2006).

Od roku 1786 do 70. let 20. století zde fungovala huť, zpracovávající Pb a Ag, které zde bylo vytěženo. V tomto období docházelo při vydatných srážkách k častým protržením hrází odkališť a masivní kontaminaci životního prostředí Pb, Zn a ostatními kovy. Po roce

1972 zde byly zpracovávány druhotné vytěžené materiály pro výrobu autobaterií. Vrchol v těžbě uranu byl mezi lety 1950 – 1989, kdy byl ukončen (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Molek, 2006).

Půdy severozápadního kvadrantu města včetně přilehlého okolí až po Obecnici a Bratkovice jsou silně kontaminovány těžkými kovy z minulého provozu Kovohutí Příbram, které do roku 1983 neměly žádné čištění kouřových spalin (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Molek, 2006). Kontaminace půdy silně překračuje doporučené limity obsahu olova (limit 70 mg/kg), zinku (200mg/kg) a kadmia (limit 0,4 mg/kg) pro zemědělské půdy (zákon č. 9/2009 Sb).

Zn	Pb	Cd	Al	Fe	As
5379	4067	60	19693	31680	169

Tabulka 2: Obsah [mg/kg] vybraných rizikových kovů v půdě. Zdroj: (Trakal, Komárek, Zemanová, & Tlustoš, 2011)

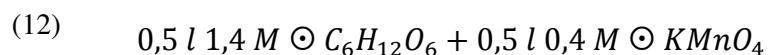
6.2 Materiály

6.2.1 Příprava experimentální půdy

Vzorky půdy byly odebrány z vrstvy ornice (0 – 25 cm hloubka), sušeny do konstantní hmotnosti a homogenizovány prosíváním na sítu s velikostí ok 2 mm. Do půdy byl aplikován sorbent, tj. byla připravena směs půdy s AMO (2%). Část experimentální směsi byla inkubována po dobu 7 dní na 80 % WHC.

6.2.2 Příprava sorbentu

AMO bylo připraveno v laboratoři FŽP ČZU v Praze dle metodiky (Ching, Petrovay, & Jorgensen, 1997) na základě chemické rovnice[⊙] (12)



Tato suspenze byla kontinuálně míchána při laboratorní teplotě ($22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) do vzniku gelu, který byl ponechán 30 minut v klidovém stavu. Následně byla tato gelová suspenze promyta 2 l destilované vody k odstranění zbytkových reaktantů. Takto připravený produkt byl sušen při pokojové teplotě do konstantní hmotnost a následně byl homogenizován pomocí vibračního diskového mlýna (RS200).

6.2.3 Laboratorní roztoky

V průběhu experimentů byly používány syntetické roztoky Pb a Zn, které byly připraveny v laboratoři FŽP dle obecných chemických principů a laboratorních postupů.

Vsádkové experimenty:

⊙ Zn : 0,2 - 1 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

⊙ Pb : 0,2 - 1,0 mM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

⊙ Zn&Pb : 0,2 - 1,0 mM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,2 - 1,0 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Elektrolyt: 0,01M NaNO_3

pH upravováno 0,1 M HNO_3 či NaOH

Kolonové experimenty:

⊙ Zn : 6 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

⊙ Pb : 12 mM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

⊙ Zn&Pb : 12 mM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 6 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Elektrolyt: 0,01M NaNO_3

pH upravováno 0,1 M HNO_3 či NaOH

Stopovací zkouška:

⊙ NaCl : 1 M

Výsledné koncentrace experimentálních roztoků shrnuje tabulka 12 v příloze (11.2 Molární koncentrace výchozích roztoků).

6.3 Metody

6.3.1 Fyzikálně – chemické vlastnosti půdy

Stanovení zrnitostních křivek

Zrnitostní křivka je součtová čára znázorňující hmotnostní zastoupení (% hm.) dle velikosti zrn. Určuje hmotnostní podíl vzorku půdy menší než je příslušná velikost zrna d. Při jejím

stanovení byly použity dvě metody, metoda prosévání na sítích (stanovení písčítých podílů zeminy) a Casagrandeho hustoměrná zkouška (stanovení jemnozrného podílu).

Stanovení chemického složení půdy (toxické kovy, biodostupnost a mobilita)

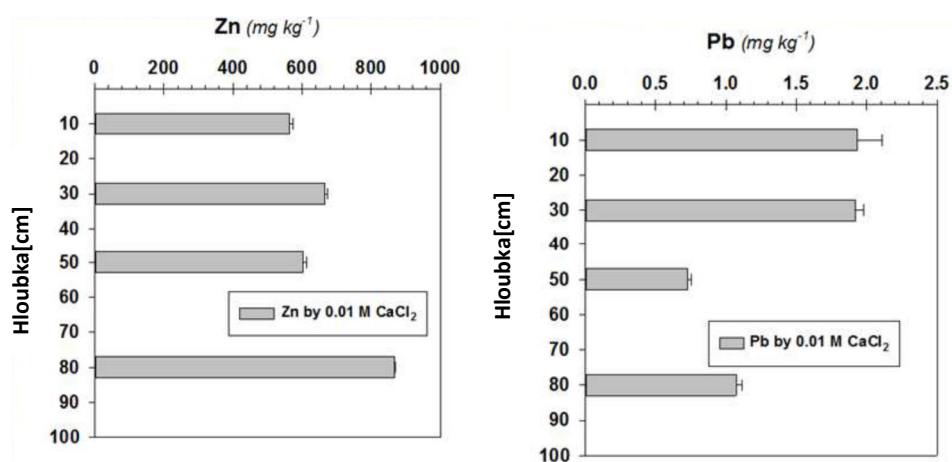
Ke stanovení celkového obsahu byla použita metoda totálního rozkladu půdy dle metodiky ISO 14869-1. Analýza chemického složení půdy byla vyhodnocena pomocí ICP-OES po rozkladu ve směsi kyselin chlorovodíkové, dusičné a fluorovodíkové.

Pro stanovení biodostupnosti byla použita extrakce půdy pomocí EDTA a pro stanovení kationtové výměnné kapacity bylo použito jako extrakční činidlo 0,01 M CaCl₂.

Celkový uhlík a organický uhlík v půdě byl stanovován po celkovém rozkladu půdy na TOC analyzáru.

pH	TOC [%]	CEC [mmol/kg]	DOC [mg/kg]
5,7 ± 0,1	3,72	134 ± 3	146

Tabulka 3: Vybrané charakteristiky půdy. Zdroj: (Trakal, Komárek, Zemanová, & Tlustoš, 2011)



Obrázek 6.2: Biodostupnost Zn a Pb v závislosti na hloubce experimentální půdy. Zdroj: (Trakal, Komárek, Zemanová, & Tlustoš, 2011).

Stanovení nasycené hydraulické vodivosti a retenčních čar půdy

Retenční křivky půdy byly stanoveny dle metody ISO 11274. Pro stanovení nasycené hydraulické vodivosti dle ČSN 721020 byl použit laboratorní permeametr. Výpočet K_s byl proveden na základě metody konstantního spádu. Principem měření je udržování konstantního rozdílu tlakových výšek na dvou stranách vzorků a měření objemu vody proteklé za čas prostřednictvím byrety. Hodnotu K_s [L/T] lze vypočítat z upravené Darcyho rovnice (13)

$$(13) \quad K_S = \frac{V_p L_v}{A_v t \Delta H}$$

A_v je průtočná plocha válečku [L^2], L_v délka válečku [L], V_p objem proteklé vody vzorkem [L^3] a, t je čas dosažení požadované hladiny v byretě [T] a ΔH rozdíl hadin uvnitř a vně držáku se vzorkem [L].

6.3.2 Sorpční experimenty

Experimenty byly provedeny k získání základních sorpčních charakteristik experimentální půdy.

Reakční kinetika, čas rovnováhy

Tento experiment byl proveden k odhadu času dosažení rovnovážné koncentrace mezi polutanty a sorbentem. K 1 g experimentálního materiálu bylo přidáno 20 ml připravených roztoků. Kyvety byly, třepány při konstantních otáčkách 200/min v podmínkách pokojové teploty (Boudesocque et al. 2007). Odebírání vzorků na analýzu proběhlo v časových krocích 10', 30', 60', 24 hodin a 48 hodin. Byly zaznamenávány změny pH.

Stanovení sorpčních charakteristik a sorpčních izoterem

Byly připraveny kyvety s navázkou materiálu 1 g a 20 ml roztoku příslušného sledovaného kovu (Pb, Zn a kombinace Pb+ Zn) v koncentracích 0,05 – 6 mM, které byly třepány při konstantních otáčkách 200/min v podmínkách pokojové teploty (Boudesocque et al. 2007). Odebírání vzorků na analýzu proběhlo dle předpokládaného dosažení rovnovážné koncentrace získané z předchozího experimentu, který byl 24 hodin. Byly zaznamenávány změny pH. Získaná data byla použita jako vstup do rovnic pro model Langmuirových (14) a Freundlichových (15) sorpčních izoterem. Tento nelineární model byl sestaven Carlem H. Bolsterem v roce 2007.

$$(14) \quad S = \frac{S_{\max} KC}{1 + KC}$$

$$(15) \quad S = K_f C^n$$

K_f, n = parametry Freundlichova modelu

K, S_{\max} = parametry Langmuirova modelu

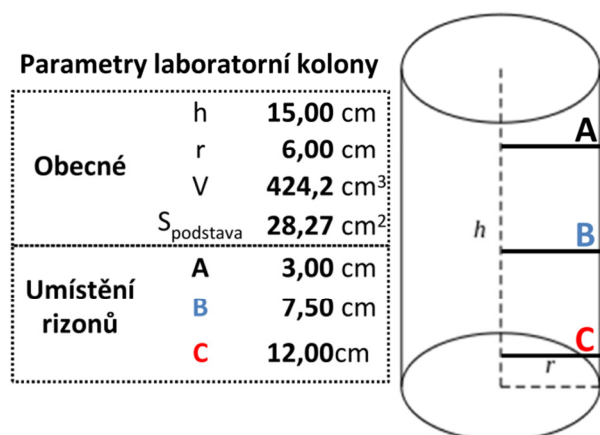
C = kovy (Pb, Zn) v roztoku v rovnováze [mmol/l]

S = sorpce kovů (Pb, Zn) pomocí sorbentu [mmol/kg], vypočteno dle vztahu (16)

$$(16) \quad S = \frac{(c_{\text{počáteční}} - c_k) * \text{objem vzorku}}{\text{navážka materiálu}},$$

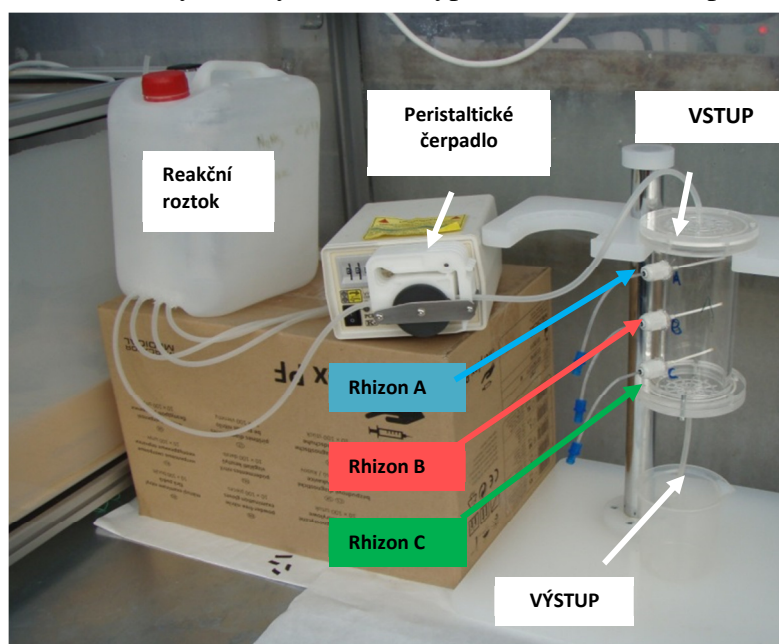
kde k je koncentrační krok a c je koncentrace roztoku [M/L^3]

6.3.3 Kolonové experimenty



Obrázek 6.3: Charakteristiky laboratorní kolony

Na základě těchto experimentů byla získána data o dynamickém systému v průtokové koloně. Ze zásobníku byl do kolony pomocí peristaltického čerpadla vháněn experimentální roztok s konstantním průtokem (otáčky čerpadla 0,04 % maximálního výkonu, což odpovídalo průtoku přibližně 36 ml/h). Na vstupu do kolony byl roztok rovnoměrně rozdělen pomocí „rozdělovače“ tak, aby byl povrch půdy zvlhčován co nejvíce rovnoměrným způsobem a čelo zvlhčení mohlo prostupovat půdním profilem rovnoměrně. Byl zaznamenáván úbytek roztoku z nádoby za čas. Po plném nasycení půdy, bylo možné odebrat vzorky na analýzu v určených časových krocích z rizonů ve třech hloubkových úrovních (A-C). Charakteristiky kolony zachycuje obrázek 6.3. Experimentální roztok dále protékal dnem kolony přes mikrofiltr (50 μm). Ze znalosti objemu roztoku proteklého kolonou, za zaznamenávaný čas, bylo možné vypočítat kumulativní průtok dnem kolony.



Obrázek 6.4: Fotografie zapojení kolony při experimentech.

Saturační série

V této části byla kontaminovaná experimentální půda saturována roztokem se sledovanými rizikovými kovy. Po předpokládaném nasycení experimentální půdy v koloně, byly odebírány vzorky z rizonů v časových krocích – 6, 12, 24, 48, 78 a 82 hodin. U každého odebraného vzorku byly zaznamenány hodnoty pH, Eh a EC. Ve stejných časových krocích byly odebírány i vzorky na výstupu z kolony, u kterých byly zaznamenány hodnoty – proteklý objem V, pH, Eh, EC.

Hodnotu P průrazové křivky můžeme vypočítat dle vztahu (17)

$$(17) \quad P_t = \frac{c_t}{c_{\text{počáteční}}}$$

kde t = čas odběru

Extrakční série I

Půda v koloně, která již byla saturována experimentálním roztokem, byla následně extrahována pomocí 0,01 M NaNO₃, pro získání informací o případné desorpci rizikových kovů z půdy byly odebírány vzorky pomocí rizonů v časových krocích – 6, 12, 24, 48, 78 a 82 hodin. U každého odebraného vzorku byly zaznamenány hodnoty pH, Eh a EC.

Extrakční série II

Půda v koloně po první extrakci, byla následně extrahována pomocí 0,43 M HNO₃, pro získání informací o charakteristikách systému v případě prudkého okyselení. Byly odebírány vzorky pomocí rizonů v časových krocích – 6, 12, 24, 48, 78 a 82 hodin. U každého odebraného vzorku byly zaznamenány hodnoty pH, Eh a EC.

Advektivně disperzní charakteristiky kolony

Pro stanovení koeficientu podélné disperze byla provedena stopovací zkouška, kdy do plně saturované kolony byla po dobu 10 minut průtokem 2,5 ml/min čerpána stopovací látka, nepodléhající sorpci v půdě. Jednalo se o 1 M roztok NaCl. Následující 3 hodiny (shodný průtok) byla do kolony čerpána pouze destilovaná voda. Každé 3 minuty byly pomocí sondy pro měření aktivity/konduktivity (HANNA HI993310) půdy, zaznamenávány hodnoty aktivity, které byly umístěny v pozorovacích bodech (rizon B a rizon C). Tyto hodnoty byly přepočteny na residuální koncentraci NaCl, která byla získána proložením kalibrační rovnice logaritmickou funkcí. Výsledná rovnice přepočtu aktivity na residuální koncentraci NaCl je vyjádřena dle vztahu (18).

$$(18) \quad c_{NaCl} = \frac{e^{A_t - 1,8795}}{0,3439},$$

kde A_t je hodnota aktivity v čase t

Hodnoty residuálních koncentrací NaCl v čase v pozorovacích bodech, byly použity k optimalizaci koeficientu podélné disperze při inverzní úloze v aplikaci HYDRUS 1D, metodou nelineárních nejmenších čtverců. Horní okrajovou podmínkou výpočtu podmínkou pro numerický výpočet diferenciálních rovnic (3.8.3 Model Hydrus 1D), byl konstantní tok (2,5 ml/min), spodní okrajovou podmínkou počátek odtoku z kolony při plném nasycení ($h=0$). Počáteční podmínka byla měřená nasycená vlhkost půdy.

6.3.4 Modelování transportu kontaminantů laboratorní kolonou

Pomocí aplikace HYDRUS 1D byl modelován transport Pb a Zn laboratorní kolonou. Potřebnými parametry pro model, byly hydroopedologické charakteristiky půdy, které byly zjištěny měřením a byly optimalizovány dle zaznamenaných kumulativních odtoků z kolony během experimentů. Horní okrajovou podmínkou pro numerický výpočet diferenciálních rovnic (3.8.3 Model Hydrus 1D), byl konstantní tok (36 ml/h), spodní okrajovou podmínkou počátek odtoku z kolony při plném nasycení ($h=0$). Počáteční podmínka byla měřená residuální vlhkost půdy. Dále byly použity parametry sorpce, které byly stanoveny vsádkovými sorpčními experimenty a koeficient podélné disperze, určený stopovací zkouškou. Na základě dat z těchto experimentů mohla být provedena inverzní úloha k optimalizaci zmíněných parametrů metodou nelineárních nejmenších čtverců.

Okrajové podmínky pro výpočet byly shodné s předchozí částí. Počáteční podmínkou pro koncentrace polutantů, byly hodnoty analyzované z roztoku půdního výluhu destilovanou vodou. Model byl kalibrován pomocí dat kolonových experimentů z části saturační série a byl validován na základě dat kolonových experimentů z části extrakční série I.

6.3.5 Speciální model

Na základě měřených fyzikálně chemických parametrů, analyzovaných kationtů, aniontů a celkového i organického uhlíku v jednotlivých rizonech a na výtoku z kolony (tab. 4), mohlo být pomocí aplikace PHREEQC 3 modelováno rozdělení zastoupení forem hlavních sledovaných prvků. Pro potřeby aplikace bylo nutné přepočíst hodnoty Eh na pe to dle vztahu (19). Referenční napětí elektrody bylo 207 V.

$$(19) \quad pe = \frac{Eh [V] + U_{ref.}}{0,05916},$$

kde U_{ref} . je referenční napětí elektrody [V]

Hodnoty koncentrací hlavních forem byly modelovány pouze do koncentrací $\geq 10^{-5}$ mmol/l. Pro fáze a minerály, které se mohou potenciálně srážet, bylo stanoveno rozpětí -2 – 2 jakožto mezní hodnoty, při kterých může docházet či s vysokou pravděpodobností dochází k vysrážení minerálů v roztoku (Parkhurst & Appelo, 2013).

Fyz.- chem.p.		Kationty											Anionty				Organika			
EC	pH	Eh	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Al	Fe	Cr	Ca	Mg	Na	K	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	TC	DOC

Tabulka 4: Ionty analyzované z roztoku a měřené fyz.-chem. parametry.

6.3.6 Statistické testování

Data ze sorpčních a kolonových experimentů byla testována pomocí aplikace Statsoft STATISTICA 10, pro potvrzení či zamítnutí stanovených hypotéz. Veškerá data byla podrobena testu normality (Shapiro – Wilks) a byly vytvořeny histogramy dat. Při nesplnění podmínky normality byl jako statistický test použit neparametrický U – test (Mann-Whitney), pro data s normálním rozložením pak mohl být případně použit dvouvýběrový T-test. Hladina významnosti α byla stanovena jako 0,05. Pokud byla dosažená hladina významnosti $p < \alpha$, byla formulovaná nulová hypotéza zamítnuta, proti alternativní hypotéze (Hendl, 2009).

6.4 Analytické metody

TOC analyzátor (Shimadzu TOC-L Series)

pH elektroda, EC elektroda, Eh elektroda (METTLER TOLEDO)

ICP-OES (Agilent Technologies 720 Series)

HPLC (Shimadzu HPLC i-Series)

Skenovací elektronový mikroskop (JEOL JSM-7800F)



Obrázek 6.6: Fotografie vybraných analytických přístrojů

7 Výsledky

V této kapitole jsou prezentovány výsledky studie, kterých bylo dosaženo na základě metodiky, popsané v předchozí kapitole.

7.1 Vsádkové experimenty

7.1.1 Stanovení rovnovážné koncentrace, reakční kinetika

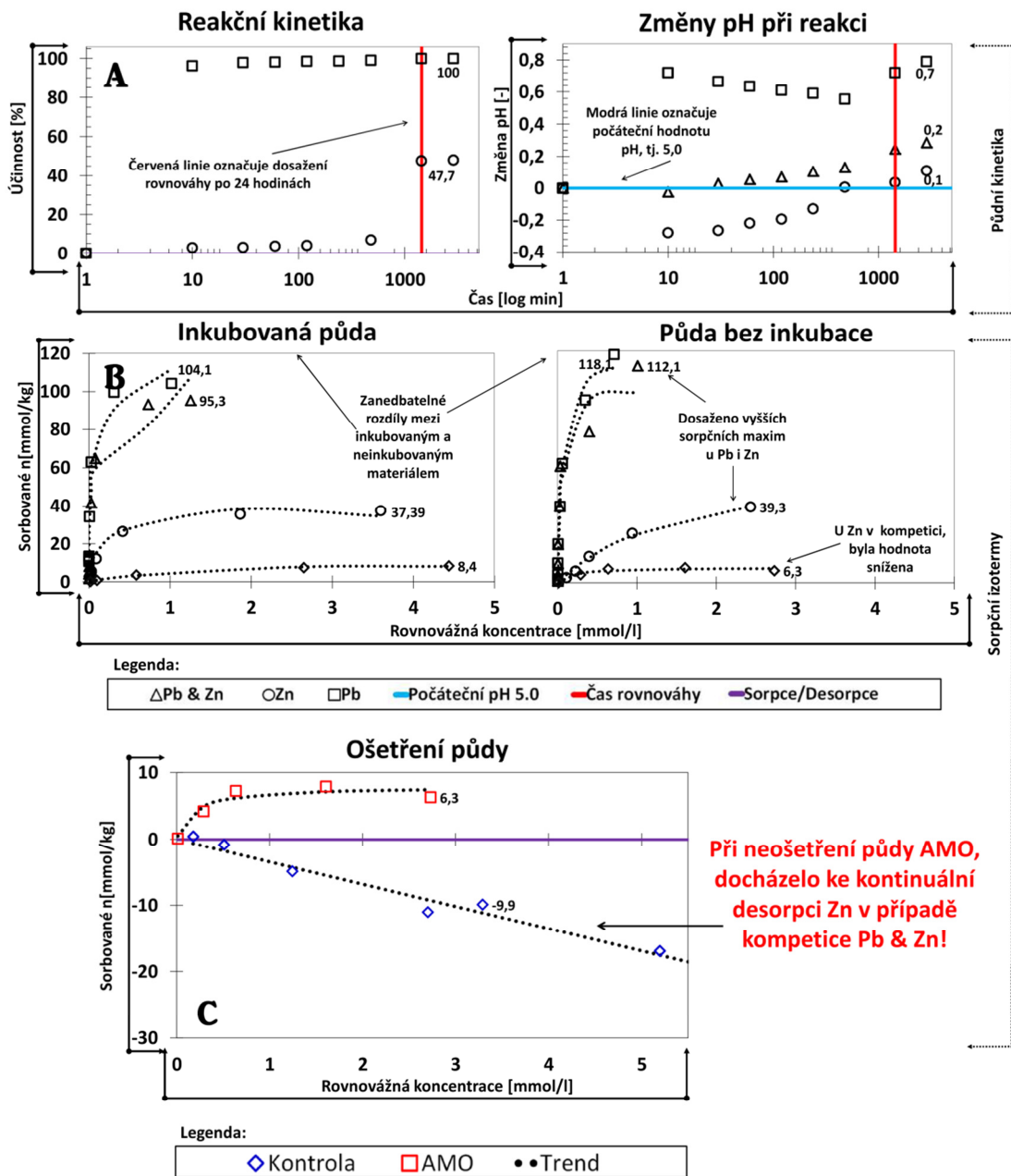
Pro realizaci sorpčních rovnovážných experimentů bylo nezbytně nutné zjistit stav rovnováhy mezi experimentální půdou a roztoky. Na základě vyhodnocení sorpční účinnosti bylo možné zjistit čas rovnováhy, kdy je dosaženo rovnovážné koncentrace mezi půdou a roztokem (obr. 7.1 A).

Sorpční kinetika vykazovala rychlou sorpci kovů, zvláště pak u Pb, kde rovnováhy bylo dosaženo již po 10 minutách, celkového stavu rovnováhy však bylo dosaženo dle výsledků reakční kinetiky po 24 hodinách, především kvůli Zn, který rovnovážného stavu dosahoval až po tomto časovém úseku. Již tyto experimenty prokázaly vysokou sorpční účinnost, zvláště u Pb, kdy dosahovala hodnot přes 90%.

Během reakce docházelo ke změnám pH, které byly ovlivněny především typem přidaného roztoku (obr. 7.1 A, pravá část). Největší změna v pH byla zaznamenána při aplikaci roztoku Pb, V případě sledované kompetice mezi Pb a Zn, byl průběh změny pH zanedbatelný, hodnota pro rovnovážný stav byla 5.24 (obr. 7.1 A, pravá část).

7.1.2 Sorpční izotermy, rovnovážný model

Na základě znalosti doby dosažení rovnovážného stavu, byly provedeny sorpční vsádkové experimenty. Z měřeného sorbovaného množství S (6. Metodika) a hodnot rovnovážné koncentrace, mohlo být vypočteno proložení sorpčních izoterm empirickým modelem (Langmuirova izoterma, Freudlichova izoterma). Grafické znázornění je uvedeno na obrázku 7.1 B, kde body reprezentují závislost sorbovaného množství polutantu na rovnovážné koncentraci. Jedná se o půdu, která byla ošetřena sorbentem. Křivky znázorňují modelovanou sorpci, tj. výstup z rovnovážného modelu. Bylo předpokládáno, že inkubování půdy ošetřené AMO po dobu jednoho týdne, bude mít signifikantní vliv na výslednou sorpci. Tato alternativní hypotéza se zamítá na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Inkubace materiálu neměla statisticky významný vliv, což je i patrné z grafu. V případě půdy bez inkubace (s inkubací), jsou výsledné hodnoty sorbovaného množství přibližně 118 mmol/kg pro Pb (104 mmol/kg), 39 mmol pro Zn (37 mmol/kg), 112 mmol pro Pb v kompetici Pb vs Zn (104 mmol/kg) a 6 mmol pro Zn v kompetici Pb vs Zn (8 mmol).



Obrázek 7.1: Reakční kinetika, průběh pH a sorpční izotermy.

Půda bez ošetření AMO, vykazovala poměrně vysokou sorpci Pb, pro Zn však byla přirozená sorpční kapacita půdy nízká a docházelo k desorpci Zn. Při sorpčním experimentu sledované kompetice mezi Pb a Zn, docházelo v případě neošetření půdy AMO pouze ke kontinuální desorpci Zn (obr.7.1 C). Pro Pb v kompetici byl rozdíl v S_{\max} oproti samostatné sorpci Pb zanedbatelný. Celkové hodnoty S_{\max} , parametrů modelu sorpčních izoterem a koeficient determinace (E), jsou uvedeny souhrnně v tabulce 5.

Kov	Sorbent	Freundlichův model		E	Langmuirův model		E
		K_f	n		K	S_{max}	
Pb	AMO	142,10	0,41	<i>0,95</i>	15,88	121,30	<i>0,99</i>
	AMO (inkubace)	120,84	0,34	<i>0,90</i>	48,15	106,20	<i>0,94</i>
	Kontrola	61,14	0,35	<i>0,91</i>	5,03	79,70	<i>0,92</i>
	Kontrola (inkubace)	66,58	0,35	<i>0,94</i>	4,75	87,70	<i>0,94</i>
Pb (Pb vs Zn)	AMO	113,98	0,37	<i>0,95</i>	32,18	101,70	<i>0,94</i>
	AMO (inkubace)	98,47	0,34	<i>0,93</i>	25,00	98,30	<i>0,92</i>
	Kontrola	50,59	0,33	<i>0,97</i>	3,83	72,10	<i>0,95</i>
	Kontrola (inkubace)	58,05	0,31	<i>0,95</i>	6,08	75,20	<i>0,94</i>
Zn (Zn vs Pb)	AMO	4,17	0,25	<i>0,95</i>	5,59	7,90	<i>0,91</i>
	AMO (inkubace)	3,67	0,77	<i>0,96</i>	0,88	10,60	<i>0,99</i>
	Kontrola	-	-	-	-	-	-
	Kontrola (inkubace)	-	-	-	-	-	-
Zn	AMO	22,77	0,88	<i>0,97</i>	0,61	66,80	<i>0,99</i>
	AMO (inkubace)	33,32	0,52	<i>0,93</i>	4,87	39,50	<i>0,95</i>
	Kontrola	9,43	0,47	<i>0,95</i>	0,87	22,90	<i>0,99</i>
	Kontrola (inkubace)	6,24	0,59	<i>0,99</i>	0,87	24,30	<i>0,99</i>

Tabulka 5: Sorpční parametry vsádkových experimentů dle empirického modelu.

