

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

SORPCE ZINKU V PŮDNÍ SMĚSI

SORPTION OF ZINC ON SOIL MIXTURES

Autor práce: Kristýna Slabočová

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová

2018

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Kristýna Slabochová

Územní technická a správní služba

Název práce

Sorpce zinku na půdní směsi

Název anglicky

Sorption of zinc on soil mixtures

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování literární rešerše zaměřené na chemickou stabilizaci kovů a provedení rovnovážných experimentů Zn na připravené půdní směsi při různých hodnotách pH. První část literární rešerše bude zaměřena na vlastnosti Zn a na půdy kontaminované tímto prvkem. Následně bude vysvětlen pojem chemická stabilizace a budou popsány jednotlivé mechanismy s důrazem na popis adsorpce. Významná část práce bude věnována studiu mechanismu adsorpce, kdy budou rovněž popsány různé typy modelů, které umožňují určit adsorpční mechanismus (např. kinetika adsorpce, adsorpční izotermie a adsorpční hrany). Závěrečná část práce bude věnována zachytu kovů na běžně se vyskytující půdní komponenty včetně popisu jejich vlastností či struktury. Experimentální část práce bude zaměřena na rovnovážné adsorpční experimenty Zn při různých hodnotách pH na připravené půdní směsi dle složení reálné kontaminované půdy. Získané výsledky budou popsány, vysvětleny a shrnuty formou Diskuze.

Metodika

První část práce bude věnována zpracování důkladné literární rešerše na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané). Literární rešerše bude zaměřena na několik témat: 1) Zn jako kontaminant v půdách, 2) Chemická stabilizace s důrazem na mechanismus adsorpce, 3) Mechanismy a modely popisující průběh adsorpce, 4) Půdní komponenty, jejich vlastnosti a efektivita při sorpci kovů. Experimentální část práce bude věnována rovnovážným adsorpčním experimentům Zn při různých hodnotách pH na připravené půdní směsi dle složení reálné kontaminované půdy. Tato část práce bude rozdělena na několik částí: 1) Metodika provedených experimentů a analýz, b) Získané výsledky, c) Diskuze získaných výsledků. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

Doporučený rozsah práce

30-40

Klíčová slova

půda, zinek, adsorce, adsorpční hrany

Doporučené zdroje informací

- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?. *Journal of Hazardous Materials* 266, 141-166.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1–18.
- Goldberg, S., Criscenti, L.J., Turner, D.R., Davis, J.A., Cantrell, K.J., 2007. Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal* 6, 407-435.
- Smith, K.S., 1999. Metal sorption on mineral surfaces: An overview with examples relating to mineral deposits. In: Plumlee, G.S. and Logsdon, M.J. [eds]: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology* 6A, 161-182.
- Vaněk, A., Ettlér, V., Grygar, T., Borůvka, L., Šebek, O., Drábek, O., 2008. Combined chemical and mineralogical evidence for heavy metal binding in mining- and smelting-affected alluvial soils. *Pedosphere* 18(4), 464–478.

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 3. 3. 2018

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 5. 3. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 18. 04. 2018

Abstrakt

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo studium sorpce zinku na vybrané půdní komponenty a provedení sorpčních experimentů na dva typy směsí (směs 1: křemen, albit a kaolinit a směs 2: křemen, albit, kaolinit, ferrihydrit a goethit). V první části práce jsou v literární rešerši shrnuty informace týkající se chemických a fyzikálních vlastností zinku včetně kontaminovaných lokalit. Je popsána chemická stabilizace kovů a metaloidů, mechanismus adsorpce kovů v půdním prostředí a jsou uvedeny informace o běžných půdních komponentách. V experimentální části bakalářské práce je popsáno metodické provedení a výsledky sorpčního experimentu zinku na půdní směsi při různých hodnotách pH (3-10), koncentracích zinku (10^{-4} M, 10^{-5} M a 10^{-6} M) a elektrolytu NaNO_3 (10^{-1} M, 10^{-2} M a 10^{-3} M). Průběh adsorpce byl popsán pomocí adsorpčních hran a rovněž byl zhodnocen vliv precipitace během experimentu. Sorpce probíhala u obou směsí od pH 4-7 až do pH 9,5, kde byla sorpce ve všech případech 100 %. Bylo zhodnoceno, že sorpce zinku na půdní směsi je u směsi obsahující ferrihydrit a goethit (hlavně u vyšších koncentrací zinku) ovlivněna spíše chemickou adsorpcí, naopak u směsi bez (oxo)hydroxidů železa byl pozorován spíše vliv fyzikální adsorpce. Při vyšších hodnotách pH byl proces sorpce u obou směsí ovlivněn hlavně precipitací. Přítomnost (oxo)hydroxidů železa tedy ovlivnila průběh adsorpce, kdy byl patrný odlišný mechanismus (efektivita) než v případě směsi obsahující pouze křemen, albit a kaolinit.