7.2 Kolonové experimenty

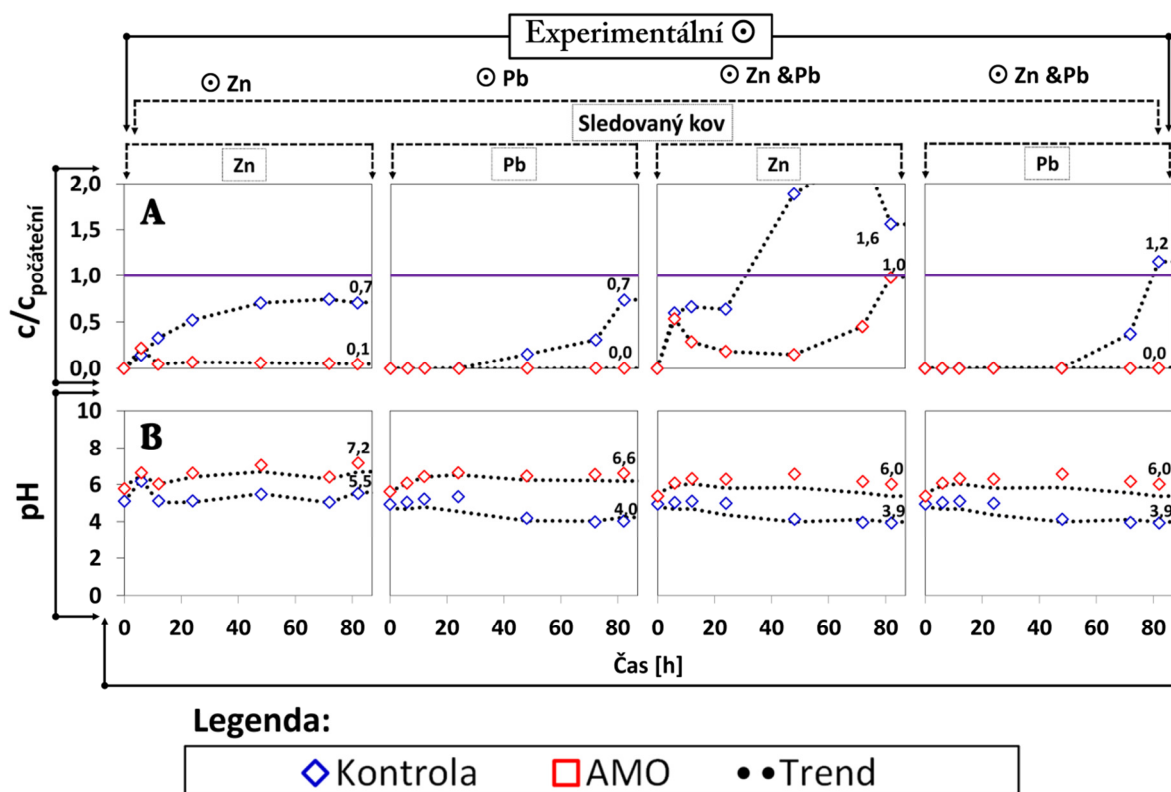
Data byla získána na základě podrobně pospané metodiky kolonových experimentů v části 6. Metodika.

7.2.1 Průrazové křivky

Na základě znalosti molární koncentrace výchozích roztoků (11.2 Molární koncentrace výchozích roztoků) a molárních koncentrací odebíraných vzorků z rizonů v určených časových krocích, bylo možné stanovit průrazové křivky, které vyjadřují podíl aktuální koncentrace (v čase odběru vzorku) a počáteční koncentrace, respektive vyjadřují procentuální nasycení systému sledovaným kovem. Obrázek 7.2 reprezentuje průběh tohoto „nasycení“ půdního horizontu v koloně sledovaným kontaminantem. Fialová linie (hodnota 1.0 na Y-ose) označuje hranici, při které došlo ke 100% nasycení půdy polutantem a půda již nemohla dále sledovaný kov sorbovat. Pokud hodnota překročí tuto hranici, je zřejmé, že dochází k desorpci sledovaného kovu. Z obrázku 7.2 je zřejmé, že při ošetření půdy sorbentem, došlo k navýšení sorpční kapacity půdy, tj. téměř v každém měřeném bodě průrazové křivky, byla hodnota nižší, než při neošetření půdy AMO (Kontrola).

Nejvyšších rozdílů pak bylo dosaženo v případě kompetice kovů Zn a Pb při saturaci

kolony \odot Zn & Pb (obr 7.2 A, třetí a čtvrtá část). Při neošetření půdy sorbentem došlo při posledním odběru (čas 82 hodin) k přesycení půdy Pb a hodnota průrazové křivky pro neošetřenou půdu byla 1,15. Velké rozdíly byly pozorovány při sorpci Zn v případě saturace kolony \odot Zn & Pb (obr.7.2 A, třetí část). Při neošetření půdy sorbentem došlo k přesycení již ve čtvrtém časovém kroku (24 hodin). V posledním časovém kroku byla hodnota průrazové křivky pro Zn 1,56. Půda ošetřená AMO byla velmi účinná obzvláště při sorpci Pb, tj. ve všech sledovaných případech byly hodnoty průrazové křivky během všech časových kroků nulové (obr. 7.2 A druhá a čtvrtá část.). Průběhy pH (obr. 7.2 B) naznačují, že ošetřením půdy AMO, došlo k navýšení pH a k jeho stabilizaci během všech časových kroků. Průměrný rozdíl v pH mezi ošetřenou a neošetřenou půdou během saturačního experimentu (6.3.3 Kolonové experimenty), byl přibližně 2.



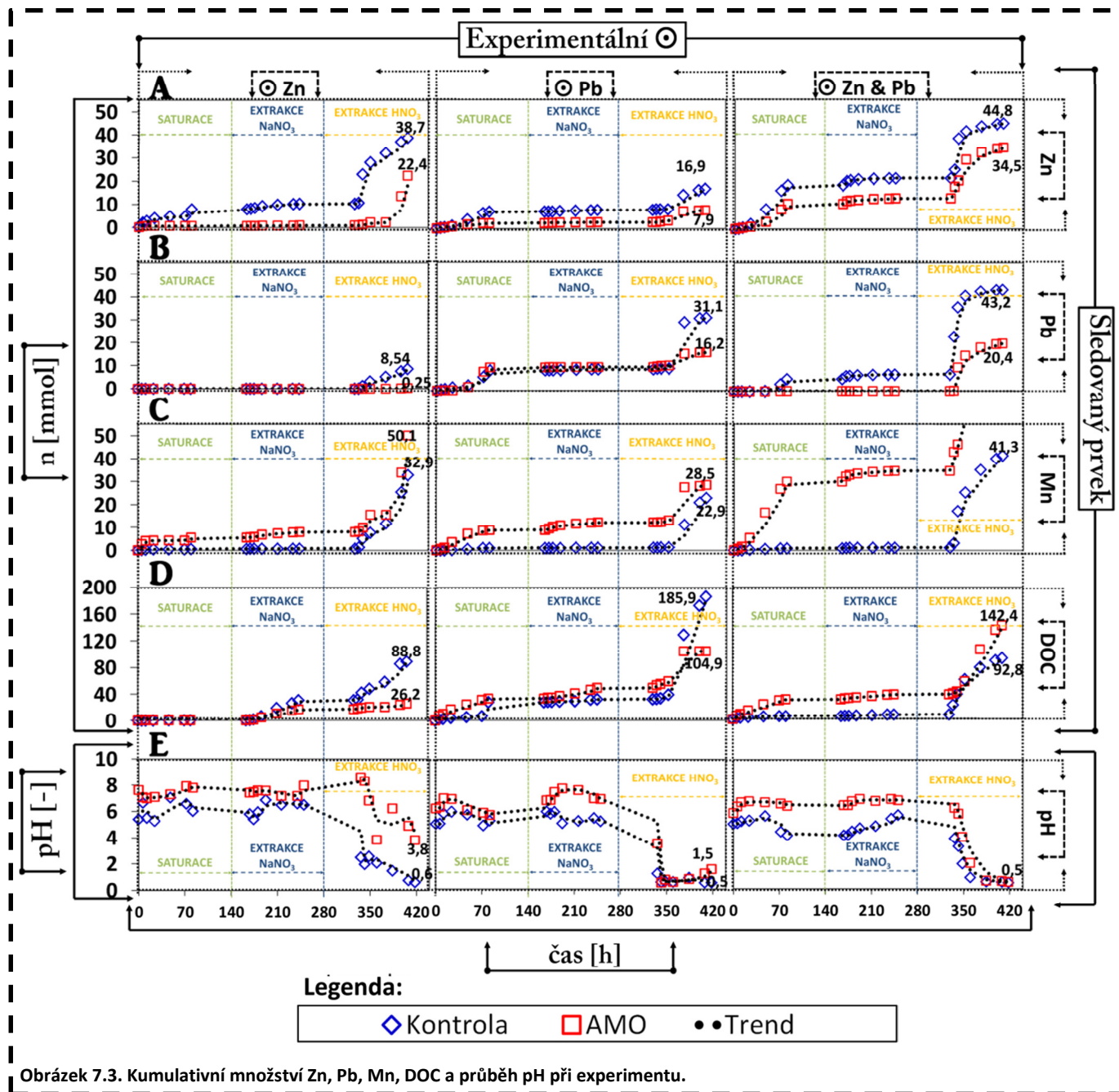
Obrázek 7.2: Průrazové křivky

7.2.2 Kumulativní průběh kolony

Při kolonových experimentech byl zaznamenáván odtok v čase z kolony, u kterého byly též analyzovány koncentrace vybraných prvků. Na základě těchto dat byly zhotoveny kumulativní průběhy koncentrací sledovaných prvků, které byly přepočteny na kumulativní množství sledovaných prvků, proteklého kolonou. Obrázek 7.3 shrnuje a graficky prezentuje všechny tyto výsledky. Do časového průběhu jsou započítány i dny (víkendy), kdy experiment neprobíhal, respektive kolona byla uzavřena (kvůli odtoku) a čerpadlo bylo

vypnuto (přítok do kolony = 0).

V části A (obr. 7.3 A) jsou porovnávány kumulativní množství prvku Zn, který během celého experimentu (418 hodin), protekl kolonou. Při saturování (čas do 140 hodin) \ominus Zn dosáhlo kumulativní n u Kontroly hodnoty kolem 8 mmol, u AMO během saturace byl průběh od počátku do konce téměř nulový. Ke stejné situaci docházelo při první extrakci (NaNO_3), kdy z kontroly byl Zn extrahován a hodnota při konci extrakce přesáhla 10 mmol (x 0.8 mmol v AMO). Při extrakci HNO_3 došlo u Kontroly k prudkému nárůstu extrahovaného Zn, podobná situace byla pozorovatelná i u AMO, avšak nárůst extrahovaného Zn nebyl tak intenzivní. Hodnoty na koncích extrakce HNO_3 – Kontrola téměř 39 mmol Zn (x 22 mmol Zn v koloně 2). Při sledování průběhu kumulativního množství Zn při saturaci kolon \ominus Pb, bylo patrné, že průběh u obou kolon byl velmi podobný, avšak Kontrola je posunuta (navýšena) přibližně o 10 mmol. Při reakci s \ominus Pb, musel být tudíž Zn z půdy desorbován. V malém množství byl tento jev patrný u AMO, u Kontroly byla desorpce vyšší. Hodnoty kumulativního množství posledního odebraného kroku při extrakci HNO_3 , dosahují téměř 17 mmol u Kontroly (x 8 mmol AMO).



Obrázek 7.3. Kumulativní množství Zn, Pb, Mn, DOC a průběh pH při experimentu.

Při saturaci \odot Zn & Pb je patrné, že Pb, je přednostně sorbováno a zamezuje tak následné sorpci Zn. V tomto případě byl pozorován menší rozdíl mezi Kontrolou (18 mmol) a AMO(11 mmol), který byl pouze minimálně navýšen v případě Kontroly při extrakci NaNO_3 . Při extrakci HNO_3 , bylo výsledné n Zn u Kontroly téměř 45 mmol (x 34 mmol AMO)

Část B (obr. 7.3 B) zobrazuje kumulativní n Pb. V případě saturace \odot Zn nebyla pozorována téměř žádná extrakce Pb u Kontroly ani u AMO. Pozorovaný rozdíl mezi kolonami byl pouze v případě extrakce HNO_3 , kdy bylo z Kontroly extrahováno více než 8 mmol Pb (x 0.2 mmol AMO). Při saturaci \odot Pb došlo k nárůstu extrahovaného Pb u obou kolon přibližně po 24 hodinách a pozorované n Pb u AMO (9,8 mmol), bylo vyšší než u Kontroly (8,5 mmol). Tento jev nekoresponduje zcela s Průřezové křivky, avšak může být zatížen chybou (8.2 Kolonové experimenty). V posledním kroku extrakce HNO_3 , byl rozdíl mezi kolonami více než 16 mmol, ve prospěch AMO. Při saturaci \odot Zn & Pb je trend extrakce Pb z AMO jednoznačně nižší (saturace a extrakce NaNO_3 téměř 0), ve srovnání s kolonou 1. Na konci extrakce HNO_3 (418 hodin), byl pozorovaný rozdíl mezi kolonami přes 20 mmol extrahovaného Pb ve prospěch AMO.

Část C (obr. 7.3 C) zobrazuje kumulativní množství extrahovaného Mn z kolony během experimentu. Bylo předpokládáno, že ošetření půdy AMO zvýší následnou extrakci Mn. Ve všech pozorovaných případech byla extrakce Mn z AMO vyšší ve srovnání s Kontrolou. Nejvyšší rozdíly pak byly dosaženy v případě extrakce HNO_3 , kdy se mimo Mn obsažený v AMO, začal extrahovat i Mn ze samotné půdy, což je patrné u Kontroly. V sérii \odot Zn byl v posledním kroku rozdíl mezi kolonami v extrahovaném n Mn přibližně 18 mmol ve prospěch Kontroly. V sérii \odot Pb pak pouze necelých 6 mmol a v sérii \odot Zn & Pb, byl tento rozdíl více jak 50 mmol ve prospěch Kontroly. Tyto výsledky otevírají novou hypotézu, že extrakce Mn z půdy v koloně ošetřené AMO za laboratorních podmínek, je ovlivněna statisticky významně typem saturačního roztoku.

Část D (obr. 7.3 D) reprezentuje průběh loužení DOC z kolony v průběhu experimentu, bylo předpokládáno, že ošetření půdy AMO, jakožto poměrně silného oxidačního činidla může způsobit degradaci a rozpouštění organické složky půdy, tudíž nárůst extrahovaného kumulativního n z kolony. V tomto případě byly výsledky experimentu poměrně překvapivé. V průběhu saturace a extrakce NaNO_3 , bylo kumulativní n DOC při použití všech \odot zanedbatelně vyšší (tj. do 5 mmol), pouze v sérii \odot Zn & Pb při saturaci a první extrakci, byl tento rozdíl větší o 20 mmol (obr. 7.3 D třetí část). Při extrakci HNO_3 však došlo ke skokovému nárůstu n DOC u Kontroly. U AMO, byl tento nárůst též vysoký, ovšem v celkové bilanci nižší a v sérii \odot Zn i v sérii \odot Pb, nižší, než u Kontroly, tj .26 mmol x 89

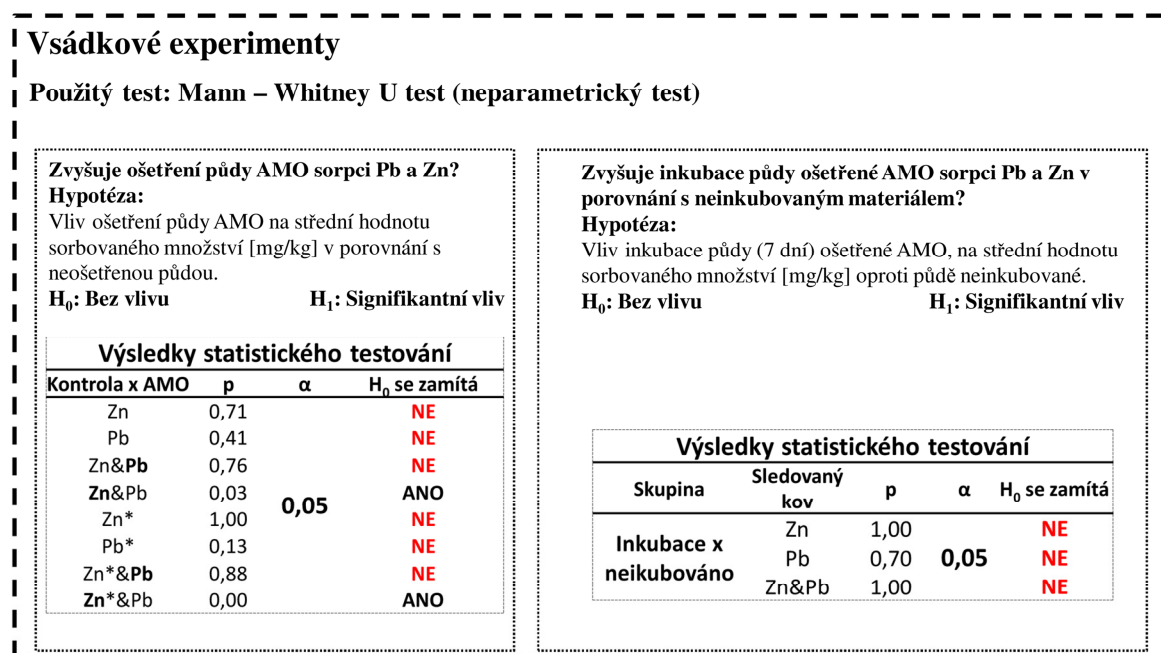
mmol a 186 mmol x 105 mmol extrahovaného DOC ve prospěch AMO. V případě ⊕ Zn & Pb byl pozorovaný rozdíl 142 mmol x 93 mmol, tentokrát ve prospěch Kontroly (bez ošetření AMO), což bylo způsobeno i předchozím vyšším rozdílem v saturační a extrakční fázi. Obecně tedy rozdíly v extrakci DOC z kolony v případě ošetření půdy AMO, nejsou výrazné (8.2 Kolonové experimenty).

Část E (obr. 7.3 E) znázorňuje průběhy pH v roztoku, proteklého během experimentu (418 hodin) kolonou. Je patrné, že v případě AMO, bylo pH vždy vyšší než u Kontroly a trend byl méně rozkolísaný.

7.3 Statistické testování

Byly provedeny statistické testy dle části Hypotézy. Pro všechna data byl nejprve proveden statistický test normálního rozdělení (Shapiro – Wilks) a byly vytvořeny histogramy. Tyto výsledky jsou prezentovány v příloze (11.1 Statistické testování).

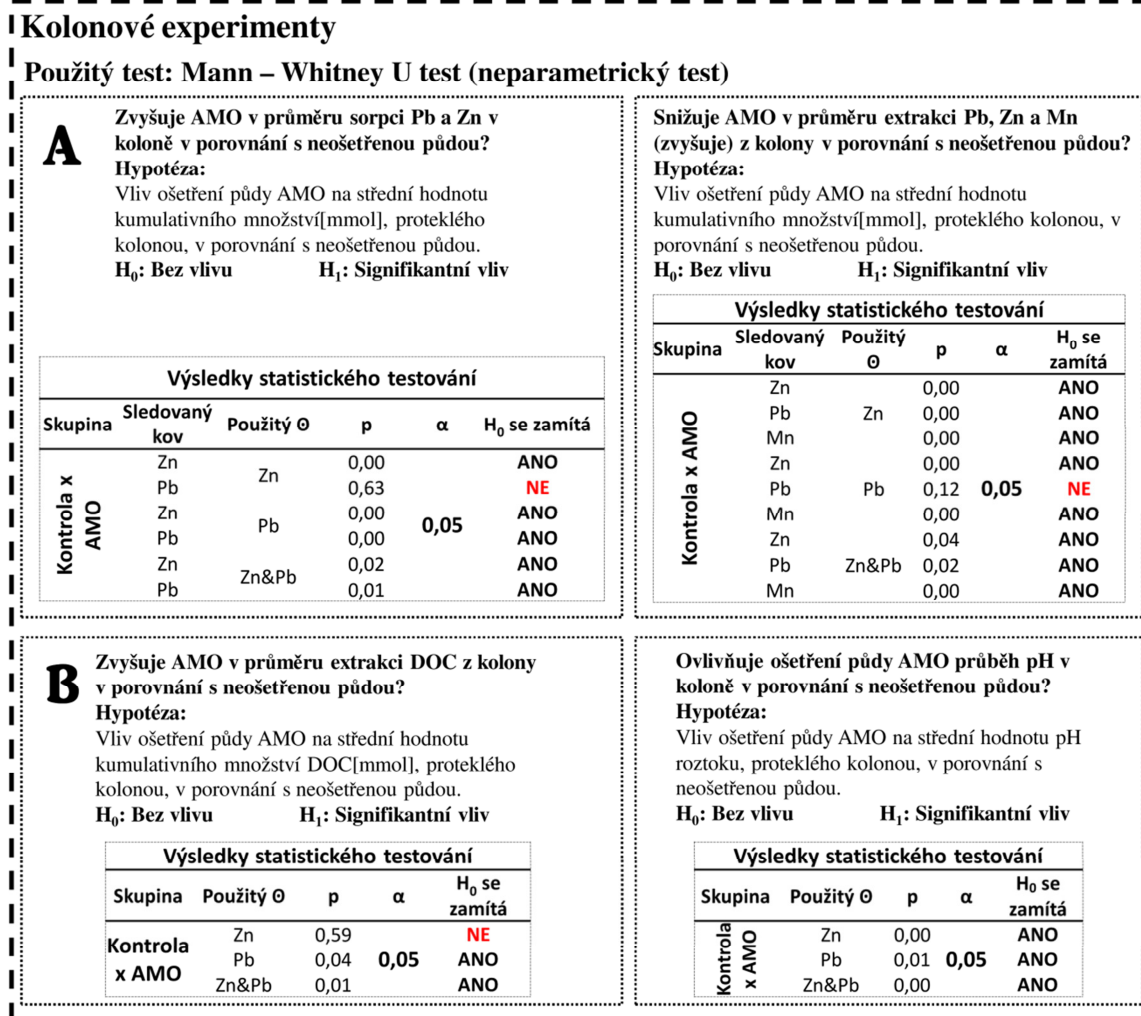
Z důvodu nesplnění podmínky normality všech dat, byl použit pro testování neparametrický U – test (Mann – Whitney). Testy byly provedeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ Výsledky statistických testů shrnuje obrázky 7.4 a 7.5



Obrázek 7.4. Statistické testy při vsádkových experimentech

V případě testování dat sorpčních izoterem byla dosažená hladina významnosti p, mimo případy Zn & Pb a Zn*& Pb, vyšší, než zvolená hladina významnosti α . Dle měřených hodnot z laboratorních vzorků tedy není průkazný rozdíl v hodnotách sorbovaného množství

mezi půdou ošetřenou AMO a půdou bez sorbentu. Ošetření půdy pomocí AMO při sorpčních vsádkových experimentech, má statisticky významný vliv na sorpci Zn pouze při kompetici polutantů. Symbol * označuje série vzorků, které byly inkubovány po dobu jednoho týdne (6 Metodika). Nebyl prokázán statisticky významný vliv na sorpci sledovaných kovů v komparaci inkubované a neinkubované půdy, ošetřené AMO (obr. 7.4 pravá část).



Obrázek 7.5: Statistické testy při kolonových experimentech

Z dat získaných během kolonového experimentu, byl na základě formulovaných hypotéz, testován vliv ošetření AMO na sorpci polutantů (Zn, Pb) a jejich imobilizaci (Zn, Pb, Mn) v koloně, dále byl testován vliv sorbentu na extrakci DOC z kolony a vliv na průběh pH u půdního výluhu. Rozdíl mezi půdou bez sorbentu a půdou ošetřenou AMO, byl až na případ sledovaného polutantu Pb při saturaci kolony Θ Zn, statisticky významný (obr. 7.5 A). Tyto výsledky se shodují s Průřezové křivky. V případě dat získaných z půdního výluhu při extrakci kolony pomocí NaNO₃ a poté HNO₃, se jednalo o kumulativní množství (mmol)

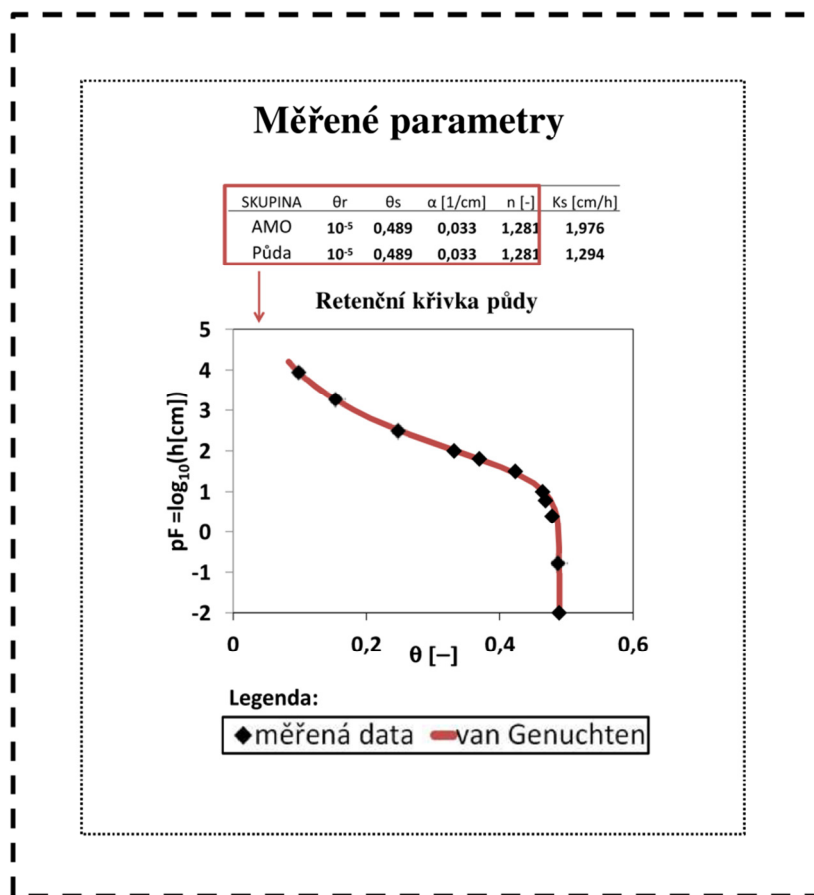
prvků Pb, Zn a Mn. Dle výsledků je patrné, že ve všech případech (mimo Pb při předchozí saturaci \ominus Pb), byl zjištěn signifikantní rozdíl při extrakci z kolony, mezi půdou bez sorbentu a půdou ošetřenou AMO. Během experimentu bylo sledováno též kumulativní množství DOC z důvodu hypotézy o možném statisticky významném vlivu AMO na extrakci DOC z kolony (obr. 7.5 B) Mimo sérii dat DOC při předchozí saturaci kolony \ominus Zn, nebyl prokázán signifikantní rozdíl mezi ošetřenou a neošetřenou půdou při kolonových experimentech. Statistické testy dále prokázaly signifikantní rozdíl v průběhu pH u půdního výluhu během kolonových experimentů, při srovnání ošetřené a neošetřené půdy (obr. 7.5 B, pravá část).

7.4 Transportní model

Pro sestavení validního modelu transportu kontaminantů laboratorní kolonou bylo nutné znát charakteristiky půdy (hydropedologické) a objemu průtoku kolonou během experimentu, advekčně-disperzní charakteristiky (tj. podélnou hydrodynamickou disperzi) a sorpční vlastnosti půdy ošetřené a neošetřené půdy. Tato kapitola je tedy rozdělena na podkapitoly dle již zmíněných parametrů.

7.4.1 Hydropedologické vlastnosti půdy

Hlavním cílem této části bylo nastavit parametry modelu tak, aby výstupy (modelovaný odtok z kolony), byly odpovídající měřenému odtoku z kolony v čase, což bylo nezbytně nutné k modelování dalších problémů, které jsou na průtoku kolonou závislé. Byla provedena inverzní úloha k optimalizaci parametrů nasycené hydraulické vodivosti (K_s) a parametrů van Genuchtenovy funkce, popisující retenční křivku (α , n). Vzhledem k typu materiálu (sypaná homogenizovaná půda) v koloně, byl použit model jednoduché pórovitosti. Jako optimalizační data byly použity měřené odtoky z kolony během celého průběhu experimentu. Počátečním odhadem parametrů byla měřená data z proložení retenčních křivek půdy van Genuchtenovou funkcí (θ_r , θ_s , α , n) a nasycená hydraulická vodivost K_s z měření laboratorním permeametrem (6 Metodika).

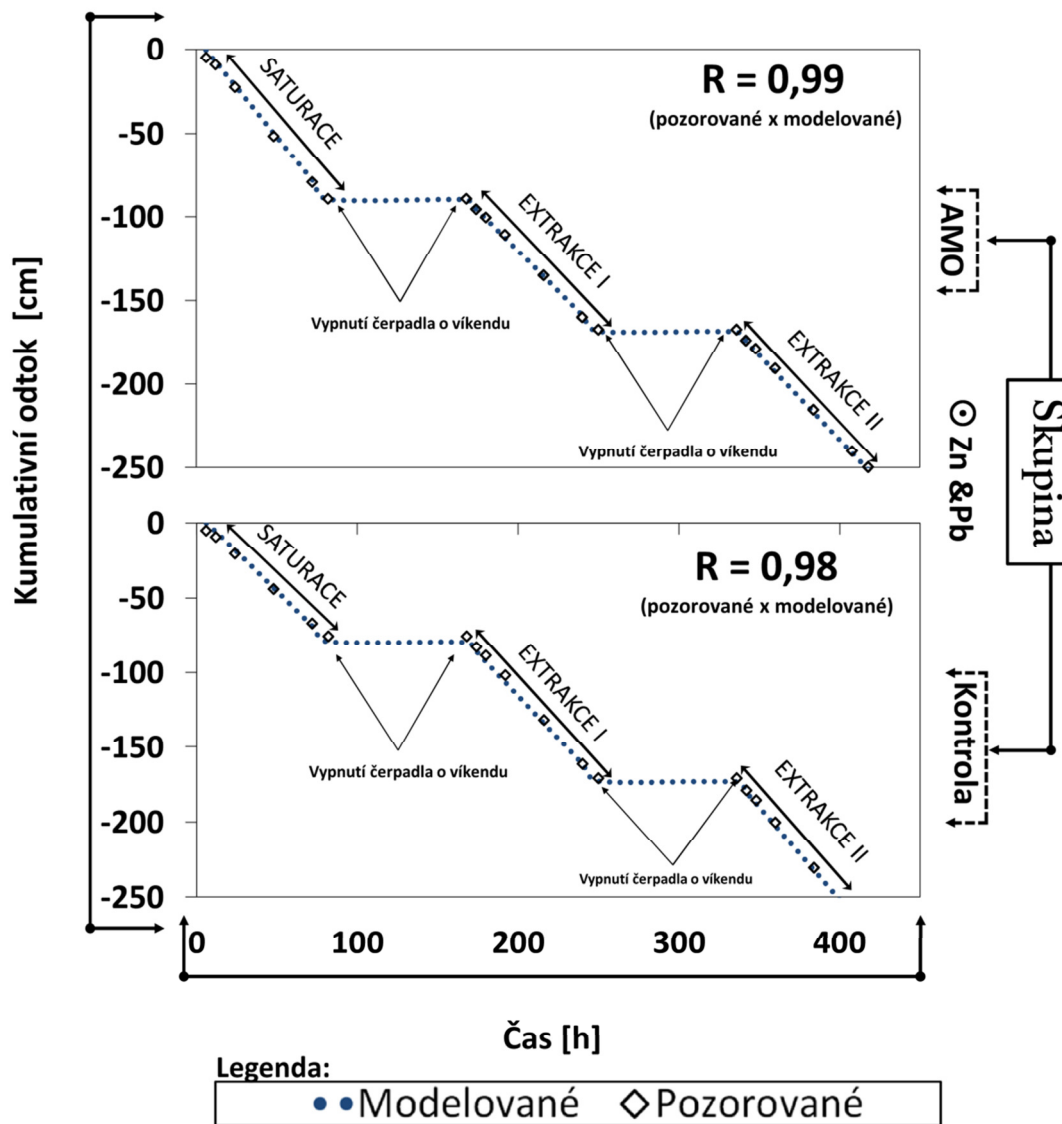


Obrázek 7.6. Měřené hydropedologické parametry.

Tyto výsledky reprezentuje obrázek 7.6. Parametry θ_r a θ_s nebyly v inverzní úloze optimalizovány, tj. jako vstupní modelové hodnoty byly ponechány měřená data. Počáteční odhad nasycené hydraulické vodivosti K_s byl vyjádřen jako střední hodnota z měřených výsledků na laboratorním permeamtru v devíti časových krocích. Jednotlivé časové kroky a hodnoty K_s jsou uvedeny v příloze (11.3 Hydropedologické vlastnosti půd).

Optimalizované parametry

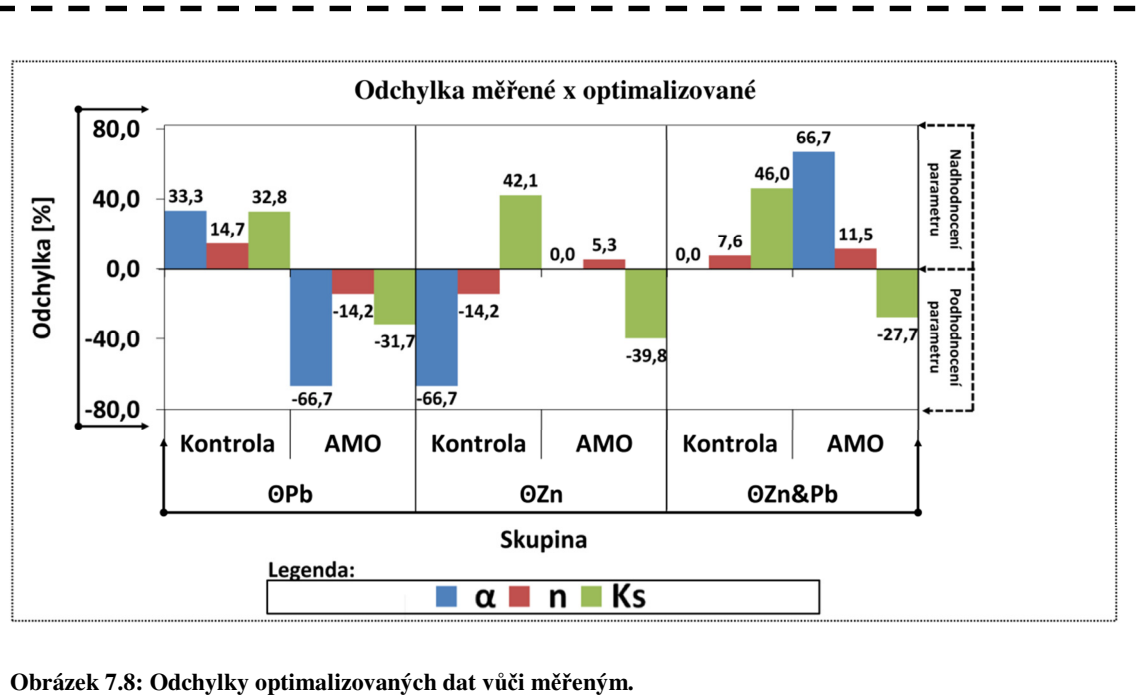
Roztok, sledovaný prvek	Skupina	α [1/cm]	n [-]	Ks [cm/h]	F ₀	R
ØPb, Pb	Kontrola	0,041 ± 0,22	1,471 ± 0,14	1,723 ± 0,52	0,01	0,99
	AMO	0,011 ± 0,13	1,109 ± 0,12	1,351 ± 0,21	0,00	0,98
ØZn, Zn	Kontrola	0,016 ± 0,28	1,103 ± 0,29	1,845 ± 0,43	0,08	0,99
	AMO	0,032 ± 0,23	1,354 ± 0,32	1,192 ± 0,11	0,03	0,98
ØZn&Pb, Zn&Pb	Kontrola	0,033 ± 0,05	1,381 ± 0,05	1,897 ± 0,09	0,00	1,00
	AMO	0,051 ± 0,07	1,433 ± 0,08	1,435 ± 0,32	0,00	1,00



Obrázek 7.7. Optimalizace hydropedologických parametrů modelem HYDRUS 1D.

Obrázek 7.7 reprezentuje optimalizované parametry pomocí metody nelineárních nejmenších čtverců. Fo je průměrný příspěvek objektivní funkce a R je koeficient determinace modelu. Pro tuto inverzní úlohu byly použity hodnoty kumulativního odtoku z kolony během experimentu (obr. 7.7 spodní část)

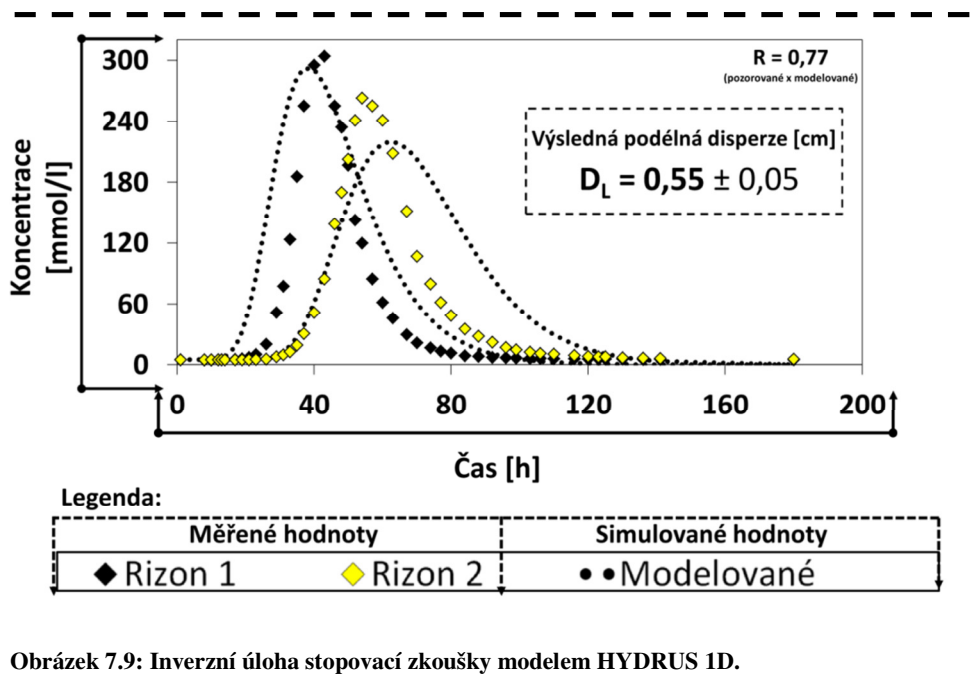
Procentuální odchylku, tedy rozdíly mezi měřeními a optimalizovanými hodnotami shrnuje obrázek 7.8.



Obrázek 7.8: Odchylky optimalizovaných dat vůči měřeným.

7.4.2 Hydrodynamická disperze

Pro modelování 1D transportu kontaminantů kolonou, bylo nutné znát podélnou hydrodynamickou disperzi, která patří mezi nejvýznamnější migrační procesy mající vliv na rozptyl látek při transportu kapaliny kolonou. Byla provedena stopovací zkouška (6.3.3 Kolonové experimenty), hodnoty koncentrací v pozorovacích bodech v čase byly použity jako vstupní pro inverzní úlohu k optimalizaci koeficientu podélné disperze.

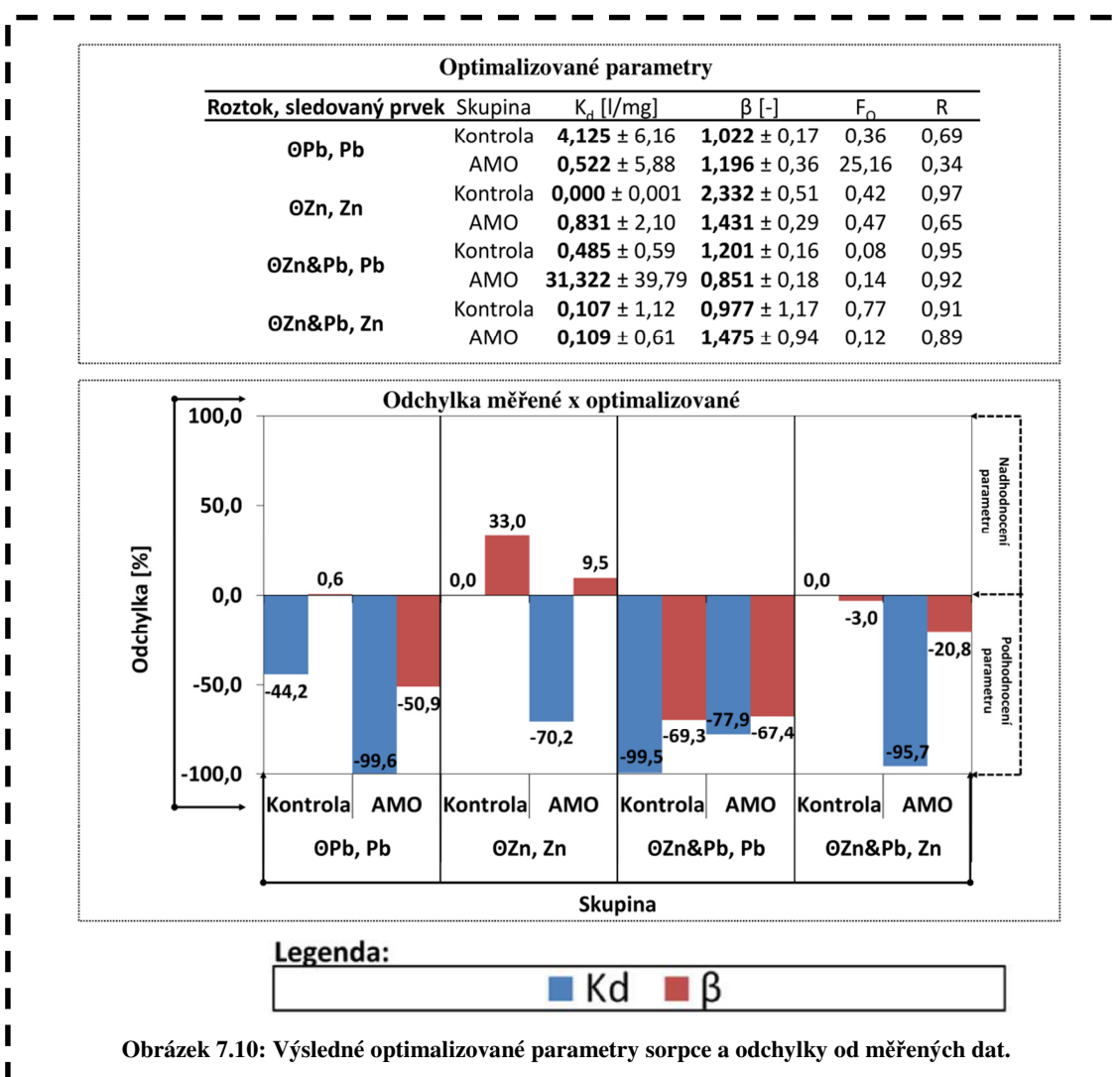


Obrázek 7.9: Inverzní úloha stopovací zkoušky modelem HYDRUS 1D.

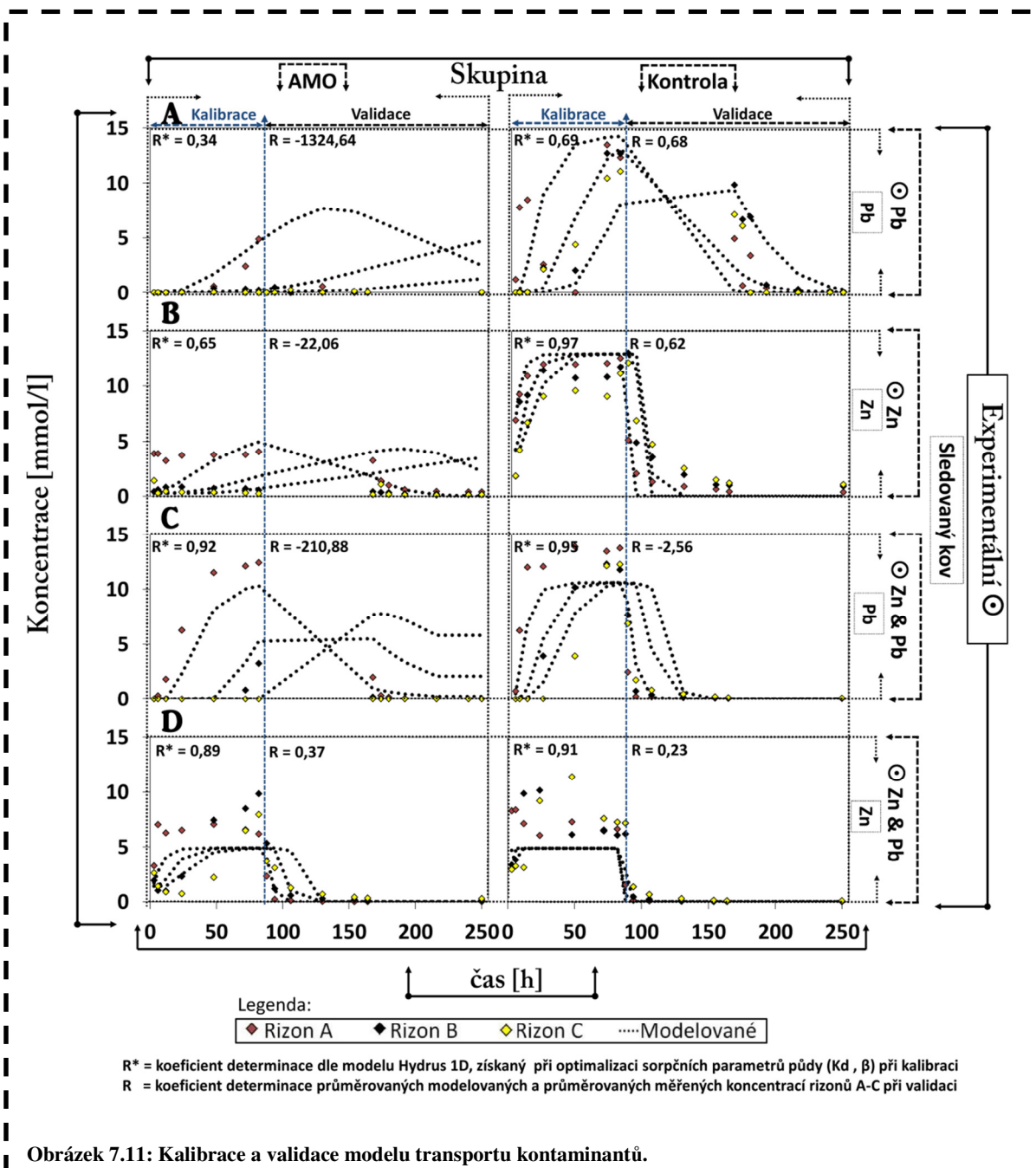
Výsledky inverzní úlohy shrnuje obrázek 7.9, koeficient podélné disperze byl 0,55, což ukazuje, že se v koloně během experimentu výrazněji uplatňovala spíše advekce.

7.4.3 Parametry sorpce a modelování transportu

Data, která byla získána pomocí vsádkových sorpčních experimentů, byla použita jako počáteční odhady parametrů při optimalizaci (sorpční izotermy – parametry sorpce K_d a β). Data z kolonových experimentů, resp. koncentrace v pozorovacích bodech, byla použita jako hodnoty, na které byla optimalizace provedena při inverzní úloze, metodou nelineárních nejmenších čtverců.



Obrázek 7.10 reprezentuje výsledné optimalizované parametry a procentuální odchylku optimalizovaných parametrů sorpce od měřených. Celkovou kalibraci modelu s optimalizovanými parametry a následnou validaci, zobrazuje obrázek 7.11.



Obrázek 7.11: Kalibrace a validace modelu transportu kontaminantů.

Modelování transportu kontaminantů kolonou zachycuje obrázek 7.11. Každá část je rozdělena modrou linií na kalibraci modelu při saturaci kolony syntetickým roztokem a na validaci modelu, kdy jako pozorovaná data byly použity hodnoty z extrakční série NaNO_3 .

Část A (obr. 7.11 A) reprezentuje kalibraci a validaci modelu Kontroly a AMO v případě sledovaného polutantu Pb, při saturaci \odot Pb. Kalibrace modelu u Kontroly byla poměrně úspěšná, stejně jako validace. U skupiny AMO byla kalibrace ve srovnání s předchozím případem horší a model nebyl schopen poskytnout validní data pro modelování extrakce NaNO_3 .

Část B (obr. 7.11 B) reprezentuje kalibraci a validaci modelu Kontroly a AMO v případě sledovaného polutantu Zn, při saturaci \odot Zn. Kalibrace modelu u Kontroly byla velmi úspěšná, modelované hodnoty byly jen nepatrně odchýleny od měřených, validace byla v tomto případě úspěšná. U skupiny AMO byla kalibrace ve srovnání s předchozím případem horší a model nebyl schopný poskytnout dobrá validní data pro modelování extrakce NaNO_3 .

Část C (obr. 7.11 C) reprezentuje kalibraci a validaci modelu Kontroly a AMO v případě sledovaného polutantu Pb, při saturaci \odot Zn &Pb. Kalibrace modelu u Kontroly i AMO byla velmi úspěšná, modelované hodnoty byly jen nepatrně odchýleny od měřených, úspěšnost validace byla v tomto případě méně poměrně nízká, model byl schopný poměrně správně simulovat koncentrace v nejspodnějším pozorovacím bodě, tj. rizon C, ovšem pro ostatní pozorovací body (rizon A-B), byly simulované hodnoty nadhodnocené, z tohoto důvodu je R záporné.

Část D (obr. 7.11 D) reprezentuje kalibraci a validaci modelu Kontroly a AMO v případě sledovaného polutantu Zn, při saturaci \odot Zn &Pb. Kalibrace modelu u Kontroly i AMO byla velmi úspěšná, modelované hodnoty byly jen nepatrně odchýleny od měřených, úspěšnost validace byla v tomto případě méně poměrně dobrá, model byl správně simulovat koncentrace ve všech pozorovacích bodech, tj. rizon A - C, které ovšem byly mírně podhodnoceny.

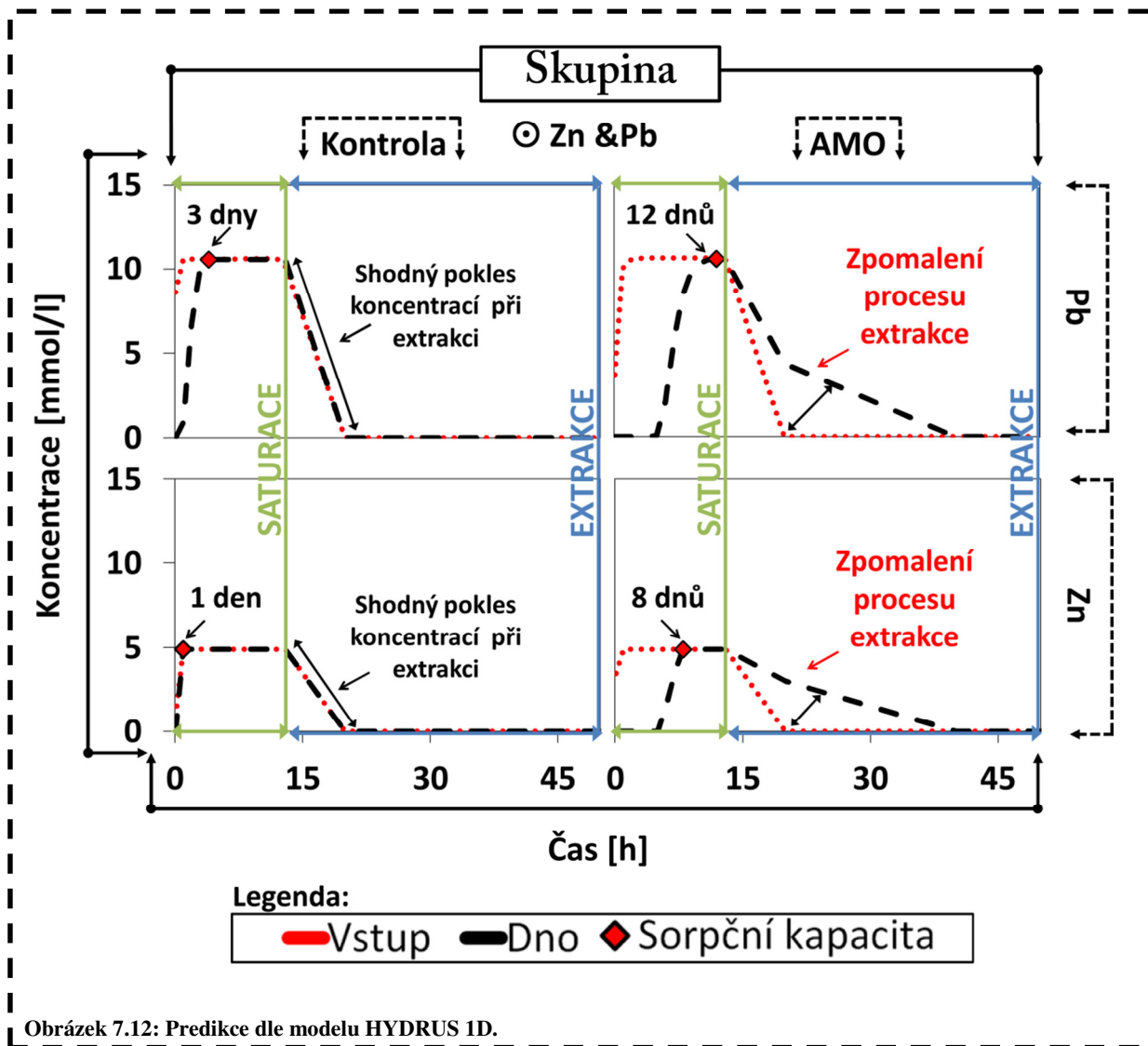
V průměru nejúspěšněji se podařilo model kalibrovat i validovat v případě Kontroly a AMO u sledovaných polutantů Pb a Zn, při saturaci \odot Zn &Pb, tento model byl tedy vybrán jako reprezentativní model pro následující část.

7.4.4 Predikce

Pro predikci byl vybrán nejlépe kalibrovaný a validovaný model (Pb a Zn, při saturaci \odot Zn &Pb). Vzhledem k problematickému výpočtu (8. Diskuze) a relativně nízké validaci (obr. 7.11), bylo hlavním cílem namodelovat pouze krátkodobý vývoj v laboratorní koloně po dobu 1 roku za stanovených podmínek. Pro možnost srovnání byl modelován vývoj v koloně s půdou bez sorbentu (Kontrola) a s ošetřením AMO. Nejprve bylo provedeno modelování saturace kolony, kdy byla po dobu 50 dnů kolona modelově sycena \odot Zn &Pb o shodných koncentracích kovů jako v případě provedeného kolonového experimentu. Průtok byl nastaven na 754,1 ml/den.

Výsledek modelu prokázal, že nejdéle byla schopna modelová kolona sorbovat Pb v případě ošetřené půdy AMO a to po dobu 12 dnů. Následné modelování extrakce sledovaných kovů z kolony ukázalo, že po 40 dnech loužení kolony vodou, jsou koncentrace sledovaných kovů nulové či zanedbatelně malé.

Z těchto prvotních výpočtů byly stanoveny podmínky a cíle predikce, tj. modelovat vývoj v koloně s půdou se sorbentem a s půdou bez sorbentu, kdy budou tyto kolony syceny \ominus Zn & Pb, dle obrázku 7.12, po dobu 13 dnů a následně louženy vodou, po dobu 36 dnů. Počáteční koncentrace kontaminantů v půdě, byly v obou případech zvoleny jako nulové.