Klíčová slova: půda, zinek, adsorpce, adsorpční hrany

Abstract

The main aim of this bachelor's thesis was the study of zinc sorption on selected soil components and the performance of sorption experiments on two types of mixtures (mixture 1: quartz, albite and kaolinite and mixture 2: quartz, albite, kaolinite, ferrihydrite and goethite). The first part of the thesis summarizes information on chemical and physical properties of zinc including contaminated sites. It describes the chemical stabilization of metals and metalloids, the mechanism of adsorption of metals in the soil environment and information on common soil components. The experimental part of the bachelor thesis describes the method and the results of the sorption experiment of zinc on soil mixtures at different pH values (3-10), zinc concentrations (10^{-4} M, 10^{-5} M and 10^{-6} M) and electrolyte NaNO₃ (10^{-1} M, 10^{-2} M and 10^{-3} M). The adsorption process was described by adsorption edges, and the effect of precipitation during the experiment was also evaluated. Sorption was performed in both mixtures from pH 4-7 to pH 9.5, where sorption was 100 % in all cases. It was appreciated that the sorption of zinc on soil mixtures was influenced by chemical adsorption in mixtures containing ferrihydrite and goethite (mainly at higher concentrations of zinc), whereas the influence of physical adsorption was observed in mixtures without iron (oxo)hydroxides. At higher pH values, the sorption process in both mixtures was mainly affected by precipitation. The presence of (oxo)hydroxides of iron thus influenced the adsorption process, where a different mechanism (efficiency) was seen than in a mixture containing only quartz, albite and kaolinite.

Key words: soil, zinc, adsorption, adsorption edges

Prohlášení:

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

V Praze dne 25. dubna 2018

.....

Kristýna Slabochová

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Barboře Hudcové za její ochotu, vstřícnost, trpělivost a cenné rady v průběhu zpracování bakalářské práce.

Obsah

1. Úvod	10
2. Cíle práce	11
3. Teoretická část	12
3.1 Historie zinku a jeho základní vlastnosti.....	12
3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti zinku	13
3.3 Kontaminované řeky na Příbramsku – aluvium řeky Litavky	14
3.4 Chemická stabilizace kovů a metaloidů	16
3.4.1 Imobilizace a mobilizace kovů a metaloidů	16
3.4.2 Zdroje kovů a metaloidů	17
3.4.3 Dynamika kovů a metaloidů v půdách	17
3.4.4 Sorpční a desorpční proces	18
3.4.5 Srážení a rozpouštění.....	18
3.4.6 Oxidace a redukce.....	19
3.4.7 Metylace a demetylace	19
3.4.8 Sorpce.....	20
3.4.9 Hlavní mechanismy sorpce v půdním prostředí	20
3.4.10 Zákonitosti výměny kationtů.....	21
3.4.11 Mechanismus adsorpce kovů v půdním prostředí	21
3.4.12 Parametry ovlivňující adsorpci	24
3.5 Půdní komponenty.....	25
3.5.1 Jílovité látky	25
3.5.2 Organické látky.....	27
3.5.3 (Oxo)hydroxidy železa	28
4. Praktická část	29
4.1 Metodika.....	29
4.1.1 Příprava roztoků	29
4.1.2 Příprava směsí půdních komponent	29
4.1.3 Sorpční hrany	29

4.1.4	Precipitační hrany.....	30
4.2	Výsledky.....	30
4.2.1	Precipitační hrany.....	36
4.3	Diskuze.....	38
5.	Závěr	42
6.	Citovaná literatura.....	43
7.	Seznam obrázků.....	50

1. Úvod

Rizikové prvky v životním prostředí pocházejí nejen z přírodních zdrojů, ale také z lidské činnosti, která se významně podílí na znečištění životního prostředí. Půda je hlavním uložištěm chemických kontaminantů v suchozemských ekosystémech. Limity obsahu rizikových kovů v půdách jsou uvedeny ve vyhlášce č. 13/1994 Sb. Vlivem vysoké koncentrace a mobility dochází k průniku rizikových prvků do všech sfér životního prostředí, tzn. do hydrosféry, pedosféry, biosféry a atmosféry, kde pak dochází k zvyšování jejich hodnot (Richter 2004a). Mezi významné kontaminanty patří zinek, který je pro mnohé živé organismy nepostradatelným prvkem. Patří mezi esenciální prvky a je nezbytný i pro člověka (Kafka a Punčochářová 2002). Jedním z nejdůležitějších procesů záchytu kovů v půdním prostředí je adsorpce. Adsorpce je proces, kdy dochází ke zvýšení koncentrace látky na fázovém rozhraní ve srovnání s okolním prostředím (Kozák 2004). Adsorpce iontů kovů na půdní složky je ovlivňována řadou parametrů, z nichž nejdůležitější jsou: speciace (forma výskytu) a koncentrace kovu, hodnota pH, doba kontaktu a poměr pevné ku kapalné fázi (Zachara a kol. 1995; Martinez a kol. 2000; Termminghoff 1997; Kent a kol. 2000). Nejdůležitějším parametrem, který ovlivňuje chemii kovu a půdní povrch, je pH půdy. Adsorpce kovů je nízká při nižších hodnotách pH (Termminghoff a kol. 1995; Termminghoff a kol. 1994; Barrow a kol. 1992; Cox a kol. 1996). Jednou z nejvíce znečištěných míst rizikovými prvky, a to zejména olovem, zinkem a kadmiiem, je údolí řeky Litavky, poblíž Příbrami (Město Příbram 2002).