Obrázek 7.12: Predikce dle modelu HYDRUS 1D.

Při modelování byl jako pozorovací bod zvolen přímo vstup – povrch v koloně a dále výstup, tj. dno kolony. Při saturaci kolony docházelo tedy k okamžitému nárůstu koncentrace na vstupu, během 1 dne bylo díky zvolenému průtoku, plně zaručeno, že modelová voda s rozpuštěnými polutanty proteče celou kolonou, tj. dojde k plné saturaci, půdy na hodnotu θ_s . Vývoj koncentrací u dna kolony byl závislý na sorpčních vlastnostech materiálu v koloně a v čase srovnání koncentrací na vstupu a u dna, bylo dosaženo maximální sorpční kapacity materiálu, tj. dále docházelo pouze desorpci a k extrakci těchto polutantů z kolony. Hranice srovnání v pozorovacích bodech je označena červeným symbolem (obr. 7.12). Je zřejmé, že skupina AMO byla schopna sorbovat

sledované kovy výrazněji delší dobu. Pro srovnání 12 dnů v případě Pb u skupiny AMO (x 3 dny u Kontroly) a 8 dnů pro Zn (x 1 den u Kontroly). Následující dny (14 - 50), byla modelována extrakce Pb a Zn z kolony, v případě kontinuálního průtoku vody (7541,1 ml/den).

Varianta AMO byla schopna v případě Zn i Pb výrazně zpomalit extrakci z kolony, kdy byly koncentrace v pozorovacích bodech srovnány až po 40 dnech (tj. 27 dnů extrakce), u Kontroly, docházelo k okamžité extrakci sledovaných polutantů a celkové koncentrace v obou pozorovacích bodech byly po 20 modelovaných dnech (tj. 7 dnů extrakce). Dle modelování vývoje v koloně bylo patrné, že ošetření půdy AMO, mělo výrazný pozitivní vliv na sorpci i snížení mobility obou sledovaných kontaminantů.

7.5 Speciační model

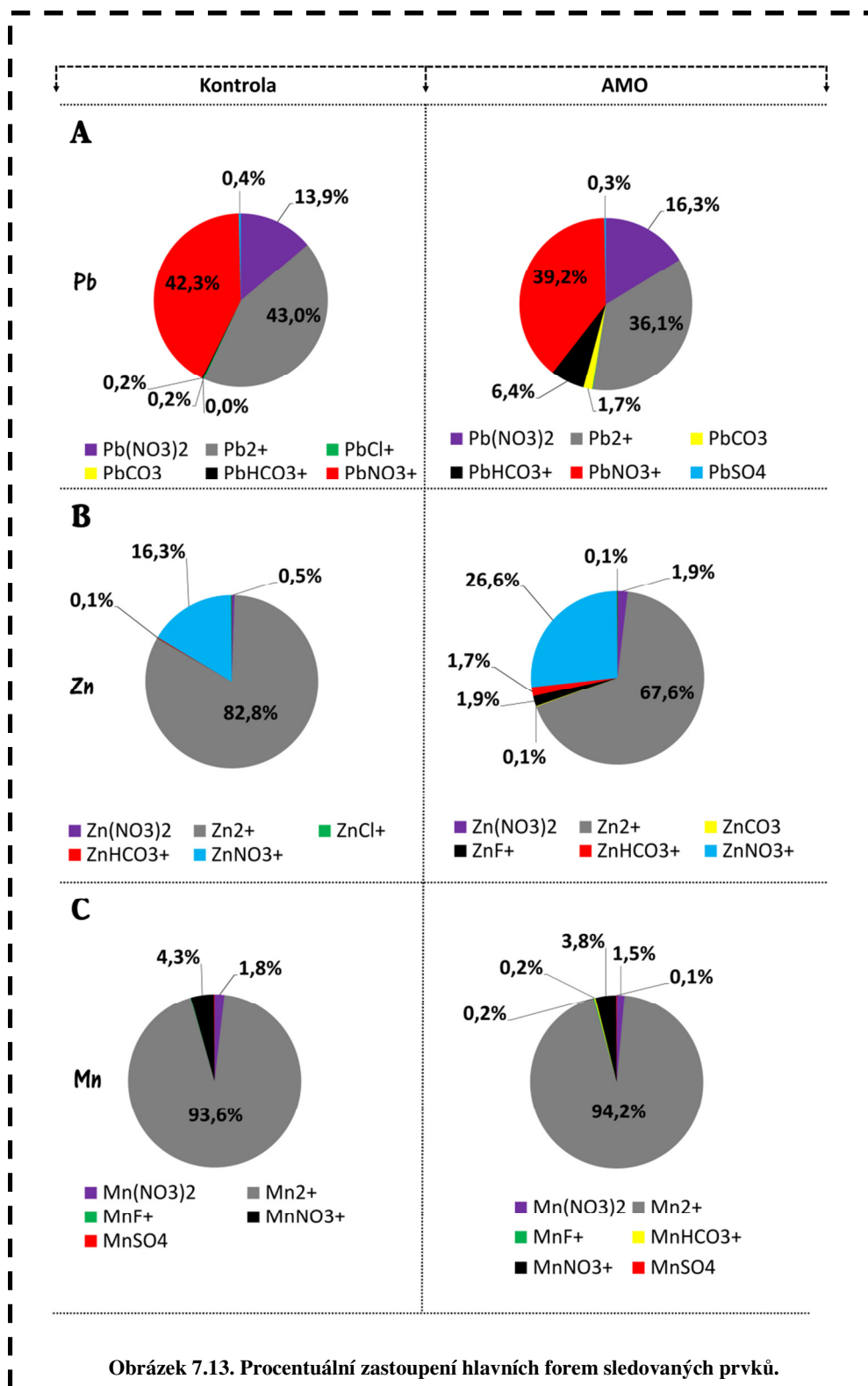
Pomocí aplikace PHREEQC 3 (3.8.5 Model PHREEQC), bylo na základě vstupů (tab. 4) dosaženo výsledků, které jsou popsány níže.

7.5.1 Procentuální zastoupení hlavních forem sledovaných prvků

Z výsledků modelu byly vybrány Pb a Zn, jako sledované polutanty a Mn, který byl ve zvýšené míře obsažen v půdě, ošetřené sorbentem. Obrázek 7.13 graficky znázorňuje výsledky modelu. Hlavní formou je myšlena taková forma zastoupení, jejíž procentuální podíl je > 0,01%. Jako reprezentativní pozorování, byly vybrány výsledky modelu ze vstupů kolon, které byly satureovány v první části experimentu ☉ Zn & Pb.

V případě Pb (obr. 7.13 A), bylo zastoupení forem sledovaných prvků rozdílné mezi skupinou Kontrola a AMO, především v procentuálním zastoupení Pb^{2+} , které jsou dominantní formou v neošetřené půdě a jejich zastoupení dosahuje 43% (x 36% skupina AMO). Téměř stejného zastoupení (42%) ve skupině Kontrola, bylo dosaženo u kationtové formy dusičnanů $PbNO_3^+$ (x 39 % u AMO). Zbývající formy Pb ve skupině Kontrola jsou dusičnany $Pb(NO_3)_2$ (13%). V malé míře dle modelu byly přítomny i kationty chloridové ($PbCl^+$), hydrogenuhličitanové ($PbHCO_3^+$) a dále sírany ($PbSO_4$) a uhličitanů ($PbCO_3$). Ve skupině AMO byl namodelován vyšší podíl dusičnanů $Pb(NO_3)_2$ (16%), hydrogenuhličitanových kationtů ($PbHCO_3^+$) a uhličitanů ($PbCO_3$).

Část B (obr. 7.13 B) graficky znázorňuje zastoupení forem Zn. Největší rozdíl mezi skupinou Kontrola (x AMO), byly pozorovány v zastoupení Zn^{2+} , formy, která byla dominantní u obou skupin. Celkový podíl u skupiny Kontrola byl více než 82% (x 67%). Rozdíl kationtů dusičnanů $ZnNO_3^+$ mezi skupinami byl více jak 10% (Kontrola 13% x AMO 26%).

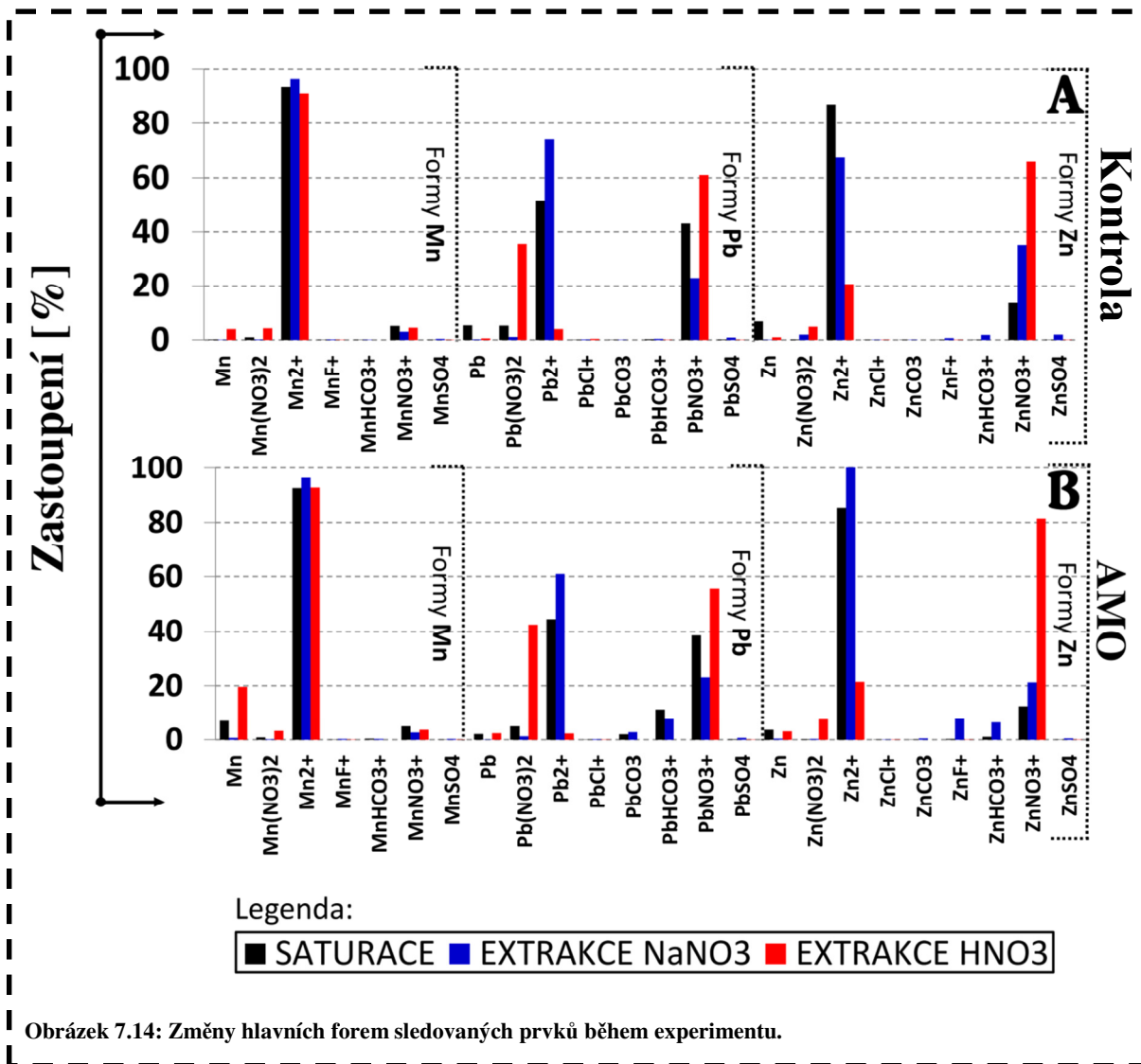


U skupiny AMO byl namodelován vyšší podíl hydrogenuhličitanových kationtů (ZnHCO_3^+) a byly namodelovány též fluoridové kationty (ZnF^+), které ve skupině Kontrola dle modelu nebyly přítomny.

Poslední část (obr. 7.13 C) graficky znázorňuje procentuální zastoupení forem Mn. Mezi skupinou Kontrola a AMO, byly dle modelu zjištěny minimální rozdíly. Dominantní forma zastoupení byla v obou případech Mn^{2+} kationty. Zbývající formy byly již pouze doplňujícími, s celkovým procentuálním zastoupením pod 6%. U skupiny AMO bylo namodelováno zastoupení více forem Mn, jako například hydrogenuhličitanové kationty (MnHCO_3^+), které u skupiny Kontrola, nebyly dle modelu zjištěny.

7.5.2 Změny hlavních forem zastoupení sledovaných prvků

Z výsledků modelu bylo možné též pozorovat průměrné změny v zastoupení hlavních forem sledovaných prvků, během celého průběhu experimentu



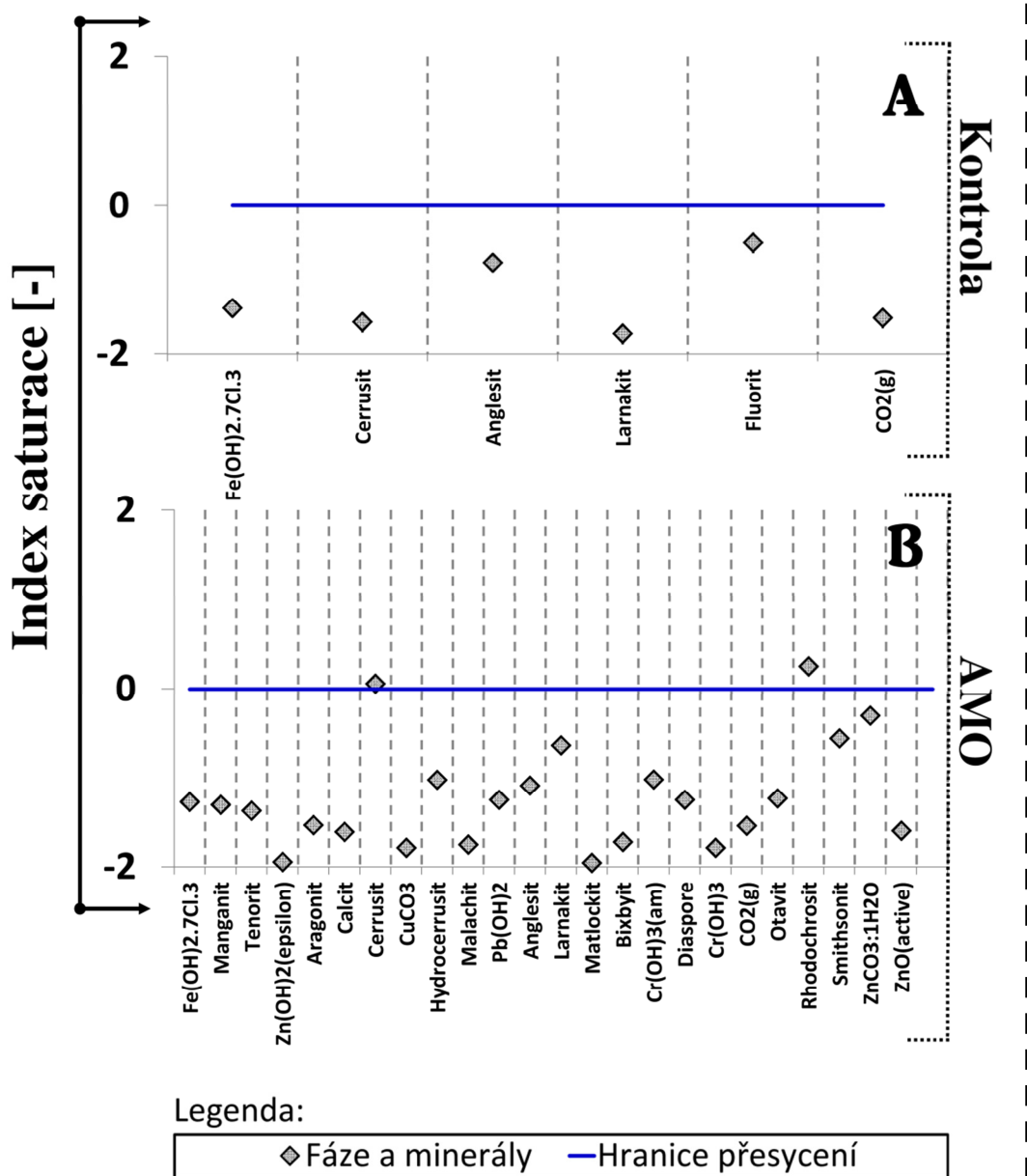
Část A (obr. 7.14 A) jsou modelované výsledky skupiny Kontrola, část B (obr. 7.14 B) skupiny AMO. Každá skupina je rozdělena do tří částí, podle sledovaného prvku (Mn, Pb, Zn). V případě Mn mezi skupinami nebyl namodelován velký rozdíl, pouze u skupiny AMO byla při saturaci a extrakci HNO_3 přechodně modelováno vyšší zastoupení elementárního Mn. V případě Pb nebyly opět modelované rozdíly mezi skupinami příliš významné. Skupina AMO dosahovala při saturaci a extrakci NaNO_3 menšího zastoupení Pb^{2+} a naopak vyššího podílu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Výraznější rozdíly byly modelovány mezi skupinami Kontrola a AMO v případě Zn. U skupiny AMO byl při extrakci NaNO_3 dominantní podíl Pb^{2+} , který dosahoval v zastoupení téměř 100%. V této skupině bylo též modelováno vyšší zastoupení kationtů ZnHCO_3^+ a ZnF^+ .

7.5.3 Vznik hlavních komplexních fází a vysrážených minerálů

Na základě modelu, bylo možné též stanovit fáze a minerály, které by se mohly v průběhu experimentů srážet či se vyskytovat v pevném skupenství jako heterogenní směsi v případě, kdy je roztok danou fází přesycen. Kritéria srážení dle 6.3.5 Speciační model. Jako reprezentativní vstupy do modelu byly opět vybrány data z kolon, které byly saturovány v první části experimentu \odot Zn & Pb, jelikož jsou tyto výsledky průměrem výsledků, jejichž vstupy byla data z kolon saturována pouze \odot Zn či pouze \odot Pb. Jako hlavní fáze či sraženiny byly považovány takové, jejichž index saturace je vyšší či roven -2 (Parkhurst & Appelo, 2013).

Výsledky znázorňuje obrázek 7.15, kde část A, je skupina Kontrola a část B skupina AMO. Modrá linie označuje hranici přesycení (fáze či minerál se vyskytuje za touto hranicí), je velmi pravděpodobné, že je poté v roztoku obsažen jako heterogenní příměs v pevném skupenství.

Dle výsledků modelu byl zjištěn významný rozdíl mezi skupinami. Fáze, které vznikly během experimentu ve skupině Kontrola, nebyly zcela přesyceny a počet potenciálně srážejících se entit, byl 6 (x 24 u skupiny AMO). V případě skupiny AMO docházelo dle modelu k vysrážení u fází a minerálů cerusit, a rodochrozit.



Obrázek 7.15: Minerály a fáze, u kterých je zvýšená pravděpodobnost vysrážení v roztoku.

8 Diskuze

V této části jsou diskutovány výsledky dle pořadí předchozí kapitoly. Byla též provedena komparace některých parametrů sorpce s již publikovanými odbornými články.

8.1 Vsádkové experimenty

Provedené vsádkové experimenty prokazatelně navýšily hodnotu S_{max} v případě ošetření půdy AMO, dle statistického testování nebyl však rozdíl mezi kontrolou bez ošetření a ošetřenou půdou statisticky významný, mimo variantu sorpce Zn v \odot Zn&Pb, tj. při sledování kompetice Zn vs Pb. Tento fakt mohl být způsoben především vysokým podílem organických látek, které obsahovala experimentální půda, o čemž vypovídá i hodnota DOC 146 mg/kg (Vzorkovací oblast). Sorpce Pb je v půdách realizována především na organickou část (jílovou koloidní frakci a humus) (Beneš, 1994), z tohoto důvodu byla přirozená sorpční kapacita půdy pro Pb vysoká. Pro Zn byl rozdíl mezi kontrolou a ošetřenou variantou větší, ale nebyl signifikantní. Toto mohlo být způsobeno i nedostatečným počtem dat, neparametrický U – test je poměrně citlivý na počet pozorování, kdy pro dostatečnou spolehlivost je doporučováno 25 nezávislých pozorování (Hendl, 2009).

Statistické testy dále neprokázaly signifikantní vliv inkubace materiálu po dobu 7 dní na 80% WHC. Inkubace půdy ošetřené sorbentem se provádí z důvodu ekvibrace a následného efektivnějšího sorpčního účinku, podobné inkubace byly provedeny například při aplikaci nano-sorbentů pro stabilizaci Pb a Zn v kontaminované půdě (Vítková, Michálková, Trakal, & Komárek, 2015). V případě ošetření půdy AMO, byly rozdíl hodnot S_{max} po inkubaci v porovnání s neinkubovaným materiálem zanedbatelný. Potenciální použití AMO jako sorbentu v přírodních podmínkách by bylo v takovém případě méně komplikované, jelikož by nebylo zapotřebí žádných inkubací či speciálních příprav materiálu.

Již sorpční vsádkové experimenty poukázaly, že neošetření půdy sorbentem v případě sledované kompetice Zn & Pb, vede ke kontinuální desorpci Zn z půdy. AMO dle těchto experimentů tedy je schopné částečně a dokonce i statisticky významně stabilizovat Zn v půdě, jakožto prvek ve srovnání s Pb mnohonásobně mobilnější a to i přes vyšší afinitu sorpce Pb na půdní sorpční komplex.

Kov	Sorbent	S _{max} [mg/g]	E	Studie
Pb	AMO	25,07	0,99	-
	AC	1,96	0,91	a
	BC	1,11	0,94	
	CM	7,91	0,98	
	GW	1,67	0,97	
AMO	4,37	0,99	-	
Zn	BC A	1,20	0,94	b
	BC AF	1,18	0,89	
	BC AM	0,50	0,91	
	BC Al	1,26	0,93	

Tabulka 6: Porovnání dosažených výsledků s jinými studiemi.

Hodnoty S_{max} byly porovnány s odbornými publikacemi, ve kterých byla též zkoumána sorpce Zn či Pb z půd pomocí různých sorbentů a hodnota S_{max} byla též vyhodnocena pomocí modelu Langmuirovy izoterm, pH prostředí bylo v rozmezí 4,5 – 5,5, tj. v nevýznamně odlišném od pH při experimentech v této práci. Srovnání zachycuje tabulka 6, kde (a) představuje studii sorpce Pb pomocí aktivního uhlí (AC), černého uhlí (BC), biocharu z drůbežích výkalů (CM) a biocharu z rostlinné biomasy (GW) (Park, Choppala, Lee, Bolan, Chung, & Edraki, 2013), studie (b) pak byla zaměřena na sorpci Zn pomocí biocharu z dřevěných pilin (BC A), který byl modifikován procesem metylace (BC AF), esterifikace (BC AM) či louhování speciálními chemickými činidly (BC Al). Hodnoty S_{max}, které byly dosaženy při experimentech v této studii, jsou ve srovnání se studiemi sorpce Zn či Pb pomocí jiných typů sorbentů vyšší. U Pb však mohla být tato hodnota navýšena o nezanedbatelnou přirozenou sorpční kapacitu experimentální půdy.

Tyto výsledky by bylo vhodné ověřit polními experimenty v reálných přírodních podmínkách, neboť v případě, že by ošetření půdy sorbentem vykazovalo stejné chování jako při laboratorních experimentech této studie, bylo by AMO velmi vhodným a účinným sorbentem.

8.2 Kolonové experimenty

Byl statisticky prokázán vliv ošetření půdy AMO na sorpci Pb a Zn v porovnání s kontrolou a to na rozdíl od vsádkových experimentů, kdy signifikantní vliv u většiny případů prokázán nebyl. Toto mohlo být způsobeno též tím, že dynamický nelineární systém kolony, lépe poskytuje informace o sorpčních charakteristikách zkoumaného materiálu. Dle průřazových křivek bylo patrné, že ani po 82 hodinách, kdy probíhala saturace kolony experimentálním roztokem, nebylo dosaženo sorpčního maxima ošetřené půdy (mimo případ Zn v kompetici Zn vs Pb, kdy bylo po ukončení experimentu sorpčního maxima dosaženo, avšak tato hranice nebyla překročena) v porovnání s kontrolou, kdy sorpční maximum bylo dosaženo z minimálně 70% (v případě sledované kompetice kovů dokonce překročeno o 60% pro Zn a 20% pro Pb). Statistické testování pro případ Pb při saturaci kolony \ominus Zn neprokázalo signifikantní rozdíl mezi AMO a kontrolou, tento fakt byl však způsoben tím, že do půdy mimo Zn již nebylo přidáváno Pb a obsah tohoto kontaminantu zde byl téměř plně sorbován přirozeným sorpčním komplexem půdy, tj. AMO nemohlo zvýšit sorpci Pb, které zde již nebylo možné více sorbovat.

Následná extrakce kolony loužícími činidly a provedené statistické testy z těchto dat prokázaly, že AMO stabilizuje Zn a Pb v půdě a signifikantně snižuje extrakci těchto kontaminantů z kolony. Nesignifikantní rozdíl mezi kontrolou a AMO byl zjištěn pouze v případě Pb při předchozí saturaci \ominus Pb. Tento fakt mohl být způsoben chybou v analyzovaných vzorcích, kdy při jejich přípravě vzhledem k potřebnému a často i silnému ředění, mohla vzniknout značná chyba. Jelikož byla testována kumulativní data, případná chyba pak byla promítnuta do celé série dat.

Bylo předpokládáno, že AMO, jakožto silné oxidační činidlo by mohlo degradovat organickou složku půdy, která by byla následně z půdy extrahována (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013). Tento fakt by se projevil statisticky významným rozdílem v extrahovaném DOC při srovnání kontroly a AMO. Statisticky významný rozdíl (zvýšení extrakce DOC) byl prokázán v případě předchozí saturace kolony \ominus Pb a \ominus Zn&Pb. Nebyl však prokázán v případě předchozí saturace kolony \ominus Zn, kdy kumulativní množství extrahovaného DOC bylo naopak během celého průběhu experiment nižší než v případě kontroly. Je tedy velmi pravděpodobné, že typ roztoku, kterým byla kolona saturována před extrakčními sériemi v interakci s AMO, způsobil změny v zastoupení hlavních forem Zn a byly vysráženy některé minerály (7.5 Speciační model), které způsobily zvýšení pH a tímto snížily extrakci DOC z kolony.

S předchozím je úzce spjat i průběh pH během kolonových experimentů, kde bylo prokázáno, že AMO významně zvyšuje hodnoty pH, zvláště pak při extrakci HNO₃. Při nižším pH je více rozpouštěna organická složka půdy a dochází tedy k extrakci DOC z kolony (Gärtner, Hoffman, Schaschke, & Schürmann, 2004). Typ saturačního roztoku v interakci s AMO má velmi pravděpodobně (mimo extrakci DOC) vliv též na hodnoty pH.

8.3 Transportní model

Sestavování modelu transportu kontaminantů půdním profilem laboratorní kolony bylo problematické. I když se podařilo pomocí inverzních úloh optimalizovat parametry hydrogeologických vlastností půdy, advektivně disperzní i sorpční a kalibrovat tak relativně úspěšně tento model, validace modelu byla značně nízká a tento model mohl být použit pouze s velkými omezeními. Vysvětlením může být jednak velká ekvifinalita v sadě dat parametrů modelu, o čemž svědčí relativně vysoká směrodatná odchylka v případě optimalizovaných sorpčních charakteristik. Hlavním problémem byla koncepce samotného modelu, kdy modelování nerovnovážného dynamického procesu transportu laboratorní kolonou nebylo vhodné provádět rovnovážným modelem. Je zřejmé, že by bylo vhodnější použít komplexní hydrogeochemický model HP1, kterým by mimo nelineární dynamické procesy, bylo možné zahrnout i přeměny hlavních forem prvků a fyzikálně chemické procesy, které při transportu probíhají. Vzhledem k časové náročnosti laboratorních prací, zpracování dat a sestavení předchozích modelů, již nebyl v této práci model HP1 realizován.

Problém též představovala velká nestabilita při numerických výpočtech, kdy bylo nutné zvolit velmi hustou výpočetní síť a velmi malý časový krok pro časoprostorovou derivaci. V opačném případě nedocházelo ke konvergenci při numerickém řešení.

I přes zmíněné problémy bylo dle modelu při simulované predikci kontrolní kolony a kolony s AMO prokázáno, že ošetření půdy AMO významně zvyšuje sorpční kapacitu půdy a stabilizuje extrakci sledovaných prvků z půdy, což je v plné shodě s laboratorními měřeními.

8.4 Speciální model

Pomocí PHREEQC 3 bylo možné namodelovat zastoupení hlavních forem sledovaných prvků a jejich vzájemných přeměn během experimentu.

Největší rozdíly v přeměnách hlavních forem sledovaných prvků byly dle modelu zjištěny v případě Zn při saturaci a extrakci NaNO₃. Formy tohoto prvku jsou relativně citlivé na Eh-pH podmínky, což vysvětluje tyto změny.

U kontrolní skupiny mohlo docházet k vysrážení pouze v 6 případech, u skupiny AMO bylo těchto entit 24 a z nich byl dokonce roztok přesycen pro minerály cerusit a rodochrozit. Tento jev byl pravděpodobně způsoben interakcí půdy, AMO a saturačního roztoku, kdy docházelo k vysrážení Pb ve formě cerusitu vlivem změny pH po aplikaci AMO resp. vysrážení rodochrozitu způsobeného přítomností samotného AMO jako oxidu Mn. Díky navýšení hodnoty pH se úměrně zvýšila pravděpodobnost vysrážení těchto minerálů.

Z důvodu časové náročnosti předchozích experimentů a modelování, nebylo provedeno původně plánované sestavení komplexního hydrogeochemického modelu HP1, který by mohl lépe popsat a vystihnout přeměny chemických entit a proces sorpce nerovnovážného systému v půdě, během kolonového experimentu. Též predikce dle tohoto modelu by mohla přinést přesnější výstupy a mohla by být provedena na dlouhodobější období, tato část však bude realizována v následujících studiích.

9 Závěr

V této práci byl modelován transport Pb a Zn půdním profilem po aplikaci syntetického oxidu manganu (AMO). Na základě provedených experimentů bylo zjištěno:

Sorpční vsádkové experimenty:

- Nebyl prokázán statisticky významný vliv na sorpci při předchozí inkubaci materiálu po dobu 7 dní na 80% WHC.
- Hodnota S_{max} pro půdu ošetřenou AMO (x neošetřená) pro Pb, byla dle modelu sorpčních izoterem 121 mmol/kg (x 79 mmol/kg) a 67 mmol/kg (x 23 mmol/kg) pro Zn. V případě kompetice kovů v \ominus Zn & Pb, nebylo S_{max} pro Pb výrazně odlišné od předchozího případu (102 mmol/kg x x 72 mmol/kg). Pro Zn v případě kompetice bylo S_{max} 10,6 mmol/kg, u půdy bez ošetření AMO docházelo pouze k desorpci.

Kolonové experimenty:

- Bylo prokázáno, že ošetření půdy AMO signifikantně snižuje extrakci sledovaných prvků Pb a Zn z kolony a statisticky významně zvyšuje extrakci Mn z kolony.
- Bylo prokázáno, že ošetření půdy AMO signifikantně ovlivňuje průběh pH v půdním výluhu, tj. navyšuje tyto hodnoty a stabilizuje trend pH v čase ve srovnání s půdou bez ošetření.

Modelování transportu:

- Krátkodobá modelovaná 50 denní predikce průběhu laboratorní kolony s AMO a kontrolou za shodných počátečních podmínek, prokázala vliv AMO na sorpci sledovaných kontaminantů, tj. navýšení sorpčního maxima půdy a dále imobilizaci polutantů během extrakce z kolony.

Speciační model:

- Hlavní formy sledovaných prvků u kontroly- Zn (82% Zn^{2+} , Pb (43% Pb^{2+}), Mn (93% Mn^{2+}) a AMO - Zn (68% Zn^{2+} , Pb (39% $PbNO_3^+$), Mn (94% Mn^{2+}). Dle modelu docházelo u AMO během experimentu k vysrážení minerálů, cerusit a rodochrofitu.

Použití AMO, jako sorbentu ke snížení kontaminantů (Zn a Pb) při modelování transportu půdním profilem v této studii, bylo úspěšné a z výsledků práce bylo prokázáno, že amorfní oxid manganu by mohl účinnou inovativní metodou sanace kontaminovaných půd.

Vzhledem ke stále nedostatečnému množství polních či jiných experimentů, které by lépe ukázaly možnosti použití této látky v reálných přírodních podmínkách, tj. mimo laboratorní kolony, je AMO jako sorbent k ošetření půd doporučen k dalšímu zkoumání.

10 Seznam zdrojů a použité literatury

- Ahayla, N., Kanamadi, R., & Ramachandra, T. (2004). Biosorption of heavy metals. *Journal of Chemistry and Environment*, 7(4), stránky 71-79.
- Bencko, V., Cikrt, M., & Lenert, J. (1995). *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha: Grada Publishing.
- Beneš, S. (1993). *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 1: Obsahy, akumulace a kritéria hodnocení prvků v zemědělských půdách*. Praha: Agrospoj.
- Beneš, S. (1994). *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 2, Vstupy prvků do půd zvětráváním hornin, atmosférickými spady, aplikací hnojiva ostatních surovin ve srovnání s výstupy erozní činností, podzemními vodami a sklizní zemědělských plodin*. Praha: Agrospoj.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., a další. (2013). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize. *Journal of Hazardous Materials*, 266, stránky 141-166.
- Brookins, G. D. (1988). *Eh - pH Diagrams for Geochemistry*. Albuquerque: Springer -Verlag.
- Burglsser S., C., Černík, M., Borkovec, M., & Sticher, H. (1993). Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: an alternative to batch studies. *Environmental Science & Technology*(27), stránky 943-948.
- Cibulka, J. (1991). *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Praha: Academia.
- Dawson, C. W., Abrahart, J. R., & See, L. (2007). HydroTest: A web-based toolbox of evaluation metrics for the standardised assessment of hydrological forecasts. *Environmental Modelling & Software*, 22, stránky 1034-1052.
- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.-C., & Joussein, E. (2013). Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, stránky 99-106.
- Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevič, M., a další. (2014). Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma*, 214-215, stránky 2-9.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., & Molek, M. (2006). Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, 142, stránky 409-417.
- Frišták, V., Pipiška, M., Lesný, J., Soja, G., Hanl, F. W., & Packová, A. (2015). Environ. Monit. Assess: Utilization of biochar sorbents for Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ ions separation from aqueous solutions - comparative study. 187 - 203.
- Gärtner, H., Hoffman, M., Schaschke, H., & Schürmann, I. M. (2004). *Kompendium chemie*. Mnichov: Universum.

- Graham, W. H. (1996). *A review of soil pore models*. Edinburg: Biomathematics and Statistics Scotland.
- Hendl, J. (2009). *Přehled statistických metod: analýza a metaanalýza dat*. Praha: Portál.
- Ching, S., Petrovay, J. D., & Jorgensen, L. M. (1997). Sol–Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorganic Chemistry*, stránky 883–890.
- Jizba, J. (1995). Metoda odstraňování těžkých kovů z půdy. *Česko-bavorský seminář "Těžké kovy v zemědělské půdě a rostlinách"*. Praha: Časopis BIOM.
- Kodešová, R. (2012). *Modelování v pedologii*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze.
- Komárek, J. (2000). *Atomová absorpční spektrometrie*. Brno: Vydavatelství MU Brno.
- Moene, F. A., & van Dam C., J. (2014). *Transport in the Atmosphere-Vegetation-Soil Continuum*. New York: Cambridge university press.
- Nilanjana, D., Vimala, R., & Karthika, P. (2003). Biosorption of heavy metals – An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, 7, stránky 159 - 169.
- Nolla R., M., Almeterb, K., & Popea G., G. (2014). Distribution of lead in an urban soil: A case study and implications for potential remedial options. *Geochemistry of the Earth's Surface meeting, GES-10. 10*, stránky 353 – 357. Procedia Earth and Planetary Science.
- Nurchi, V., & Villaescusa, I. (2008). Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, stránky 1178-1188.
- O'Reilly, E. S. (2002). Lead Sorption Efficiencies of Natural and Synthetic Mn and Fe oxides. *Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Geological Sciences*.
- Park, H. J., Choppala, G., Lee, S. J., Bolan, N., Chung, J. W., & Edraki, M. (2013). Water Air Soil Pollut: Comparative Sorption of Pb and Cd by Biochars and Its Implication for Metal Immobilization in Soils. 224 -236.
- Parkhurst, L. D., & Appelo, C. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. V *Ground Water Book 6, Modeling Techniques* (stránky 1-478). USCG.
- Post, E. J. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, stránky 3447–3454.
- Raclavská, H. (1998). *Znečištění zemin a metody jejich dekontaminace*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita.

- Raclavská, H., Kuchařová, J., & Plachá, D. (2008). *Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd*. Praha: MŽP.
- Rout, G., & Das, P. (2003). Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc. *Agronomie*, 23, stránky 3-11.
- Šimůnek, J., Šejna, M., Saito, H., Sakai, M., & van Genuchten, T. M. (2009). *The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media: Version 4.08*. RIVERSIDE: DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCES UNIVERSITY OF CALIFORNIA .
- Trakal, L., Komárek, M. S., Zemanová, V., & Tlustoš, P. (2011). Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. *Plant Soil and Environment*, 57, stránky 372-380.
- Trakal, L., Martínez-Fernández, D., Vítková, M., & Komárek, M. (2015). Phytoextraction of Metals: Modeling Root Metal Uptake and Associated Processes. *Phytoremediation* (stránky 58-69). Londýn: Springer International Publishing.
- Vítková, M., Michálková, Z., Trakal, L., & Komárek, M. (2015). *Aplikace nano-sorbentů pro stabilizaci Pb a Zn v kontaminované půdě*. Modra: KGEV, FŽP ČZU v PRAZE.
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*(11), stránky 235-250.
- Vrba, V., & Huleš, L. (14. listopad 2006). *Humus - půda - rostlina*. Získáno 21. duben 2015, z biom.cz: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda>
- Zákon č. 9/2009 Sb., kterým se mění zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů. (nedatováno). Česká republika.

11 Přílohy

11.1 Statistické testování

Test normality dat

Shapiro - Wilkův test normality dat				
Skupina	Sledovaný kov	p	α	~ N
AMO	Zn	0.05	0.05	ANO
	Pb	0.02		NE
	Zn&Pb	0.03		NE
	Zn&Pb	0.45		ANO
	Zn*	0.13		ANO
	Pb*	0.05		ANO
	Zn*&Pb	0.07		ANO
	Zn*&Pb	0.11		ANO
PŮDA	Zn	0.21		ANO
	Pb	0.07		ANO
	Zn&Pb	0.07		ANO
	Zn&Pb	0.01		NE
	Zn*	0.18		ANO
	Pb*	0.08		ANO
	Zn*&Pb	0.09		ANO
	Zn*&Pb	0.87		ANO

Tabulka 7: Normalita dat, vsádkové experimenty.

Shapiro - Wilkův test normality dat					
Skupina	Sledovaný kov	Použitý Θ	p	α	~ N
AMO	Zn	Zn	0.00	0.05	NE
	Pb		0.00		NE
	Zn	Pb	0.00		NE
	Pb		0.00		NE
	Zn	Zn&Pb	0.02		NE
	Pb		0.00		NE
PŮDA	Zn	Zn	0.00		NE
	Pb		0.00		NE
	Zn	Pb	0.03		NE
	Pb		0.00		NE
	Zn	Zn&Pb	0.31		ANO
	Pb		0.00		NE

Tabulka 8: Normalita dat, Kolonové experimenty - saturace.

Shapiro - Wilkův test normality dat					
Skupina	Sledovaný kov	Použitý Θ	p	α	~ N
AMO	Zn	Zn	0.00	0.05	NE
	Pb		0.00		NE
	Mn		0.00		NE
	Zn	Pb	0.00		NE
	Pb		0.00		NE
	Mn		0.00		NE
	Zn	Zn&Pb	0.01		NE
	Pb		0.00		NE
	Mn		0.02		NE
PŮDA	Zn	Zn	0.00		NE
	Pb		0.00		NE
	Mn		0.00		NE
	Zn	Pb	0.00		NE
	Pb		0.00		NE
	Mn		0.01		NE
	Zn	Zn&Pb	0.03		NE
	Pb		0.00		NE
	Mn		0.00		NE

Tabulka 9: Normalita dat, Kolonové experimenty – extrakce vybraných prvků.

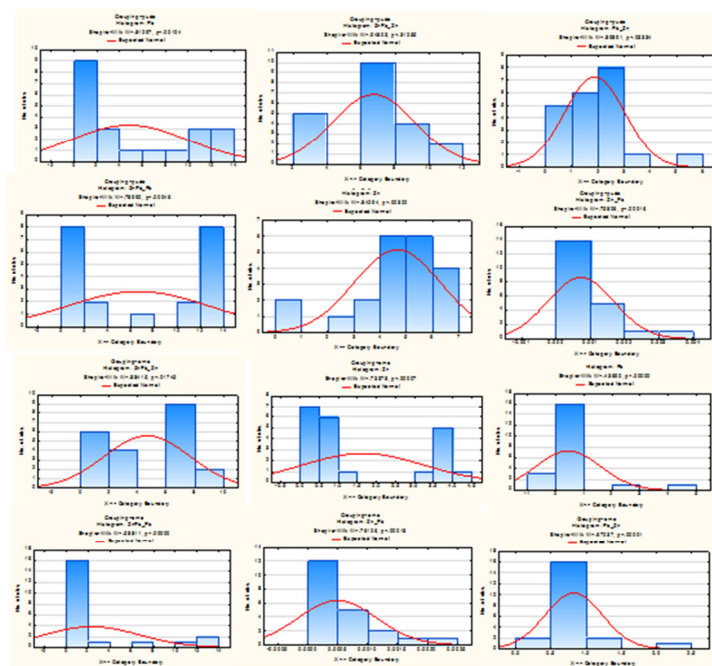
Shapiro - Wilkův test normality dat				
Skupina	Použitý Θ	p	α	$\sim N$
AMO	Zn	0,00	0,05	NE
	Pb	0,01		NE
	Zn&Pb	0,02		NE
PŮDA	Zn	0,00		NE
	Pb	0,03		NE
	Zn&Pb	0,00		NE

Tabulka 10: Normalita dat, Kolonové experimenty - extrakce DOC.

Shapiro - Wilkův test normality dat				
Skupina	Použitý Θ	p	α	$\sim N$
AMO	Zn	0.00	0.05	NE
	Pb	0.00		NE
	Zn&Pb	0.00		NE
PŮDA	Zn	0.00		NE
	Pb	0.00		NE
	Zn&Pb	0.00		NE

Tabulka 11: Normalita dat, Kolonové experimenty - průběh pH.

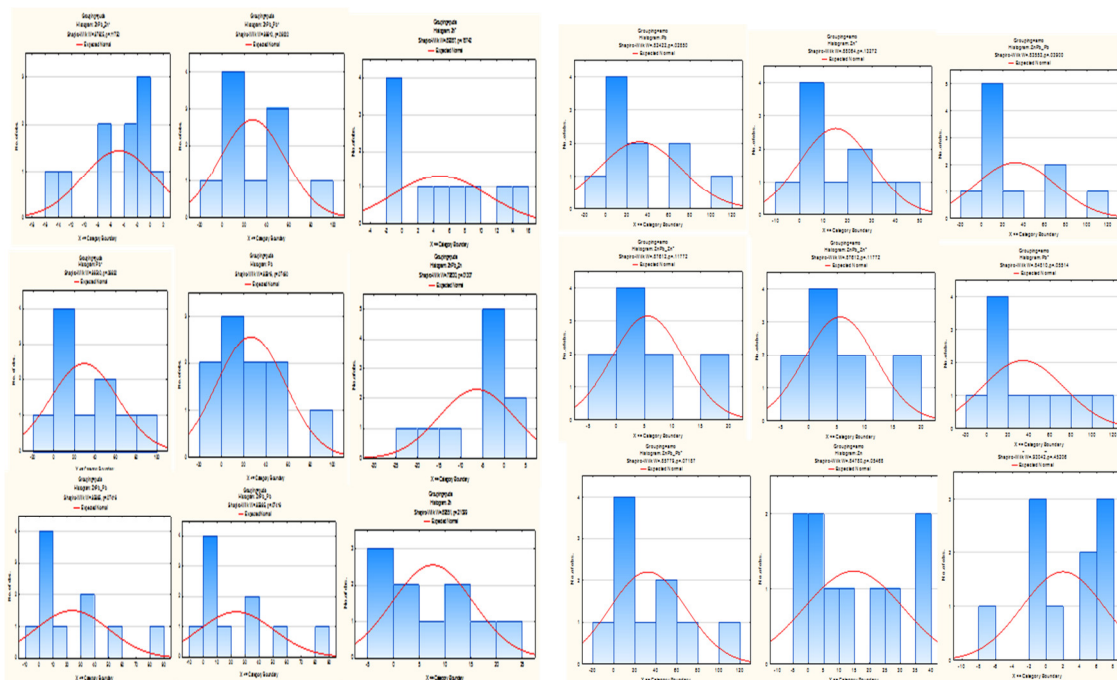
Histogramy dat



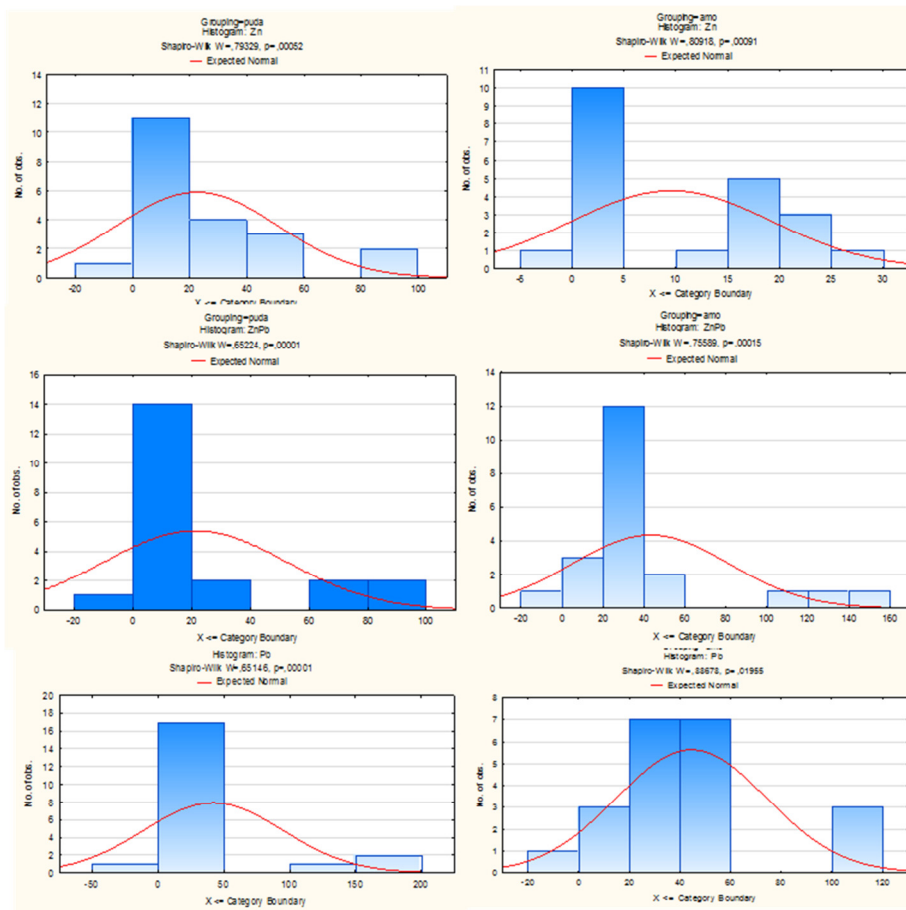
Obrazek 11.1: Histogramy dat vsádkových experimentů.



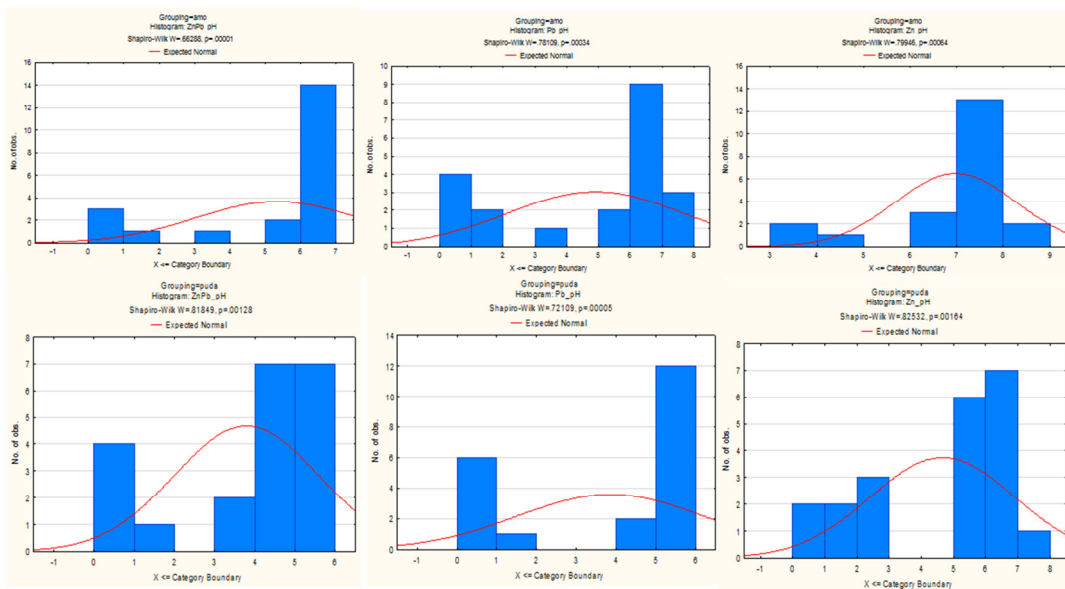
Obrázek 11.2: Histogramy dat - kolonové experimenty - saturace.



Obrázek 11.3: Histogramy dat - kolonové experimenty - extrakce.



Obrázek 11.4: Histogramy dat - kolonové experimenty - extrakce DOC.



Obrázek 11.5: Histogramy dat - kolonové experimenty - průběh pH.

11.2 Molární koncentrace výchozích roztoků

ROZTOKY	Předpokládaná koncentrace [mmol/l]		Skutečná koncentrace [mmol/l]	
	c Pb	c Zn	c Pb	c Zn
Zn	0,00	6,00	0,00	6,58
Pb	12,00	0,00	13,77	0,00
Zn+Pb	12,00	6,00	10,59	4,90

Tabulka 12: Analyzované koncentrace syntetických roztoků

11.3 Hydropedologické vlastnosti půd

Stanovení nasycené hydraulické vodivosti

Držák	Vzorek	paková	Kolona	Vrstva	Výsledný čas							Ks
					CELKOVĚ	h1	h2	h	V	A	L	
4	21	AMO	S	1	299,06	6,35	4,20	2,15	4	19,8	5,05	0,001586521
				2	300,00	6,35	4,20	2,15	4,00	19,8	5,05	0,00158155
				3	1965,54	6,30	4,20	2,10	21,90	19,8	5,05	0,001353087
				4	2853,51	6,30	4,30	2,00	13,00	19,8	5,05	0,000580921
				5	1590,79	6,30	4,30	2,00	7,50	19,8	5,05	0,000601175
				6	8243,85	6,15	4,20	1,95	35,90	19,8	5,05	0,000569525
				7	4836,26	6,10	4,25	1,85	20,10	19,8	5,05	0,000572925
				8	898,78	6,10	4,25	1,85	3,60	19,8	5,05	0,000552154
				9	6238,95	6,10	4,25	1,85	21	19,8	5,05	0,000464001
PRŮMĚR											0,00087354	
7	20	AMO	V	1	647,32	6,20	4,25	1,95	4	19,8	5,05	0,000808145
				2	2223,77	6,20	4,35	1,85	13,8	19,8	5,05	0,000855461
				3	2131,88	6,20	4,30	1,90	12,7	19,8	5,05	0,000799595
				4	2975,38	6,20	4,30	1,90	10,6	19,8	5,05	0,000478181
				5	1441,02	6,25	4,30	1,95	5,7	19,8	5,05	0,000517313
				6	8274,73	6,10	4,30	1,80	29	19,8	5,05	0,00049654
				7	1667,66	6,15	4,30	1,85	5	19,8	5,05	0,000413308
				8	4881,51	6,10	4,30	1,80	14,6	19,8	5,05	0,000423749
				9	2013,46	6,15	4,30	1,85	17	19,8	5,05	0,001163903
PRŮMĚR											0,000661799	
9	22	PŮDA	S	1	1155,03	6,45	4,30	2,15	4	19,8	5,05	0,000410782
				2	2966,61	6,40	4,30	2,10	10	19,8	5,05	0,000409358
				3	2324,63	5,95	4,30	1,65	7,6	19,8	5,05	0,000505311
				4	2944,27	5,90	4,35	1,55	7,5	19,8	5,05	0,000419116
				5	1635,10	5,90	4,35	1,55	4,5	19,8	5,05	0,000452813
				6	8314,93	5,90	4,30	1,60	19,6	19,8	5,05	0,000375716
				7	1807,66	6,05	4,35	1,70	4,1	19,8	5,05	0,000340252
				8	5006,22	6,05	4,30	1,75	11,2	19,8	5,05	0,000326026
				9	2065,50	6,05	4,30	1,75	12,8	19,8	5,05	0,000903087
PRŮMĚR											0,000460274	
5	19	PŮDA	V	1	1153,60	6,35	4,20	2,15	4	19,8	5,05	0,000411291
				2	1913,64	6,40	4,25	2,15	5,20	19,8	5,05	0,00032232
				3	2514,13	6,40	4,30	2,10	6,40	19,8	5,05	0,00030914
				4	2498,95	6,40	4,25	2,15	6,50	19,8	5,05	0,000308532
				5	1571,34	6,35	4,30	2,05	4,00	19,8	5,05	0,000316679
				6	8265,37	6,40	4,25	2,15	15,30	19,8	5,05	0,00021957
				7	1835,07	6,65	4,25	2,40	3,40	19,8	5,05	0,000196878
				8	4967,94	6,60	4,30	2,30	7,00	19,8	5,05	0,000156234
				9	5989,92	6,60	4,25	2,35	11	19,8	5,05	0,00019929
PRŮMĚR											0,000271104	

Tabulka 13: Data pro výpočet Ks, získaná na laboratorním permeamtru při 9 opakováních. S je vzorek z prvních 5 cm kolony, V ze spodních 5 cm.

11.4 Článek ve sborníku INOVATIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE INOVATIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE VE VÝZKUMU A PRAXI VII

VYUŽITÍ SYNTETICKÉHO OXIDU MANGANU (AMO) JAKO SORBENTU KE SNÍŽENÍ TRANSPORTU KOVŮ PŮDNÍM PROFILEM V KONTAMINOVANÉ OBLASTI PŘÍBRAMSKA

UTILIZATION OF SYNTHETIC MANGANESE OXIDE (AMO) AS SORBENTS TO REDUCE METAL TRANSPORT THROUGH THE SOIL PROFILE OF PŘÍBRAM DISTRICT

Petr Ouředníček, Zdeněk Soldán, Ondřej Nedvěd, Lukáš Trakal

*Katedra geoenvironmentálních věd, Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita v Praze,
Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 Suchdol, e-mail: trakal@fzp.czu.cz*

*Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129,
165 21 Praha 6 Suchdol, Czech Republic, e-mail: trakal@fzp.czu.cz*

Abstrakt:

Půdy kontaminované inertními kovy a metaloidy z různých zdrojů, jsou ožehavým tématem a aktuálním problémem současnosti. Konvenční metody sanace těchto půd jsou obecně velmi finančně a časově nákladné. Z tohoto důvodu byla zkoumána alternativní nová a potenciálně velmi účinná sanační metoda za použití sorbentu, který dokáže stabilizovat mobilní formy těchto kovů a zamezit tak jejich využití rostlinami a kontaminaci podzemních vod. Vzhledem k nenáročné přípravě byl jako sorbent testován amorfní hydratovaný oxid manganu (AMO), jehož sorpční a stabilizační vlastnosti byly prokázány v předchozích vědeckých publikacích. Tento sorpční materiál byl aplikován do půdy vysoce kontaminované sledovanými kovy (2500 mg/kg Pb a 4500 mg/kg Zn), se kterou byly provedeny vsádkové experimenty. Pro zlepšení reakce použitého sorbentu s půdou byla směs půdy s AMO vlhčena na 80 % maximální WHC po dobu jednoho týdne. Následně bylo možné provést srovnání s půdou, která takto vlhčena nebyla. Sorpční kinetika vykazovala rychlou adsorpci kovů, zvláště pak u Pb, kde rovnováhy bylo dosaženo již po 10 minutách. Rozdíl mezi S_{max} vlhčené a nevlhčené půdy nebyl statisticky významný, pouze při studiu kompetence sorpce Zn a Pb, došlo k mírnému zvýšení S_{max} vlhčené půdy pro Zn (v průměru o 25 %). Účinnost sorpce při použití AMO v kombinaci s půdou, dosahuje přibližně 98 % pro Pb a 67 % pro Zn. V případě nepoužití AMO se Zn z půdy pouze desorbuloval. Vsádkové experimenty tedy potvrzují hypotézu, že AMO je schopno zvýšit sorpční účinnost kontaminované půdy pro případ Pb, ale také Zn, který se za normálních podmínek z této půdy kontinuálně desorbuje.

Abstract:

Contaminated soils by various sources of pollution are thorny and current issues of our times. Formal methods used for remediation of these soils are in general very expensive and time-consuming. Due to these problems, new and potentially very effective method for soil remediation, which can stabilize mobile forms of pollutants and can preclude their spreading to underground water or their utilization by crops, was studied. Amorphous manganese oxide (AMO) was tested as relatively "low-cost" and "undemanding to prepare" sorbents. AMO was applied to experimental soil, heavily polluted by observed metals (2500 mg/kg for Lead and 4500 mg/kg for Zinc). Batch experiments were performed. Mixture of AMO and soils were moistened for seven days to 80% of soil water holding capacity for sorbent and soil reaction improvement. Comparison of moistened mixture and mixture without moistening could be realized. Fast sorption of metals was shown during reaction kinetics experiments, especially in case of Pb, equilibrium concentration was reached in 10 minutes. Insignificant difference of maximal sorption capacity was detected in comparison of moistened mixture of soil and mixture without moistening. Sorption efficiency in soils treated by AMO was achieved approximately 98 %

for Lead and 67 % for Zinc. Continuous desorption was detected in soils without treatment. Sorption capacity was slightly increased (approximately by 17 %) in case of Zn in observed sorption competition between Zinc and Lead. Sorption experiments were approved hypothesis, that maximal sorption capacity in soils treated by AMO could be improved in case of Lead and in case of Zinc.

Klíčová slova:

Sanace půdy; sorpce; stabilizace kovů; sorpční izotermy; vsádkové experimenty

Keywords:

Remediation of soil; sorption; stabilization of metals; sorption isotherms; batch experiments

Seznam používaných zkratk

WHC retenční kapacita půdy, schopnost půdy ve svých pórech udržet kapilárními silami vodu, navzdory působení gravitace, respektive plné nasycení půdy bez tzv. gravitační vody, která vlivem gravitace z půdy odteče (anglicky WATER HOLDING CAPACITY),

GFL název zařízení používaných během vsádkových experimentů – „třepačka“ GFL 300

AMO amorfni oxid manganu (anglicky AMORPHOUS MANGANESE OXIDE)

Smax maximální sorpční kapacita půdy

Úvod

Cíle studie

Cílem této práce je především ověření hypotézy, že synteticky připravené AMO je schopno zvýšit sorpční účinnost kontaminované půdy pro případ Zn a Pb. Hypotéza bude ověřována na základě sorpčních vsádkových experimentů a získaných výsledků z modelů sorpčních izoterem.

Studované polutanty

Kovy jsou všeobecně přírodní cestou neodbouratelné, inertní a velmi persistentní v čase a prostoru. Část z nich je v určitých koncentracích hygienicky závadná a vysoce toxická (Jizba 1995) a má tendenci ke kumulování se v živých organismech (Nurchi and Villaescusa, 2008). Díky tzv. synergismu se negativní účinky mohou při kombinaci malých množství více druhů toxických kovů rapidně zvyšovat. Za posledních 100 let dochází k velkému nárůstu koncentrací potenciálně toxických kovů v životním prostředí (Bencko et al., 1995). Mezi zástupce těchto kovů patří také olovo a zinek. Kontaminaci složek životního prostředí olovem způsobují především emise z hutí zpracovávajících olovenou rudu, emise z energetiky, agrochemikálie a v neposlední řadě gravitační depozice, tj. depozice deštěm, sněhem, kroupami, či sedimentujícím prachem (Beneš 1994).

Olovo

V půdách je velmi málo mobilní, soli olova jsou většinou málo rozpustné a olovo se dobře adsorbuje na jílovou koloidní frakci i humus (Beneš 1994). Olovo se v půdách vyskytuje ve třech oxidačních stupních: Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} (Raclavská 1998). Fulvokyseliny mohou naopak olovo chelatizovat a zvyšovat tak jeho pohyblivost v půdě a přijatelnost rostlinami (Cibulka 1991). Na sloučeniny olova je nejbohatší vrchní pěticentimetrová vrstva půdy. Schopnost sorpce olova v půdách se zvyšuje s rostoucím pH, kationtovou výměnnou kapacitou a s rostoucím množstvím organického uhlíku v zemině, v závislosti na Eh (redoxní potenciál) a na obsahu fosforečnanů (Raclavská 1998).

Zinek

Proniká do vzduchu, vody a půdy v důsledku přírodních procesů i lidské činnosti. Do životního prostředí se většinou dostává jako výsledek důlní činnosti, či v důsledku výroby oceli, spalování uhlí a odpadů (Matthew et al., 2013). Patří mezi prvky s vyšší mobilitou, kdy pohyblivost Zn iontů ovlivňuje v prvé řadě hodnota pH. V zeminách se za nejběžnější a nejpohyblivější formu považuje Zn^{2+} . Zinek je dobře adsorbován jílovými minerály, karbonáty, nebo hydratovanými oxidy Fe a Mn. V kontaminovaných půdách je největší část zinku vázána právě na hydratované oxidy Fe a Mn (Raclavská et al., 2008).

Experimentální půda

Vzorky půdy pro tuto studii byly odebrány z aluvia řeky Litávky v lokalitě Trhové Dušnický, patřící do regionu Příbramska. Tato lokalita patří k nejvíce znečištěným ve střední Evropě díky atmosférické depozici potenciálně toxických kovů z hutí, které v této oblasti fungovaly po mnohá desetiletí, v kombinaci se zaplavováním oblasti vysoce kontaminovanými vodami z odkalovacích nádrží v důsledku protržení hrází v období vysokých vodních stavů. Koncentrace potenciálně toxických kovů v těchto půdách je například 4300 mg/kg pro Zn a více než 2500 mg/kg pro Pb (Trakal et al., 2011).

Metody sanace půd

Technologické „konvenční“ možnosti dekontaminace (jako například odtěžení kontaminované zeminy, chemické čištění na principu promývání zeminy, či odčerpání části toxických kovů pomocí tzv. rostlinných hyperakumulátorů) potenciálně toxických kovů jsou značně omezené a finančně nákladné (Jizba 1995). K alternativním metodám odstraňování polutantů z vod či půd patří tzv. biosorpce. Jedná se o vazbu polutantů na organickou či anorganickou hmotu. Při biosorpci se uplatňuje řada mechanismů jako např. fyzikální adsorpce, tvorba komplexních sloučenin či precipitace (Ayhala et al., 2004). Hodnocení sorpčních systémů je založeno na tzv. sorpčních izotermách, které vyjadřují závislost množství navázaného kovu na jeho zbytkové koncentraci v roztoku v rovnováze za konstantní teploty. Nejužívanější jsou Langmuirova izoterma a Freundlichova izoterma (Nurchi and Villaescusa, 2008; Volesky and Holan, 1995). Kvantitativní porovnání dvou různých sorpčních systémů je možné pouze při rovnovážné koncentraci kovu v roztoku a shodných podmínkách prostředí (pH, teplota, koncentrace ostatních iontů) (Ahayla et al., 2004). Vzhledem k relativně jednoduché a levné syntéze amorfního hydratovaného oxidu manganu (AMO), byl tento materiál zkoumán jako možné chemické stabilizační činidlo půd kontaminovaných potenciálně toxickými kovy (Loič et al., 2013). U tohoto materiálu byla však prokázána vysoká „citlivost“ na pH, tzn. sorpční charakteristiky jsou parametrem pH velmi ovlivňovány. Navzdory výhodám materiálu jako je jednoduchá a levná syntéza, však nebyla doposud vyhodnocena jeho stabilita u různých typů půdy (Loič et al., 2013).

Metodika

I. Materiály

a) Příprava amorfního oxidu manganu (AMO)

AMO bylo připraveno reakcí (0,5 L) 1,4 M roztoku glukózy a 0,4 M roztoku KMnO_4 při teplotě 22 ± 3 °C (Ching et al., 1997).

b) Roztoky pro vsádkové experimenty

Roztoky byly připraveny rozpuštěním $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v 0,01M roztoku NaNO_3 , pH roztoků bylo upraveno přidávkou 0,1 M HNO_3 či 0,1 M NaOH na hodnotu 5,00.

c) Studovaný materiál

Vzorky půdy byly odebrány z vrstvy ornice (0 – 25 cm hloubka), sušeny do konstantní hmotnosti a homogenizovány prosíváním na sítu s velikostí ok 2 mm. Do půdy byl aplikován sorbent, tj. byla připravena směs půdy s AMO (2%). Část experimentální směsi byla vlhčena po dobu 7 dní na 80 % maximální WHC.

II. Experimenty

a) Reakční kinetika

Tento experiment byl proveden pro stanovení času, ve kterém bylo dosaženo rovnovážné koncentrace mezi polutanty a sorbentem. K 1 g experimentálního materiálu bylo přidáno 20 ml připravených roztoků (Pb, Zn, Pb a Zn) v koncentraci 0,2 mM pro Zn a 1,0 mM pro Pb. Kyvety byly umístěny do GFL, třepány při konstantních otáčkách 200/min v podmínkách pokojové teploty (Boudesocque et al. 2007). Odebírání vzorků na analýzu proběhlo v časových krocích 10', 30', 60', 24 hodin a 48 hodin. Byly zaznamenávány změny pH.

b) Vsádkové experimenty

Byly připraveny kyvety s navázkou materiálu 1 g a 20 ml roztoku příslušného sledovaného kovu (Pb, Zn a kombinace Pb+ Zn) v koncentracích 0.05 – 6 mM, které byly umístěny do GFL, třepány při konstantních otáčkách 200/min v podmínkách pokojové teploty (Boudesocque et al. 2007). Odebírání vzorků na analýzu proběhlo dle předpokládaného dosažení rovnovážné koncentrace získané z předchozího experimentu, který byl 24 hodin. Byly zaznamenávány změny pH. Získaná data byla použita jako vstup do rovnic pro model Langmuirových (1) a Freundlichových (2) sorpčních izoterem. Tento nelineární model byl sestaven Carlem H. Bolsterem v roce 2007.

$$(1) \quad S = \frac{S_{\max} KC}{1 + KC}$$

$$(2) \quad S = K_f C^n$$

S = sorpce kovů (Pb, Zn) pomocí sorbentu (AMO) [mmol/kg]

C = kovy (Pb, Zn) v roztoku v rovnováze [mmol/l]

K_f, n = parametry Freundlichova modelu

K, S_{\max} = parametry Langmuirova modelu

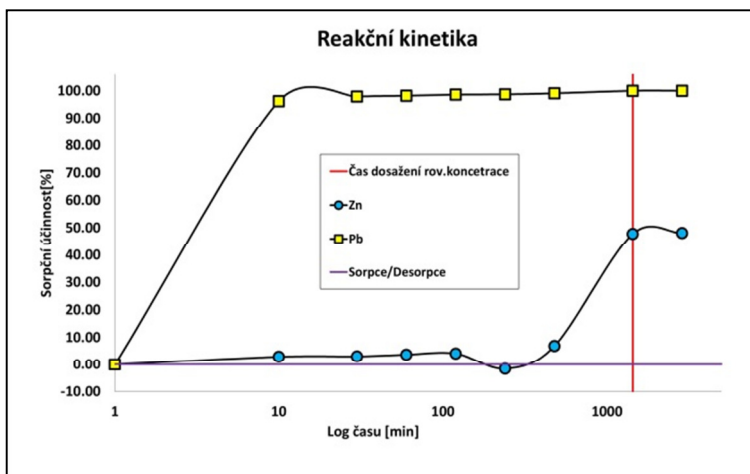
III. Analytické metody

Analýza vzorků a jejich koncentrace byla provedena pomocí emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, přístrojem Agilent Technologies 700 series. Hodnota pH vzorků byla měřena pH metrem inoLab® pH-meter 7310 WTW. Vzorky byly naváženy na analytických vahách Mettler-Toledo ML204. Odměrování a dávkování roztoků bylo realizováno jednonábovými pipetami Mettler-Toledo Pipet-Lite XLS+.

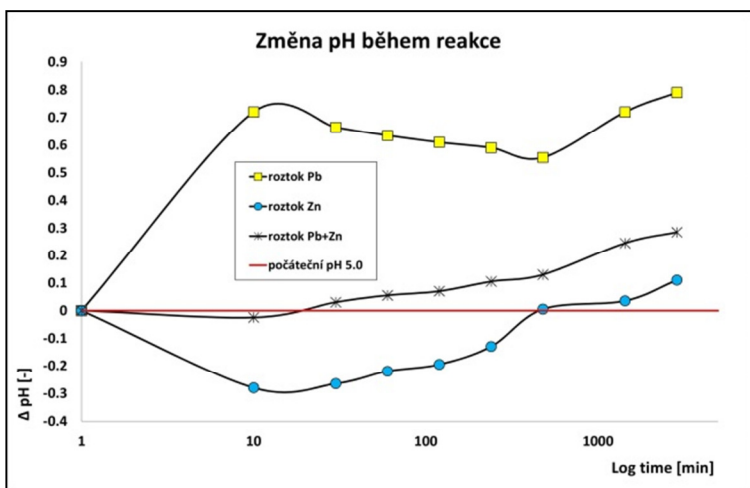
Výsledky

Sorpční kinetika vykazovala rychlou adsorpci kovů, zvláště pak u Pb, kde rovnováhy bylo dosaženo již po 10 minutách, celkového stavu rovnováhy však bylo dosaženo dle výsledků reakční kinetiky po 24 hodinách, především kvůli Zn, který rovnovážného stavu dosahoval až po tomto časovém úseku (obr. 1). Již tyto experimenty prokázaly vysokou sorpční účinnost, zvláště u Pb, která dosahovala hodnot přes 90% (obr. 1). Pro Zn byla dosažena sorpční účinnost během těchto experimentů přibližně 47 % (obr. 1). Během reakce docházelo ke změnám pH, které byly ovlivněny především druhem přidaného roztoku (obr. 2). Největší změna v pH byla zaznamenána při aplikaci roztoku Pb, kdy pH skokově vzrostlo, poté pozvolna klesalo a při dosažení rovnovážného stavu hodnota pH opět vzrostla, pro rovnovážnou koncentraci byla tato hodnota 5,72 (obr. 2). U roztoku Zn byla zaznamenána opačná tendence, hodnota pro rovnovážný stav pak byla 5,03 (obr. 2). V případě sledované kompetice mezi Pb a Zn, byl průběh změny pH zanedbatelný, hodnota pro rovnovážný stav byla 5,28 (obr. 2).

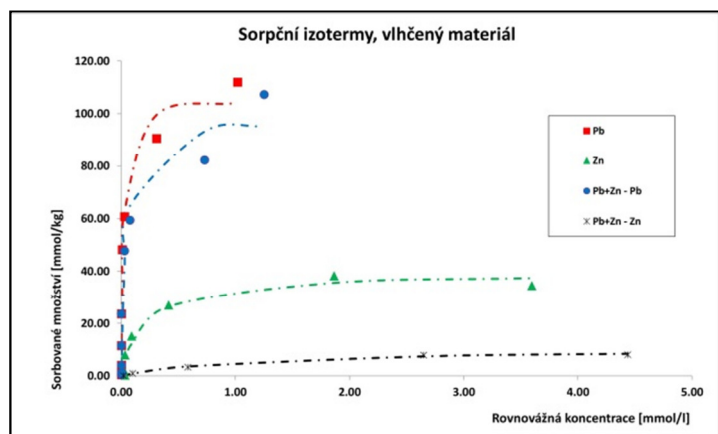
Z průběhu sorpčních izoterm je patrné, že v případě vlhčeného i nevlhčeného materiálu docházelo především k intenzivní sorpci Pb (obr. 3 a obr. 4). Vlhčení materiálů mělo zanedbatelný vliv, pouze v případě sledované kompetice mezi Zn a Pb bylo vlhčením materiálu dosaženo vyšší sorpční kapacity, přibližně o 25 % (obr. 4). Dle výsledků modelu sorpčních izoterm na základě provedených vsádkových experimentů byla přijata zkoumaná hypotéza, že AMO je schopno zvýšit S_{max} půdy. Nejvyšší S_{max} byla zjištěna v případě sorpce Pb v materiálu bez předchozího vlhčení, kdy bylo dosaženo hodnoty 121,3 mmol/kg (tab. 1). V případě sledované kompetice Zn a Pb docházelo bez přidání sorbentu pouze k desorpci u nevlhčeného i vlhčeného materiálu (obr. 5).



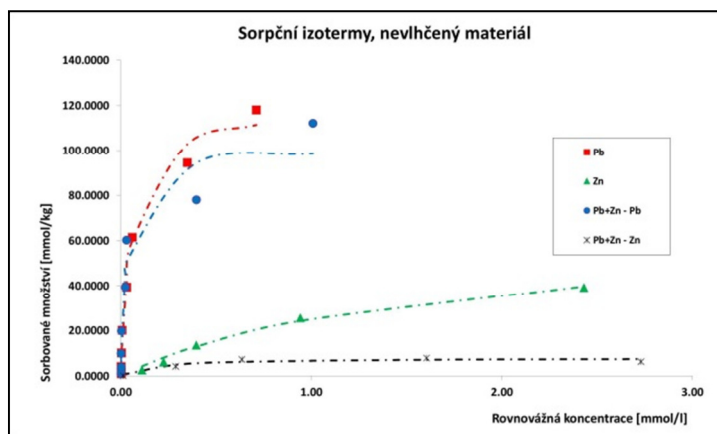
Obr. 1: Reakční kinetika, rovnováha dosažena po 24 hodinách



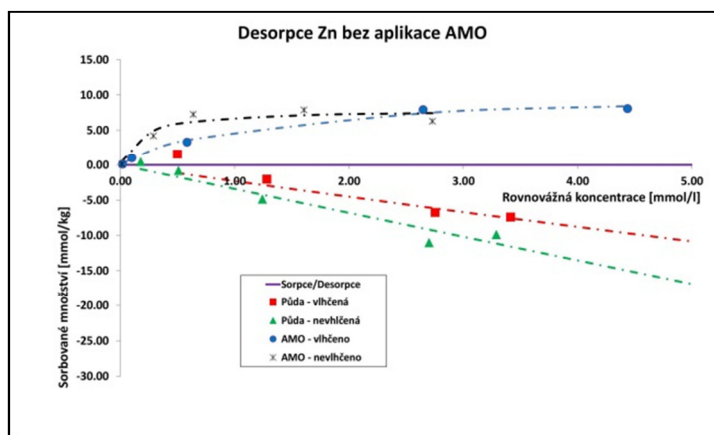
Obr. 2: Změna pH v roztoku v průběhu časových kroků



Obr. 3: Průběh sorpce u vlhčeného materiálu



Obr. 4: Průběh sorpce u nevlhčeného materiálu



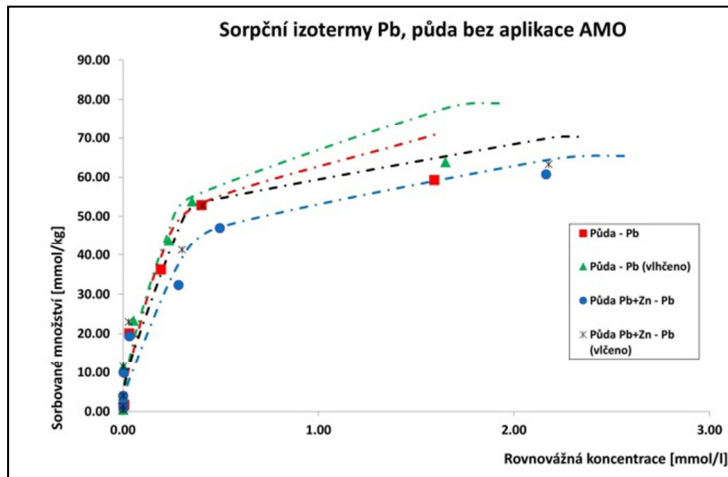
Obr. 5: Kontinuální desorpce Zn v případě neošetření půdy sorbentem

Kov	Sorbent	Freundlichův model		E	Langmuirův model		E
		K_f	n		K	S_{max}	
Pb	AMO	142.10	0.41	0.952	15.88	121.30	0.986
	AMO (vlhčeno)	120.84	0.34	0.904	48.15	106.20	0.939
	PŮDA-kontrola	61.14	0.35	0.913	5.03	79.70	0.916
	PŮDA-kontrola(vlhčeno)	66.58	0.35	0.943	4.75	87.70	0.935
Pb (Pb vs Zn)	AMO	113.98	0.37	0.949	32.18	101.70	0.944
	AMO (vlhčeno)	98.47	0.34	0.931	25.00	98.30	0.924
	PŮDA-kontrola	50.59	0.33	0.974	3.83	72.10	0.950
	PŮDA-kontrola(vlhčeno)	58.05	0.31	0.950	6.08	75.20	0.935
Zn (Zn vs Pb)	AMO	4.17	0.25	0.950	5.59	7.90	0.907
	AMO (vlhčeno)	3.67	0.77	0.963	0.88	10.60	0.991
	PŮDA-kontrola	-3.41	0.99	0.984	0.00	0.00	0.984
	PŮDA-kontrola(vlhčeno)	-2.10	1.01	0.942	0.02	0.00	0.944
Zn	AMO	22.77	0.88	0.966	0.61	66.80	0.990
	AMO (vlhčeno)	33.32	0.52	0.930	4.87	39.50	0.954
	PŮDA-kontrola	9.43	0.47	0.949	0.87	22.90	0.987
	PŮDA-kontrola(vlhčeno)	6.24	0.59	0.987	0.87	24.30	0.985

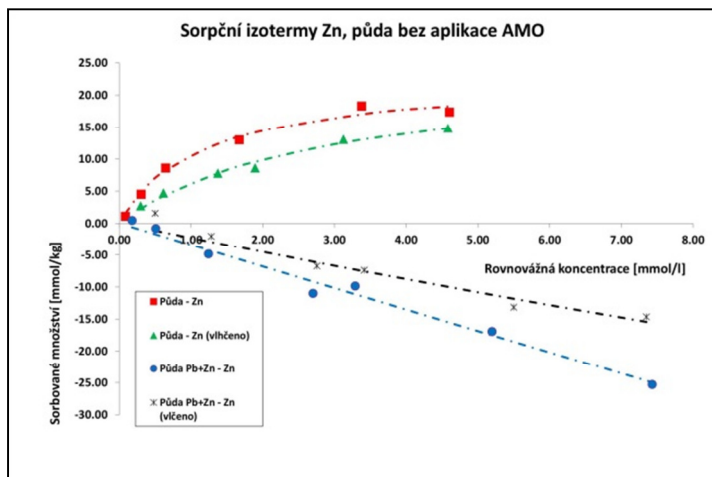
Tab. 1: Výsledky modelů sorpčních izoterem. E značí efektivitu modelu, tj. koeficient determinace modelu. Nejnížší zjištěné hodnoty jsou označeny červeně, nejvyšší pak tučně.

Diskuse

Vzorky, ze kterých byl připraven experimentální materiál, překvapivě vykazovaly vysokou přirozenou S_{max} pro Pb (obr. 6). Sledovaný trend je pravděpodobně způsoben bohatou organickou složkou a vysokým obsahem jílových minerálů, na které se ionty Pb dobře vážou (Beneš 1994). Zjištěná S_{max} půdy pro Zn byla nízká. Pokud nebyla půda ošetřena sorbentem, docházelo vždy kontinuálně k desorpci Zn, zvláště při kompetiční sorpci mezi Zn a Pb (obr. 7). Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena vysokou afinitou iontů Pb k sorpčnímu komplexu půdy. Ionty Zn, které jsou mobilnější a mohou tedy sorpční komplex půdy obsazovat dříve, jsou vytěšňovány ionty Pb, navzdory obecně nižší mobilitě iontů olova. Takto pravděpodobně dochází ke sledované desorpci iontů Zn. Po aplikaci sorbentu je však půda schopna vázat částečně též ionty Zn. S_{max} je díky AMO zvýšena, naprostá většina iontů Pb se fixuje a do zbývajících prostoru sorpčního komplexu se naváže část iontů Zn. Bez aplikace AMO je však S_{max} nižší a veškerý prostor sorpčního komplexu je obsazen ionty Pb, ionty Zn se tedy pouze desorbují (obr. 5). Celková detailní analýza experimentální půdy bude provedena v následujících experimentech a může tak lépe objasnit procesy, které primárně ovlivňují sorpci. Dále bude též provedena extrakce Pb a Zn pomocí loužicích činidel (simulujících přírodní podmínky) a bude testována hypotéza, že extrakce těchto polutantů bude v případě použití AMO signifikantně snížena oproti kontrole.



Obr. 6: Průběh sorpce Pb bez aplikace AMO



Obr. 7: Průběh sorpce Zn bez aplikace AMO

Závěr

Amorfní oxid manganu se zdá být efektivním sorbentem, který může stabilizovat potenciálně toxické kovy v půdě, v tomto případě byl prokázán signifikantní vliv na zvýšení S_{max} půdy pro Zn a Pb. Nejvyšších dosažených hodnot při aplikaci sorbentu bylo v případě nevlhčené půdy při sorpci Pb (121,3 mmol/kg). Nejvyšší S_{max} pro Zn (33,32 mmol/kg) byla dosažena v případě vlhčeného materiálu. Při kompetici v sorpci mezi Pb a Zn docházelo bez aplikace sorbentu v případě obou skupin materiálů (vlhčené a nevlhčené) ke kontinuální desorpci Zn. Vzhledem k velkému vlivu hodnot pH na průběh sorpce při použití AMO (Loïc et al., 2013), bude nutné provést další experimenty, které pomohou objasnit tuto problematiku.

Poděkování

Tato práce byla financována ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (COST CZ LD13068), Grantovou agenturou České republiky (GAČR 14-02183P) a interní grantovou agenturou FŽP (IGA-20144217).

Literatura

Ahayla N., Kanamadi R. D., Ramachandra T. V (2004): Biosorption of heavy metals, *Journal of Chemistry and Environment*, Vol. 7(4): 71-79.

Bencko V.; Cikrt M.; Lenert J. (1995): Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka 2. přepracované a doplněné vyd. Praha: Grada, 1995. 282 s. ISBN 80-7169-150-X.

Beneš S. (1994): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 2, Vstupy prvků do půd zvětráváním hornin, atmosférickými spady, aplikací hnojiva ostatních surovin ve srovnání s výstupy erozní činností, podzemními vodami a sklizní zemědělských plodin, Praha: Agrospoj, 159 s. ISBN 80-7084-090-0.

Boudesocque S., Guillon E., Aplincourt M., Marceau E., Stievano L. (2007): Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: Macroscopic and spectroscopic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307: 40–49.

Cibulka J. (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. 1. vyd. Praha: Academia, 427 s. ISBN 80-200-0401-7 .

Ching S., Petrovay D. J., Jorgensen M. L., Suib S. L.(1997): Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides, *Inorg. Chem.* 36, 883.

Greenwood N. N., Earnsha A. (1993): *Chemie prvků*, Sv. 2., 1. vyd. Praha: Informatorium, 842 s. ISBN 80-85427-38-9.

Jizba J. (1995): Metoda odstraňování těžkých kovů z půdy, online: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb95vana/jizba.html>, cit. 23. 2. 2014.

Loïc D. P., Komárek M., Bordas F., Bollinger J. C., Joussein (2013): Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 399,99–106.

Matthew A. Struckhoff, Esther D. Stroh, Keith W. Grabner (2013): Effects of mining-associated lead and zinc soil contamination on native floristic quality, *Journal of Environmental Management* 119C:20-28.

Nurchi V. M., Villaescusa I.:(2008): Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 252, 1178-1188.

Raclavská H. (1998): Znečištění zemin a metody jejich dekontaminace, 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 111 s. ISBN 80-7078-508-X.

Raclavská H.; Kuchařová J.; Plachá D.(2008): Podklady k provádění Protokolu o PRTR – Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd, VŠB, MŽP Praha.

Trakal L., Komárek M., Száková J., Zemanová V., Tlustoš P. (2011): Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. *Plant soil environ.*, 57, 2011 (8): 372–380.

Volesky B., Holan Z. R. (1995): Biosorption of Hevy Metals, *Biotechnol. Prog.*, 11, 235-250.

11.5 Článek v databázi Scopus

UTILIZATION OF SYNTHETIC MANGANESE OXIDE (AMO) AS SORBENTS TO REDUCE METAL TRANSPORT THROUGH THE SOIL PROFILE OF PŘÍBRAM DISTRICT

Petr Ouředníček, Zdeněk Soldán, Ondřej Nedvěd, Lukáš Trakal

*Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences, Czech University
of Life Sciences, Prague, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 Suchdol, Czech Republic
e-mail: trakal@fzp.czu.cz*

Abstract:

Contaminated soils by various sources of pollution are thorny and current issues of our times. Formal methods used for remediation of these soils are in general very expensive and time-consuming. Due to these problems, new and potentially very effective method for soil remediation, which can stabilize mobile forms of pollutants and can preclude their spreading to underground water or their utilization by crops, was studied. Amorphous manganese oxide (AMO) was tested as relatively “low-cost“and “undemanding to prepare“ sorbents. AMO was applied to experimental soil, heavily polluted by observed metals (2500 mg/kg for Lead and 4500 mg/kg for Zinc).Batch experiments were performed. Mixture of AMO and soils were moistened for seven days to 80% of soil water holding capacity for sorbent and soil reaction improvement. Comparison of moistened mixture and mixture without moistening could be realized. Fast sorption of metals was shown during reaction kinetics experiments, especially in case of Pb, equilibrium concentration was reached in 10 minutes. Insignificant difference of maximal sorption capacity was detected in comparison of moistened mixture of soil and mixture without moistening. Sorption efficiency in soils treated by AMO was achieved approximately 98 % for Lead and 67 % for Zinc. Continuous desorption was detected in soils without treatment. Sorption capacity was slightly increased (approximately by 17 %) in case of Zn in observed sorption competition between Zinc and Lead. Sorption experiments were approved hypothesis, that maximal sorption capacity in soils treated by AMO could be improved in case of Lead and in case of Zinc.

Keywords:

Remediation of soil; sorption; stabilization of metals; sorption isotherms; batch experiments

List of abbreviations

WHC water holding capacity

GFL name of tool GFL 300 used in batch experiments for shaking material and solution

AMO AMORPHOUS MANGANESE OXIDE

S_{max} maximal sorption capacity

s- the group of the soil, which was not moistened

s+ the group of the soil, which was moistened

CEC cation-exchange capacity, exchangeable cations per dry weight that a soil is capable of holding, at a given pH value

SBE solution, which is needed during batch experiments for reaction with experimental soil

Introduction

Aim of the study

Main aims of this study are to assess the hypothesis that S_{max} of soil treated by AMO is increased for sorption Pb and Zn in comparison with the soil without treating. This is realized by sorption batch experiments and by empiric models of sorption.

Pollutants

Some metals and metalloids in the environment are very persistent and its biodegradability is very low in general. Some of them are toxic in specific concentrations and can be cumulated in organisms. (Nurchi and Villaescusa, 2008). Because of the so-called synergism effect, when the organism is contaminated by more than one type of metal/metalloid, even in low concentration, negative effects can be increased rapidly. In last 100 years there is significant and quite resolute rising of possible toxic metals in the environment (Bencko et al., 1995). In this group, Lead and Zinc can be found too. Contamination of different parts of the environment is caused by the emissions of lead smelters, emissions of energetics, by producing and using the agrochemicals and by the gravitational deposition, e.g. deposition of rain, snow, hail or sedimentary dust (Beneš 1994).

Lead

It is quite stable in soils and is not much mobile as other metals/metalloids. Lead salts are not much soluble and Lead could be adsorbed well by clay colloid fraction and organic matter. In the soils the most abundant form of Lead is Pb^{2+} , but Lead could exist as Pb^0 too (Raclavská 1998). Lead could be chelated by fulvic acids and in that case, its mobility and bioavailability could grow a lot (Cibulka 1991). The highest concentration of lead in the soil is usually in the top soil layer (0 – 5 cm depth). Intensity of Lead sorption is growing with rise of pH value, with rise of CEC, and it is influenced by Eh value and total volume of phosphates in the soil of course (Raclavská 1998).

Zinc

Zinc is released to the air, water and soils by geochemical processes and by anthropogenic activities such mining industry, steel production, coal and waste combustion (Matthew et al., 2013). Zinc is an element with high mobility, which is influenced mostly by pH value. Dominant form of Zinc in soils is Zn^{2+} ion, which is very common and mobility of this form is the highest. Clay minerals, carbonates or oxide hydrates (e.g. Fe and Mn) can adsorb Zinc quite well and the highest amount of Zinc in the soil is bound to these soil components (Raclavská et al., 2008).

Experimental soil

Samples for this study have been taken from alluvium of Litávka river, near small city Trhové Dušníky (Příbram district). This locality belongs to the most polluted localities in the central Europe.

Contamination of this area was caused by atmospheric deposition of toxic metals/metalloids from steel and iron smelters, which were in operation for decades there and because of tailing ponds dam bursts that caused floods of this area by toxic waters with extremely high concentration of hazardous metals/metalloids. Concentration of some potentially dangerous elements in the soil is for example over 4300ppm of Lead and over 2500ppm of Zinc (Trakal et al., 2011).

Soil remediation methods

“Conventional” possibilities of soil decontamination (e.g. excavation of contaminated soil, soil washing (chemical depuration principle) or removing the most mobile pollutants by the phytoremediation) could be considerably limited by economic reasons (methods are very expensive) and by time (phytoremediation could take several years), because of these problems, remediation could not be realized very often (Jizba 1995). There are quite new “alternative” methods for remediation which are based on the sorption processes. Principle of these methods is a binding of the pollutant to inorganic or organic matter, processes like physical and chemical adsorption, precipitation, methylation, immobilization or fixation of the contaminant could be applied (Ayhala et al., 2004). The intensity of the sorption could be described by sorption isotherms. This is dependence between amount of bound pollutant and its residual equilibrium concentration in conditions of constant temperature. Langmuir and Freundlich model (sorption isotherm) is used frequently (Villaescusa, 2008; Volesky and Holan, 1995). Quantitative comparisons of two different sorption systems are possible when the equilibrium concentration of

the metal in solution and other variables such a pH, temperature, concentration of other ions, etc. is in the same conditions. (Ahayla et al., 2004).

Amorphous manganese oxide

Because of uncomplicated and relatively inexpensive preparation, this sorbent has been tested as an innovative chemical stabilization agent of contaminated soils by metals/metalloids. (Loïc et al., 2013). Sorption process of AMO could be influenced by pH strongly, this fact was pointed out. Despite the advantages of this material, such a uncomplicated and inexpensive synthesis, its stability in different types of the soil has not evaluated yet (Loïc et al., 2013).

Materials and methods

I. Materials

a) Preparation of amorphous manganese oxide (AMO)

Reaction (mixture) of 1.4 M glucose ($C_6H_{12}O_6$) solution with 0.4 M potassium permanganate ($KMnO_4$) solution. Ambient temperature was 22 ± 3 °C. Total volume of solutions: 0.5 L of glucose and 0.5 L of potassium permanganate (Ching et al., 1997).

b) Solutions (batch experiments) [SBE]

Solutions were prepared by dissolution of $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and $Pb(NO_3)_2$ in 0.01M solution of $NaNO_3$, pH adjusted by addition of 0.1 M HNO_3 or 0.1 M $NaOH$ to the value 5.00.

c) Experimental material (soil)

Soil was taken from the top layer (0 – 25 cm depth), was dried to constant weight and was homogenized by sieving (mesh size 2 mm). This preliminary adjusted soil was treated by the sorbent (i.e. mixture of soil with AMO (2%)). One part of soil treated by AMO was moistened for 7 days (80% WHC) [s+], the rest of the soil was not moistened [s-].

II. Experiments

a) Reaction kinetics

Experiment was performed for determination of time when equilibrium concentration in the solutions was reached. 1g of s+ and 1g of s- were mixed with 20 ml of SBE (Pb, Zn, Zn + Pb) of concentrations 0.2 mM (Zn) and 1.0 mM (Pb). Reaction time was 10 minutes, 30 minutes, 60 minutes, 24 hours and 48 hours at constant 200 rpm (GFL). Ambient temperature was 25.0 C (Boudesocque et al. 2007). After reaction samples were taken to analysis (ICP-OES). Values of pH were observed and were noted down too.

b) Batch experiments

Samples (1g of soil + 20 ml of solution (Pb,Zn, Zn+Pb)) were prepared in the concentration range 0.05 – 6 mM. Reaction time was 24 hours (determined from II.a) at constant 200 rpm (GFL). Ambient temperature was 25.0 C (Boudesocque et al. 2007). Values of pH were observed and were noted down too. Obtained experimental data were used as the input to empirical models of sorption, 1) Langmuir and 2) Freundlich isotherm, respectively. Numerical solution based on least squares fitting was prepared by Carl H. Bolster and calculation is realized in MS EXCEL spread sheet by SOLVER (Bolster, 2007).

$$(1) \quad S = \frac{S_{\max} KC}{1 + KC}$$

$$(2) \quad S = K_f C^n$$

S = sorption of metals/metalloids (Pb, Zn) by (AMO) [mmol/kg]
 C = equilibrium concentration of metals (Pb, Zn) in the solution [mmol/l]
 K_f, n = Freundlich model parameters
 K, S_{\max} = Langmuir 's model parameters

III. Analytical methods

Samples were weighted on the analytical scale Mettler-Toledo ML204. Adding of solutions were realized by single-channel semiautomatic pipettes Mettler-Toledo Pipet-Lite XLS+.

Samples were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Agilent Technologies 700 series). Values of pH were measured by pH meter (inoLab® pH-meter 7310 WTW).

Results

Fast sorption of metals was detected during reaction kinetics, especially in the case of Pb sorption – equilibrium state was reached after only 10 minutes, but overall equilibrium state was reached approximately after 24 hours, foremost because of Zn sorption. Equilibrium state in the case of Zn sorption was reached only after 24 hours (fig. 1). Even those experiments proved high sorption effectiveness in the soil treated by AMO, especially in the case of Pb sorption. The effectiveness was over 90 % in this case (fig. 1). The sorption effectiveness in the case of Zn sorption was approximately 47% (fig. 1). During reaction the changes in pH value were detected. These changes were influenced by the type of experimental solution mainly. Highest change in pH was detected in the case of addition of Pb solution. In this case, pH value was grew abruptly and then the slowly depression was detected. After reaching the equilibrium state, pH value was started growing again. In the equilibrium state in this case the pH value was 5.72 (fig. 2). In the case of addition of Zn solution, the opposite trend was detected and pH value in the equilibrium state was 5.03 (fig. 2). In the case of addition of Pb and Zn solution (competition of metals), the changes in pH value were negligible and value in the equilibrium state was 5.28 (fig. 2). It is clear and visible that the most intense sorption in the both soil groups (s+, s-) was sorption of Pb (fig. 3 and fig. 4). There was a negligible effect in sorption between soil groups (s+, s-) , only in the case of Zn sorption in competition (Pb + Zn solution added), in the s+ soil group, the more intensive sorption of Zn was detected and increasing of S_{\max} was by 25% (fig. 4). In this study results of the batch experiments and results of the empiric sorption models proved, that AMO could increase S_{\max} of the soil. The highest S_{\max} value was detected in the case of Pb in the soil group s- and it was 121.3 mmol/kg (Table 1). In the case of Pb and Zn sorption in competition, there was only continual desorption detected in both soil groups (s+,s-), if the soil was not treated by AMO.

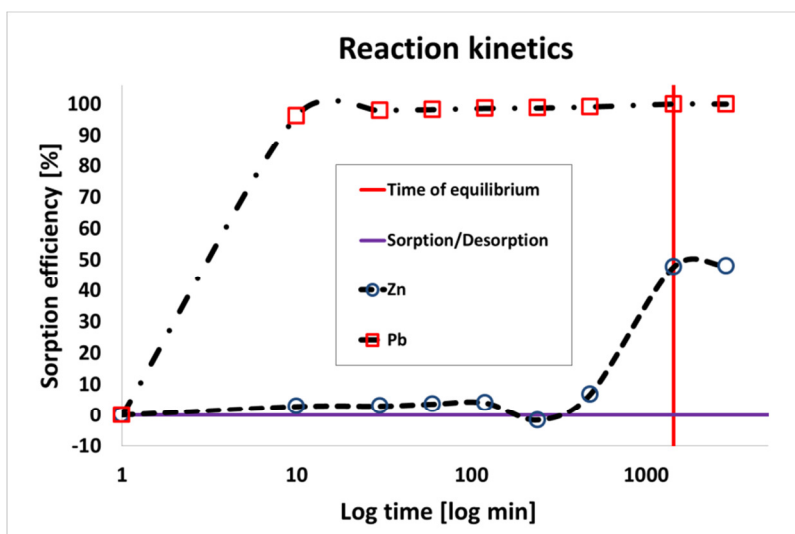


Figure 1.: Reaction kinetics. Equilibrium was reached after 24 hours.

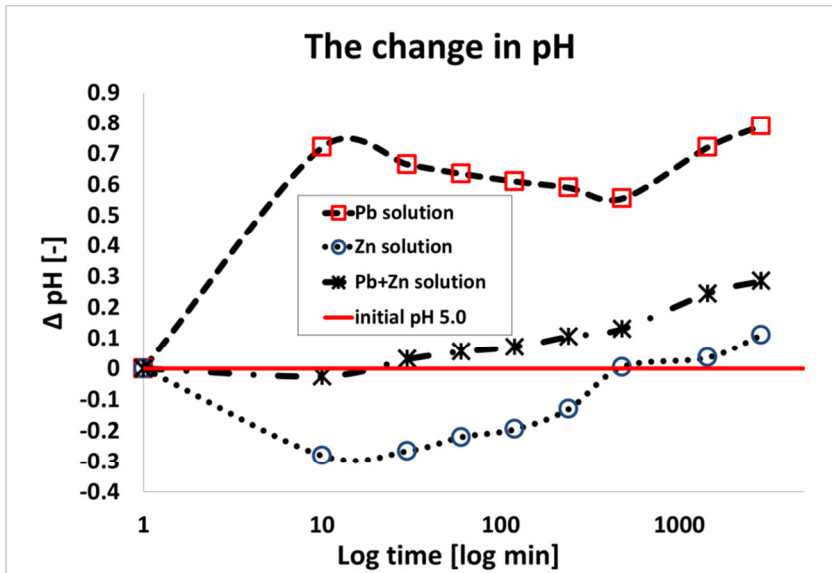


Figure 2.: Changes of pH during time

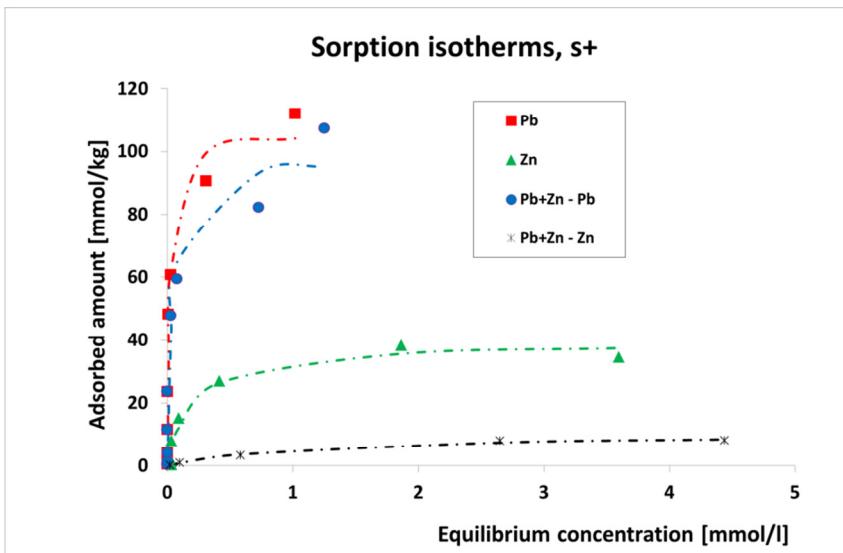


Figure 3.: Sorption process in the group of moistened soil

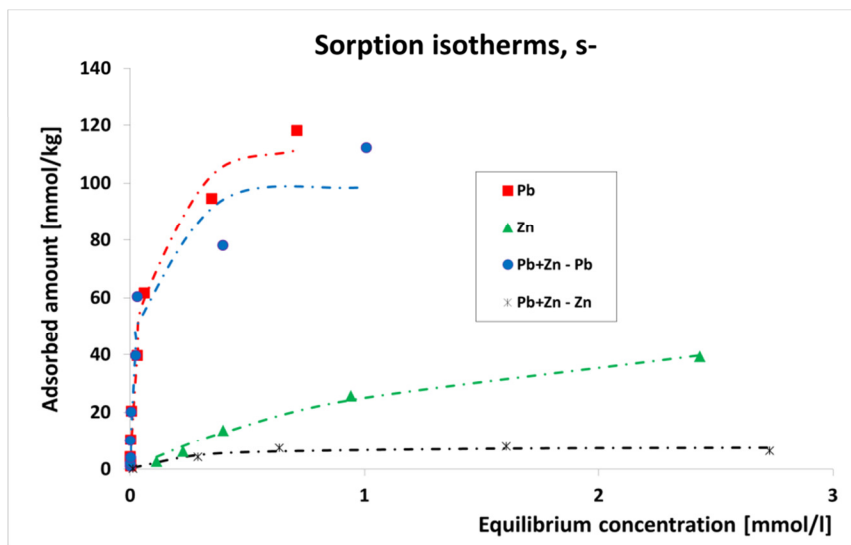
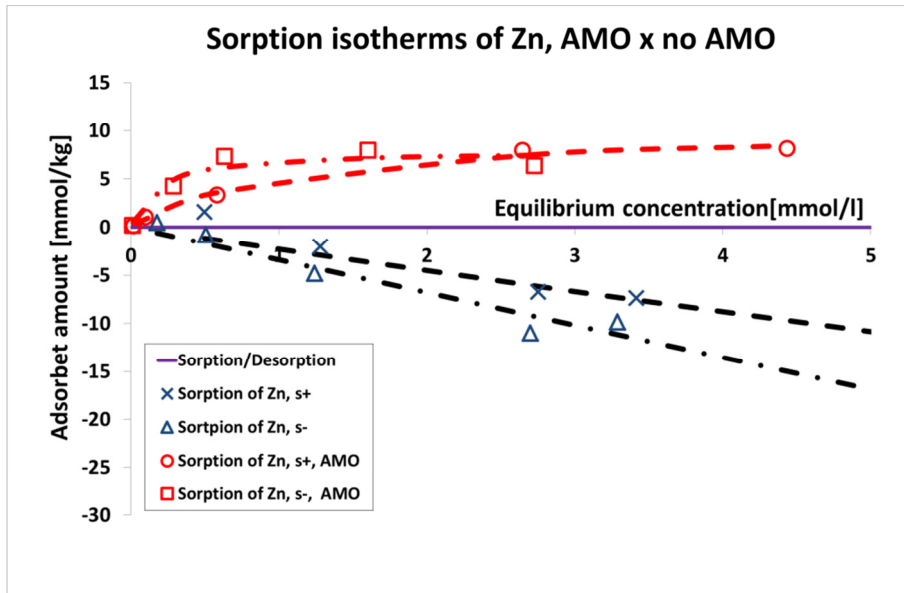


Figure 4.: Sorption process in the group of soil without moistening



METAL	Sorbent	Freundlich's model		E	Langmuir's model		E
		K_f	n		K	S_{max}	
Pb	AMO (s-)	142.10	0.41	0.952	15.88	121.30	0.986
	AMO (s+)	120.84	0.34	0.904	48.15	106.20	0.939
	SOIL (no AMO, s-)	61.14	0.35	0.913	5.03	79.70	0.916
	SOIL (no AMO, s+)	66.58	0.35	0.943	4.75	87.70	0.935
Pb (Pb vs Zn)	AMO (s-)	113.98	0.37	0.949	32.18	101.70	0.944
	AMO (s+)	98.47	0.34	0.931	25.00	98.30	0.924
	SOIL (no AMO, s-)	50.59	0.33	0.974	3.83	72.10	0.950
	SOIL (no AMO, s+)	58.05	0.31	0.950	6.08	75.20	0.935
Zn (Zn vs Pb)	AMO (s-)	4.17	0.25	0.950	5.59	7.90	0.907
	AMO (s+)	3.67	0.77	0.963	0.88	10.60	0.991
	SOIL (no AMO, s-)	-3.41	0.99	0.984	0.00	0.00	0.984
	SOIL (no AMO, s+)	-2.10	1.01	0.942	0.02	0.00	0.944
Zn	AMO (s-)	22.77	0.88	0.966	0.61	66.80	0.990
	AMO (s+)	33.32	0.52	0.930	4.87	39.50	0.954
	SOIL (no AMO, s-)	9.43	0.47	0.949	0.87	22.90	0.987
	SOIL (no AMO, s+)	6.24	0.59	0.987	0.87	24.30	0.985

Discussion

The samples of soil which were used in the experiment had surprisingly high S_{max} for Pb (Fig. 6). This was probably caused by high content of organic material and clay minerals, on which Pb ions adsorbed well (Beneš 1994). Observed S_{max} of the soil for Zn was low. When the soil was not treated by the sorbent, continual desorption of Zn was always detected, especially in the case of competitive sorption between Pb and Zn (Fig. 5). This is probably caused by high affinity of Pb ions to sorption complex of the soil. Ions of Zn, which are more mobile and they can occupy soil sorption complex earlier. Ions of Zn are displaced by the ions of Pb, despite the lower mobility of Pb ions. This probably shows us how the observed desorption of Zn ions occurred. After the application of the sorbent the soil is able to adsorb partly also ions of Zn. S_{max} is increased due to AMO, the vast majority of ions Pb is fixed. A part of Zn ions are adsorbed on the remaining area of the sorption complex. Without the application of AMO the S_{max} is lower and all sorption complex space is occupied by Pb ions, Zn ions were therefore only desorbed (Fig. 5). Detailed analysis of the experimental soil will be made in the following experiments and it will clarify all processes, which primarily affect the sorption. It will be also made extraction of Pb and Zn using leaching agents (simulating natural conditions). As well as the hypothesis, that in the case of AMO the extraction of these pollutants will be significantly reduced relative to controls, will be tested.

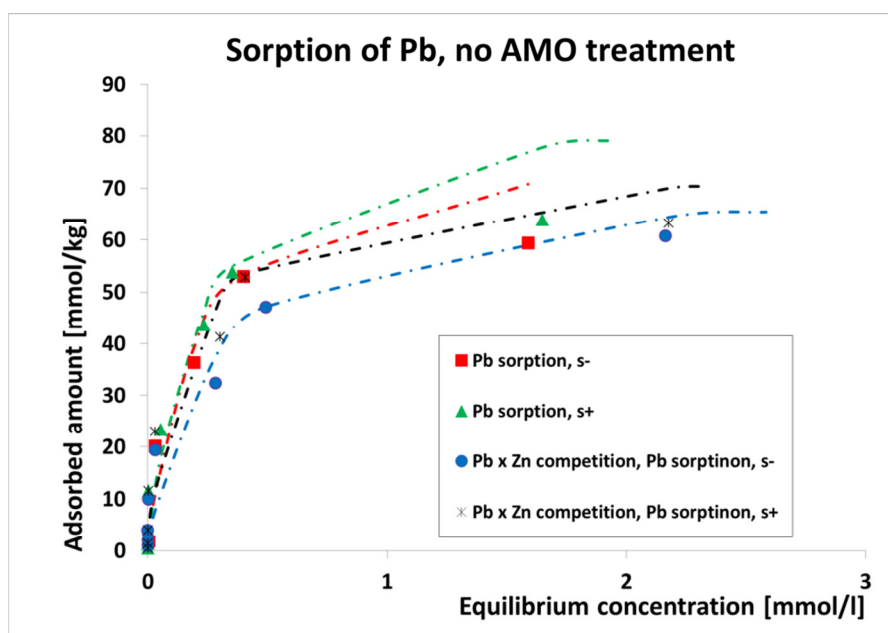


Figure 6.: Sorption of by soil only - without AMO treatment

Conclusions

Amorphous manganese oxide could be effective sorbent, which might stabilize potentially toxic metals/metalloid in the soil. S_{max} was significantly increased in the soil treated by AMO. Highest S_{max} value was achieved in the case of sorption of Pb (121.3 mmol/kg) in the group of soil without moistening (s-). Highest S_{max} value for the case of Zn sorption (33.3 mmol/kg) was in the group of moistened soil (s+), but differences between moistened soils and soils without moistening were negligible in general. In the case of Pb and Zn sorption (competition) only continual

desorption was detected in both groups of the soil (s+, s-). Because of considerable effect of pH value in the soil treated by AMO to the sorption process, it might be necessary to perform another experiment, which should help to clarify this fact.

Acknowledgement

The work was financed by the Czech Ministry of Education, Youth and Sports (COST CZ LD13068); by the Czech Science Foundation (GAČR 14-02183P) and by the FES internal grand agency (IGA-20144217).

References

Ahayla N., Kanamadi R. D., Ramachandra T. V (2004): Biosorption of heavy metals, *Journal of Chemistry and Environment*, Vol. 7(4): 71-79.

Bencko V.; Cikrt M.; Lenert J. (1995): *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*,

2. přepracované a doplněné vyd. Praha: Grada, 1995. 282 s. ISBN 80-7169-150-X.

Beneš S. (1994): *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 2, Vstupy prvků do půd zvětráváním hornin, atmosférickými spady, aplikací hnojiva ostatních surovin ve srovnání s výstupy erozní činností, podzemními vodami a sklizní zemědělských plodin*, Praha: Agrospoj, 159 s. ISBN 80-7084-090-0.

Bolster H.C .and Hornberger M.G.(2007):Microsoft Excel spreadsheet – sorption isotherm models.

Boudesocque S., Guillon E., Aplincourt M., Marceau E., Stievano L. (2007): Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: Macroscopic and spectroscopic investigations.*Journal of Colloid and Inter-face Science*, 307: 40–49.

Cibulka J. (1991): *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vyd. Praha: Academia, 427 s. ISBN 80-200-0401-7 .

Ching S., Petrovay D. J., Jorgensen M. L., Suib S. L.(1997): Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides, *Inorg. Chem.* 36, 883.

Greenwood N. N., Earnsha A. (1993): *Chemie prvků*, Sv. 2., 1. vyd. Praha: Informatorium, 842 s. ISBN 80-85427-38-9.

Jizba J. (1995): *Metoda odstraňování těžkých kovů z půdy*, online: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb95vana/jizba.html>, cit. 23. 2. 2014.

Loïc D. P., Komárek M., Bordas F., Bollinger J. C., Joussein (2013): Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 399,99–106.

Matthew A. Struckhoff, Esther D. Stroh, Keith W. Grabner (2013): Effects of mining-associated lead and zinc soil contamination on native floristic quality, *Journal of Environmental Management* 119C:20-28.

Nurchi V. M., Villaescusa I.:(2008): Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 252, 1178-1188.

Raclavská H. (1998): *Znečištění zemin a metody jejich dekontaminace*, 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 111 s. ISBN 80-7078-508-X.

Raclavská H.; Kuchařová J.; Plachá D.(2008): Podklady k provádění Protokolu o PRTR – Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd, VŠB, MŽP Praha.

Trakal L., Komárek M., Száková J., Zemanová V., Tlustoš P. (2011): Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. *Plant soil environ.*, 57, 2011 (8): 372–380.

Volesky B., Holan Z. R. (1995): Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnol. Prog.*, 11, 235-250.

11.6 Prezentace při přednášce na konferenci INOVATIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE INOVATIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE VE VÝZKUMU A PRAXI VII, 15.-16.10.2014 v Praze

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta životního prostředí

VYUŽITÍ SYNTETICKÉHO OXIDU MANGANU KE SNÍŽENÍ TRANSPORTU KOVŮ PŮDNÍM PROFILEM

Petr Oulehlaček, Zdeněk Šolcín, Ondřej Nedvěd & Lukáš Trákal

Obsah přednášky

- Úvod do problematiky
 - Sledované kovy
 - Možnosti sanace
- Amorfní oxid manganu
- Metodika experimentů
 - Materiály
 - Vsádkové experimenty
 - Kolonové experimenty
 - Analytické metody
- Výsledky
- Závěr

Úvod do problematiky

- velká část životního prostředí kontaminována kovy a metaloidy (potenciálně toxické)
- vyvinout levnou, účinnou a šetrnou metodu remediac pro kontaminované prostředí

Sledované kovy

Pb	Zn
<ul style="list-style-type: none"> Nízká mobilita Sorpce na jilové minerály a organická složka půdy (x Fuhvokyseliny mohou zvyšovat mobilitu) Formy v půdě: Pb^{2+}, Pb^{4+} 	<ul style="list-style-type: none"> Vyšší mobilita Formy v půdě: Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$ Adsorpce: jilové minerály, karbonáty, hydratované oxidy Fe a Mn

Možnosti sanace

Konvenční metody:

- Odtěžení zeminy
- Chemické čištění zeminy
- Fytoremediac

Finančně velmi nákladné či časově zdlouhavé

Založeno na principu snižování celkové koncentrace polutantů.

BioSORPČNÍ a chemisorpční metody:

- Vhodné sorpční materiály (Biochar, Fe^0 , AMO, ...)

Založeno na řízení kontaminantů, celková koncentrace polutantů zůstane prakticky neměnná.

Amorfní oxid manganu

Příprava (Knap et al., 2011)

$1,4 M C_2H_2O_2 + 0,4 M KMnO_4$

- Inovativní materiál
- Není zcela amorfní, residua po reakci (C, K, oxaláty)
- Možná destabilizace organické složky půdy

	pH _{opt}	pH _{pr}	CEC (mg/kg/100g)	SSA (m ² /g)
Biochar	3,3 - 0,1	2,7 - 0,1	347 - 0,1	76,6
AMO	8,1 - 0,1	8,3 - 0,1	34 - 0,1	14,8

Smeriacobalgebipolymere AMO - 80 (neobč.)

Testované hypotézy

H1: Syntetický oxid manganu má signifikantní vliv na zvýšení sorpční účinnosti kontaminované půdy

H2: Extrakce Pb a Zn pomocí loučících činidel bude v případě použití AMO signifikantně snížena oproti kontrole

Cíle experimentů

Ověření hypotéz základě sorpčních vsádkových a kolonových experimentů

Stanovení maximální sorpční kapacity půdy ošetřené i neošetřené AMO na základě modelů sorpčních izoterm a sorpční účinnosti

Posouzení AMO jako sorbentu na základě kolonových a vsádkových experimentů a analýzy organického i celkového uhlíku

Trhové Dušníky, Příbram

Kontaminace Pb a Zn:

- Odsádky – prosáknutí hloub
- Popelka z hutí (zám. depozice)

Průběh	pH	pH _{pr}	CEC (mg/kg/100g)	SSA (m ² /g)
Biochar	3,3 - 0,1	2,7 - 0,1	347 - 0,1	76,6
AMO	8,1 - 0,1	8,3 - 0,1	34 - 0,1	14,8

Metodika experimentů

MATERIÁLY

EXPERIMENTÁLNÍ PŮDA

- Půda ze svrchní vrstvy (0-25 cm)
- Vysušená a homogenizovaná ošetřena AMO (2%)
- Část půdy inkubována 7 dní na 80% plné vodní kapacity

REAKČNÍ ROZTOKY

- $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (p.a)
- Elektrolyt: 0,01 M $NaNO_3$
- pH upravováno 0,1 M HNO_3 , $NaOH$



Fakulta životního prostředí

Metodika experimentů

VSÁDKOVÉ SORPČNÉ EXPERIMENTY

- Reakční kinetika pro stanovení rovnováhy
- Koncentrace roztoků 0,05 – 12 mM
- Návlák matřička 1 g

Popis sorpce dle:

- Lagrangeova modelu
- Freundlichova modelu

$$(a) S = \frac{S_{max} \cdot KC}{1 + KC}$$

$$(b) S = K_f \cdot C^n$$

S – sorpce, C – rovnovážná koncentrace
 K_f – parameter Langmuirova modelu
 $K_{f,n}$ – rovnovážná kapacita
 $K_{f,n}$ – parameter Freundlichova modelu

Schéma vsádkových experimentů

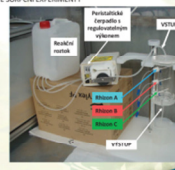
Reakční roztoky	Materiály	Modely
$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $Pb(NO_3)_2 + Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $Pb(NO_3)_2$	Půda i AMO (inkubace) Půda (inkubace) Půda i AMO Půda	Získání parametrů Langmuirova modelu Získání parametrů Freundlichova modelu

Fakulta životního prostředí

Metodika experimentů

KOLONOVÉ SORPČNÉ EXPERIMENTY

- Zatím nedokončeno, stále probíhají
- Časové kroky odběrů 0 – 264 hodin
- Saturační série
- Extrakce $NaNO_3$
- Extrakce HNO_3



Fakulta životního prostředí

Metodika experimentů

ANALYTICKÉ METODY

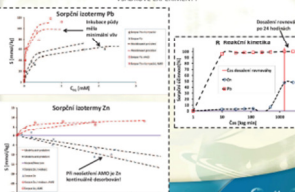
- ICP-OES (Agilent Technologies 720 Series)
- TOC analyzátor (Shimadzu TOC-L Series)
- pH, Eh, EC elektroda (METTLER TOLEDO)
- Skenovací elektronový mikroskop (JEOL JSM-7800F)



Fakulta životního prostředí

Výsledky

VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY



Fakulta životního prostředí

Výsledky

VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY

Kov	Sorbent	q _{max}	K _f	n	R ²	q _{max}	K _{f,n}	R ²
Pb	AMO (inkubace)	142	0,41	0,98	0,91	101	0,02	0,98
	Půda (inkubace)	121	0,25	0,97	0,91	101	0,02	0,98
	AMO kontrola (inkubace)	114	0,32	0,99	0,92	102	0,02	0,98
	Půda kontrola (inkubace)	114	0,32	0,99	0,92	102	0,02	0,98
Pb (Pb + Zn)	AMO (inkubace)	114	0,25	0,97	0,91	101	0,02	0,98
	Půda (inkubace)	104	0,25	0,97	0,91	101	0,02	0,98
	AMO kontrola (inkubace)	114	0,25	0,97	0,91	101	0,02	0,98
	Půda kontrola (inkubace)	114	0,25	0,97	0,91	101	0,02	0,98
Zn (Zn + Pb)	AMO (inkubace)	3,87	0,77	0,98	0,88	10,6	0,03	0,98
	Půda (inkubace)	3,87	0,77	0,98	0,88	10,6	0,03	0,98
	AMO kontrola (inkubace)	3,87	0,77	0,98	0,88	10,6	0,03	0,98
	Půda kontrola (inkubace)	3,87	0,77	0,98	0,88	10,6	0,03	0,98
Zn	AMO (inkubace)	22,8	0,68	0,97	0,88	66,8	0,03	0,98
	Půda (inkubace)	22,8	0,68	0,97	0,88	66,8	0,03	0,98
	AMO kontrola (inkubace)	22,8	0,68	0,97	0,88	66,8	0,03	0,98
	Půda kontrola (inkubace)	22,8	0,68	0,97	0,88	66,8	0,03	0,98

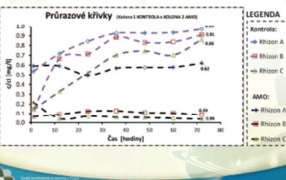
Výsledky Freundlichova a Langmuirova modelu.
 Nejnižší hodnoty vyznačené červeně, nejvyšší hodnoty tučně.

Fakulta životního prostředí

Výsledky

KOLONOVÉ EXPERIMENTY

Průrazové křivky (saturační kapacita v jednotkách AMO)



LEGENDA

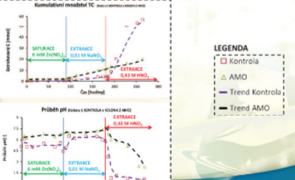
- AMO
- Půda A
- Půda B
- Půda C
- AMO kontrola
- Půda kontrola A
- Půda kontrola B
- Půda kontrola C

Fakulta životního prostředí

Výsledky

KOLONOVÉ EXPERIMENTY

Kumulativní množství vyextrahované látky



LEGENDA

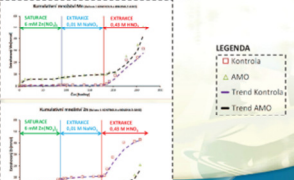
- Kontrola
- AMO
- Trend Kontrola
- Trend AMO

Fakulta životního prostředí

Výsledky

KOLONOVÉ EXPERIMENTY

Kumulativní množství vyextrahované látky



LEGENDA

- Kontrola
- AMO
- Trend Kontrola
- Trend AMO

Fakulta životního prostředí

Závěr

- AMO je vhodným sorbentem ke stabilizaci Pb (ošetření + neošetření půdy sorbentem - $S_{max} = 121 \times 79 \text{ mmol/kg}$ i Zn ($66 \times 23 \text{ mmol/kg}$))
- AMO zvyšuje a stabilizuje pH půdy
- Průrazové křivky kolonových experimentů ukazují vysokou sorpci Zn při ošetření půdy AMO
- Kolonové experimenty prokázaly stabilizaci extrakce Zn při ošetření půdy AMO
- Nutno provést další experimenty zaměřené a stabilitu organické složky půdy

Fakulta životního prostředí 23

Plánované pokračování práce

Data z kolonových a vsádkových experimentů jako vstup pro:

- Speciální model PHREEQC
- Hydropedologický model HYDRUS 1D
(inverzní úloha k optimalizaci hydraulických parametrů kolony)
- Komplexní hydrogeochemický model HP1
(simulace transportu Pb a Zn v koloně)

Fakulta životního prostředí 20

Poděkování

Tato práce byla financována:

Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (COST CZ LD13068)
Grantovou agenturou České republiky (GAČR 14-02183P)
Interní grantovou agenturou FŽP (IGA-20144217).

Fakulta životního prostředí 22

DĚKUJI VÁM ZA POZORNOST



Fakulta životního prostředí 22

11.7 Poster při ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES IN MINING AND WASTE MANAGEMENT ERASMUS IP, Košice, Slovakia

30th June - 11th July 2014



UTILIZATION OF SYNTHETIC MANGANESE OXIDE (AMO) AND BIOCHAR TO REDUCE METAL TRANSPORT THROUGH THE SOIL PROFILE

Petr Ouředníček, Zdeněk Soldán, Ondřej Nedvěd and Lukáš Trakal

Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences, Prague, Czech Republic

ABSTRACT

This study is based on testing efficiency of sorbents (AMO, BC and BC+AMO) for removing Pb and Zn from contaminated soils. The soil for experiments is from the Příbram ore district, Czech Republic. This site belongs to the most polluted ones in Central Europe. To determine the sorption efficiency were performed batch sorption experiments. For determination of time to reach eq. concentration was made reaction kinetics experiments. Equilibrium was reached after 24 hours. Sorption was modeled by Freundlich and Langmuir isotherm models. Obtained sorption parameters were used for calculation the sorption efficiency. Threatened soils were significantly more effective, than soils without treatment, especially in case of the Zn sorption in the case of Pb and Zn competition (no sorption detected in soils without treatment in this case). The most effective was soil, threatened by AMO. Maximal sorption capacity (S_{max}), calculated by Langmuir sorption model, in the case of Pb sorption was 121.3 mmol/kg, in the case of Zn sorption it was 66.8 mmol/kg and in the case of competition in Pb and Zn sorption it was 101.7 mmol/kg (Pb) and 5.99 mmol/kg (Zn).

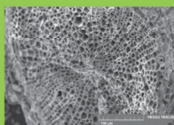


Figure 1. The SEM image of Biochar

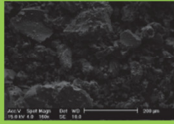


Figure 2. The SEM image of AMO

Lukáš Trakal
Faculty of Environmental Sciences,
Czech University of Life Sciences Prague
Kamýcká 129, Praha 6 - Suchbát,
Czech Republic, 165 21
Telephone: +420 224 383 864



INTRODUCTION

In this study Biochar and AMO were used as relatively "low-cost" sorbents. Biochar is a form of organic carbon (Verheijen et al. 2010), which is usually produced from agricultural waste (e.g. biomass, nuts shells, straws or such in this case grape-waste). Biochar should influence chemical properties such as changes in pH, electrical conductivity, cation exchange capacity (Amonette and Joseph 2009) and also metal sorption efficiency (Uchimiya et al. 2011; Regni et al. 2012). Manganese oxides are known to be efficient inorganic sorbents in soils, and thus potentially useful in soil remediation. Synthetic amorphous manganese oxide (AMO) was used in this study. AMO should influence chemical properties the same way as Biochar (Uchimiya et al. 2011), but it degrades the organic component of soil due to oxidation (Ettler et al. 2013). It was assumed that the negative effect of degradation of organic component in soils caused by AMO can be reduced if AMO and Biochar are used together.

AIMS OF THE STUDY

The main aim of this study is to test the sorption efficiency of soil, threatened by three different types of sorbents (AMO, BC and BC+AMO) for removing Pb and Zn from contaminated soils. The efficiency calculation is based on the models of sorption isotherms.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Sorbents

- BIOCHAR - Grape stalks pyrolysis at 600 °C in a muffle furnace under 16.7 ml·min⁻¹ nitrogen flow rate at atmospheric pressure and retention time of 30 minutes
- AMO - mixture (0.5 L) of 1.4 M glucose solution and 0.4 M KMnO₄ solution at 22 ± 3 °C (Ching et al., 1997) - washed by ultra-clean water MilliQ Integral (Merck Millipore Corp., USA) and drying at room temperature overnight.

Solutions

- Solution - dissolution of Zn(NO₃)₂·4H₂O and Pb(NO₃)₂ (p.a.), (Lach-Ner, Czech Republic), respectively, in the previously prepared background electrolyte (0.01 M NaNO₃). Solution pH was adjusted using 0.1 M HNO₃ and NaOH, respectively.

Experimental soil

- Soil from the alluvium of the Litavka river in the ore region Příbram (Žák et al., 2009)
- Most polluted region in Central Europe due to atmospheric deposition of potentially toxic metals from a Pb smelters
- Floods of contaminated water from metallurgical settling ponds
- Concentration of metals in the soil is over 4300 mg/kg for Zn and over 2500 mg/kg for Pb (Trakal et al., 2011)
- Soil samples were taken from the arable layer (0 – 25 cm) of an agriculturally used soil, air-dried, sieved through a 2 mm sieve and homogenized
- Soil treating: no treating – control; 2 % of BC; 2 % of AMO; and 2 % of mixture BC+AMO
- Soil moistening to 80 % WHC for 7 days (+)
- Soil without moistening (-)

Experiments

Reaction kinetics exp.

- Determination of time to reach eq. concentration - 20 ml of synthetic solution (at Pb, Zn and Zn + Pb) in single concentration (0.2 mM Zn, 1.0 mM Pb)
- Time steps (10 min – 48 h)

Batch sorption experiment

- 20 ml of synthetic solution (at Pb, Zn and Zn + Pb) concentration steps from 0.05 to 6 mM added to 1 g of the soils (+, -) with sorbents (AMO, BC, BC+AMO)
- pH changes measuring at equilibrium state

sorption modelling by Freundlich and Langmuir isotherms using the MS Excel spreadsheet

- The governing equations for Langmuir (a) and Freundlich (b) model of sorption

$$a) S = \frac{S_{max} KC}{1 + KC} \quad b) S = K' C^n$$

S = sorption of metals (Pb, Zn) on biochars (AMO, BC, BC+AMO) [mmol/kg]
C = metals (Pb, Zn) in solution at equilibrium [mmol/l]
K', n = Freundlich m. parameters
K, S_{max} = Langmuir m. parameters

Analytical methods

- ICP-OES Agilent Technologies 700 series

- inoLab® pH-meter (7310 WTW, Germany)

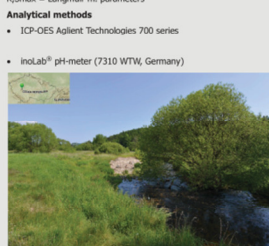


Figure 3. Viewed locality near Příbram, the alluvium of Litavka river, place of origin of soil used in study

RESULTS AND DISCUSSION

- Equilibrium was reached after 24 hours
- All studied sorbents affect the sorption capacity of soil, especially in case of sorption of Pb+Zn – Zn, (only desorption was detected in soil without treating)
- Soil without moistening (-) was more efficient in the case of Pb and Zn and Pb+Zn – Pb sorption
- Moistened soil (+) was more efficient for sorption of Zn only in solution of Pb+Zn (increasing of efficiency of sorption avr. by 35%).
- The most effective sorbent from the perspective of maximal sorption capacity of soil was AMO (121.3 mmol/kg for Pb in Pb solution, 101.7 mmol/kg for Pb in Pb+Zn solution, 7.9 mmol/kg for Zn in Pb+Zn solution and 66.8 mmol/kg for Zn in Zn solution)

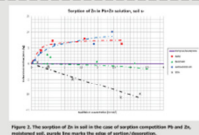


Figure 3. The sorption of Zn in soil in the case of competition Pb and Zn, moistened soil, grey line marks the edge of sorption isotherm.

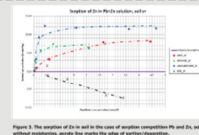


Figure 5. The sorption of Zn in soil in the case of competition Pb and Zn, soil without moistening, grey line marks the edge of sorption isotherm.

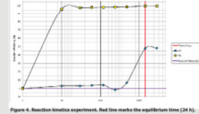


Figure 4. Reaction kinetics experiment, Red line marks the equilibrium time (24 h).

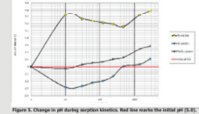


Figure 6. Reaction kinetics experiment, Red line marks the 24h (24 h).

Model	Sorbent	Langmuir S _{max} [mmol/kg]	Langmuir K [mmol/kg]	Freundlich K' [mmol/kg]	Freundlich n
Pb	Control	121.3	1.2	0.1	1.0
	AMO	121.3	1.2	0.1	1.0
	BC	121.3	1.2	0.1	1.0
	BC+AMO	121.3	1.2	0.1	1.0
	Moistened	121.3	1.2	0.1	1.0
	Control	121.3	1.2	0.1	1.0
Zn	Control	66.8	1.2	0.1	1.0
	AMO	66.8	1.2	0.1	1.0
	BC	66.8	1.2	0.1	1.0
	BC+AMO	66.8	1.2	0.1	1.0
	Moistened	66.8	1.2	0.1	1.0
	Control	66.8	1.2	0.1	1.0

Figure 8. Sorption isotherm results, S is the efficiency of the model (Langmuir coefficient of determination), the best calculated values are bold.

Model	Sorbent	Langmuir S _{max} [mmol/kg]	Langmuir K [mmol/kg]	Freundlich K' [mmol/kg]	Freundlich n
Pb+Zn	Control	101.7	1.2	0.1	1.0
	AMO	101.7	1.2	0.1	1.0
	BC	101.7	1.2	0.1	1.0
	BC+AMO	101.7	1.2	0.1	1.0
	Moistened	101.7	1.2	0.1	1.0
	Control	101.7	1.2	0.1	1.0
Zn	Control	7.9	1.2	0.1	1.0
	AMO	7.9	1.2	0.1	1.0
	BC	7.9	1.2	0.1	1.0
	BC+AMO	7.9	1.2	0.1	1.0
	Moistened	7.9	1.2	0.1	1.0
	Control	7.9	1.2	0.1	1.0

Figure 9. Sorption isotherm results, S is the efficiency of the model (Langmuir coefficient of determination), the best calculated values are bold, the rest are not.

CONCLUSIONS

- All of studied sorbents have an ability to fixed Lead and Zinc in studied soil.
- Soil moistening decreased efficiency of sorption (approx. by 10 – 20 %) except Zn in Pb+Zn solution.
- AMO is the most effective sorbent.

FUTURE AIMS

- Column experiment implementation
- Reactive-transport modeling by HP1 (HYDRUS-1D + PHREEQC)
- Fields experiments

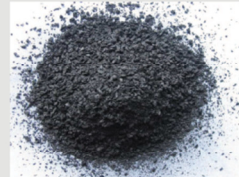


Figure 8. Paralytic grape stalks (Biochar) Trakal et al. (2011) Biochar application



Figure 9. Amorphous manganese oxide (AMO) Trakal et al. (2011) Biochar application

REFERENCES

Amundson D.G., Vogel S. (2002) Characterization of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann J., Joseph S. (eds) Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Springer, London, pp. 37–45.

Cheng H., Manning D.L., Jørgensen M.L. (2007) Soil gel synthesis of layered silicate-type manganese oxides. *Langmuir*, 23, 883–885.

Ching J., Oshri S., Kishinev S., Rajan L., Srinivas R., (2005) Synthesis of a novel synthetic amorphous manganese oxide in laboratory scale. *Geoderma* 124(1–2): 1–4.

Edler J. (2009) *Metody ochrany půdy* (Methods of soil protection). http://www.biom.cz/biom/biom/ochrana_pody.pdf

Šolc Dušan, Farník, Michal, Křivánek, J. (2003) Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 268:99–106.

Regni P., Amundson D.G., Jørgensen M., Chen H., Peng J., Srinivas R. (2012) Removal of copper and cadmium from aqueous solution using synthetic biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.* 2012: 1–10.

Trakal L., Nedvěd O., Soldán Z., Ouředníček P., Janda J., Trávník P. (2013) Removal of copper and cadmium from aqueous solution using synthetic biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Plant and Soil*, 2013, 203–210.

Trakal L., Nedvěd O., Soldán Z., Janda J., Trávník P. (2013) Influence of soil properties on heavy metal sorption by biochar amendment. I. Copper sorption isotherms and the release of cadmium. *Chemosphere* 92: 2432–2437.

Trakal L., Janda J., Nedvěd O., Soldán Z., Van der Walde M., Čadež J. (2010) Biochar Application to Soil: A Critical Scientific Review of Effects of Soil Properties, Processes and Functions. *BC Scientific and Tech. J.* 4(1), 149–161.

Trakal L., Janda J., Nedvěd O. (2010) Phases of Heavy Metals from a Highly Polluted Watershed During Flood Events: A Case Study of the Litavka River, Czech Republic. *Water Air Soil Pollut* (2010) 203:340–350.

12 Seznam obrázků

Obrázek 3.1: Eh-ph diagram Pb v systému S-C-O-H. Zdroj: (Brookins, 1988)	16
Obrázek 3.2: Eh-pH diagram Zn v systému S-C-O-H. Zdroj: (Brookins, 1988)	17
Obrázek 3.3: Rozdělení sorpce.....	21
Obrázek 3.4.: Vliv pH na sorpci.....	21
Obrázek 3.5: XRD Spektrum AMO. Zdroj: (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013)	23
Obrázek 3.6: Fotografie AMO (a) klasická, (b) SEM. Zdroj: (Della Puppa, Komárek, Bordas, Bollinger, & Joussein, 2013).....	23
Obrázek 3.7: Rozdělení modelů. Zdroj: (Kodešová, 2012).....	26
Obrázek 3.8: Diferenciální rovnice pro využívaná v programu HYDRUS 1D k výpočtu transportu látek půdním profilem s vyznačenými půdními procesy a interakcemi transportovaných látek. Zdroj: (Šimůnek, Šejna, Saito, Sakai, & van Genuchten, 2009)	29
Obrázek 6.1:Lokalita Příbramsko se zakreslením odběru experimentální půdy. Zdroj: (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Molek, 2006)	34
Obrázek 6.2: Biodostupnost Zn a Pb v závislosti na hloubce experimentální půdy. Zdroj: (Trakal, Komárek, Zemanová, & Tlustoš, 2011).....	37
Obrázek 6.3: Charakteristiky laboratorní kolony	39
Obrázek 6.4: Fotografie zapojení kolony při experimentech.....	39
Obrázek 6.5: Kolonové experimenty, fotografie průběhu experimentu	39
Obrázek 6.6: Fotografie vybraných analytických přístrojů.....	42
Obrázek 7.1: Reakční kinetika, průběh pH a sorpční izotermy.....	44
Obrázek 7.2: Průrazové křivky.....	46
Obrázek 7.3. Kumulativní množství Zn, Pb, Mn, DOC a průběh pH při experimentu.	48
Obrázek 7.4. Statistické testy při vsádkových experimentech	50
Obrázek 7.5: Statistické testy při kolonových experimentech	51
Obrázek 7.6. Měření hydropedologické parametry.	53
Obrázek 7.7. Optimalizace hydropedologických parametrů modelem HYDRUS 1D.	54
Obrázek 7.8: Odchyly optimalizovaných dat vůči měřeným.	55
Obrázek 7.9: Inverzní úloha stopovací zkoušky modelem HYDRUS 1D.	55
Obrázek 7.10: Výsledné optimalizované parametry sorpce a odchylky od měřených dat.....	56
Obrázek 7.11: Kalibrace a validace modelu transportu kontaminantů.....	57
Obrázek 7.12: Predikce dle modelu HYDRUS 1D.	59
Obrázek 7.13. Procentuální zastoupení hlavních forem sledovaných prvků.....	61
Obrázek 7.14: Změny hlavních forem sledovaných prvků během experimentu.....	62
Obrázek 7.15: Minerály a fáze, u kterých je zvýšená pravděpodobnost vysrážení v roztoku.	64
Obrázek 11.1: Histogramy dat vsádkových experimentů.	75
Obrázek 11.2:Histogramy dat - kolonové experimenty - saturace.	76
Obrázek 11.3: Histogramy dat - kolonové experimenty - extrakce.	76
Obrázek 11.4:Histogramy dat - kolonové experimenty - extrakce DOC.	77
Obrázek 11.5: Histogramy dat - kolonové experimenty - průběh pH.....	77

13 Seznam tabulek

Tabulka 1: Charakteristiky AMO a birnesitu – porovnání. Zdroj: (Ettler, et al., 2014).....	23
Tabulka 2: Obsah [mg/kg] vybraných rizikových kovů v půdě. Zdroj: (Trakal, Komárek, Zemanová, & Tlustoš, 2011).....	35
Tabulka 3: Vybrané charakteristiky půdy. Zdroj: (Trakal, Komárek, Zemanová, & Tlustoš, 2011).....	37
Tabulka 4: Ionty analyzované z roztoku a měřené fyz.-chem. parametry.....	42
Tabulka 5: Sorpční parametry vsádkových experimentů dle empirického modelu.	45
Tabulka 6: Porovnání dosažených výsledků s jinými studiemi.....	66
Tabulka 7: Normalita dat, vsádkové experimenty.	74
Tabulka 8: Normalita dat, Kolonové experimenty - saturace.	74
Tabulka 9: Normalita dat, Kolonové experimenty – extrakce vybraných prvků.....	74
Tabulka 10: Normalita dat, Kolonové experimenty - extrakce DOC.	75
Tabulka 11: Normalita dat, Kolonové experimenty - průběh pH.....	75
Tabulka 12: Analyzované koncentrace syntetických roztoků	78
Tabulka 13: Data pro výpočet K_s , získaná na laboratorním permeamtru při 9 opakováních. S je vzorek z prvních 5 cm kolony, V ze spodních 5 cm.	78

14 Seznam rovnic

(1) Darcyho zákon.....	19
(2) Advekční tok.....	19
(3) Disperzní tok.....	19
(4) Richardsova rovnice.....	27
(5) Richardsova rovnice pro 1 dimenzi.....	27
(6) Rovnice kontinuity.....	27
(7) Rovnice konzervativního transportu.....	28
(8) Rovnice nekonzervativního transport, sorpce na půdní částice.....	28
(9) Příklad rovnice cílové funkce (inverzní modelování).....	28
(10) Výpočet koeficientu determinace modelu.....	29
(11) Princip metody nejmenších čtverců.....	29
(12) Chemická rovnice přípravy AMO.....	35
(13) Výpočet K_s metodou konstantního spádu.....	38
(14) Model Langmuirovy izotermy.....	38
(15) Model Freundlichovy izotermy.....	38
(16) Výpočet sorpce kovů.....	38
(17) Vztah pro průrazové křivky.....	40
(18) Rovnice pro výpočet koncentrace z proložení aktivity půdy.....	41
(19) Vztah pro výpočet p_e	41