2. Cíle práce

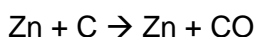
Hlavním cílem práce je zpracování literární rešerše zaměřené na chemickou stabilizaci kovů a provedení rovnovážných experimentů zinku na připravené půdní směsi při různých hodnotách pH. První část literární rešerše je zaměřena na vlastnosti zinku a na půdy kontaminované tímto prvkem. Následně je vysvětlen pojem chemická stabilizace a jsou popsány jednotlivé mechanismy s důrazem na popis adsorpce. Významná část práce je věnována studiu mechanismu adsorpce, kdy jsou rovněž popsány různé typy modelů, které umožňují určit adsorpční mechanismus (např. adsorpční izotermy a adsorpční hrany). Závěrečná část práce je věnována zachytu kovů na běžně se vyskytující půdní komponenty včetně popisu jejich vlastností či struktury. Experimentální část práce je zaměřena na rovnovážné adsorpční experimenty zinku při různých hodnotách pH na připravené půdní směsi dle složení reálné kontaminované půdy. Získané výsledky budou popsány, vysvětleny a shrnuty formou diskuze.

3. Teoretická část

3.1 Historie zinku a jeho základní vlastnosti

Zinek je anorganický prvek, který je možné získat redukcí oxidu zinečnatého (ZnO) dřevěným uhlím při teplotě nad 1000 °C. Během takhle vysoké teploty se páry kovu snadno znovu oxidují a jejich kondenzace se provádí za nepřístupu vzduchu. Poprvé se to podařilo v Indii ve 13. století a tento poznatek se rozšířil do Číny, kde poprvé používaly zinkové mince v období dynastie Ming (1368 až 1644 n. l.). Zinek se ve středověké Evropě zatím nevyráběl, i když se v malém množství získával kondenzací při výrobě olova, stříbra nebo mosazí. Výroba zinku v Anglii začala počátkem 18. století, pak následovala výroba v Belgii a v České republice.

Původ jeho názvu je neznámý, ale je pravděpodobné, že byl odvozen z latinského názvu Zinke (německy bodec nebo zub) podle jeho vzhledu. Hlavní rudy zinku jsou ZnS (blejno zinkové, sfalerit) a ZnCO₃ (kalamín, smithsonit). Větší naleziště těchto rud jsou v Kanadě, USA a v Austrálii. Další významné rudy jsou hemimorfit Zn₄Si₂O₇(OH)₂.H₂O a franklinit ZnFe₂O₄. Zinek je stejně rozšířen jako rubidium, ale je častější než měď. Vlivem povětrnostních podmínek docházelo k jeho vyluhování a následnému srážení ve formě uhličitanu, křemičitanu nebo fosforečnanu. Výroba zinku je z více než 90 % ze sulfidických rud a začíná většinou koncentrací rudy sedimentačními nebo flotačními technikami, dále pražením získaného koncentrátu, kdy je získán jako vedlejší produkt oxid siřičitý (SO₂), který se používá k výrobě kyseliny sírové. Oxid zinečnatý se zpracovává elektrolyticky nebo tavením s koksem. Při elektrolytické úpravě se surový ZnO louží zředěnou H₂SO₄. Následnou cementací zinkovým prachem je pak z výluhu možné získat kadmium. Roztok ZnSO₄ se elektrolyzuje a kov čistoty 99,95 % se vyloučí na hliníkové katodě. Redukce oxidu zinečnatého koksem probíhá dle následující rovnice.



Zinek se pak separuje jako kapalina téměř 99 %ní čistoty a je dále rafinován vakuovou destilací na čistotu 99,99 %. Světová produkce zinku činí kolem 6 milionů tun ročně. Zinek má poměrně široké využití, nejdůležitější jsou antikoroziční povlaky, na které se spotřebuje 35 až 40 % produkce. Zinkové povlaky se dají získat různými metodami. Ponořením do roztaveného zinku (zinkování ponorem), nástřikem kapalným kovem, elektrolytickým nanášením, zahříváním s práškovým zinkem a

nátěrem barvou obsahující zinkový prášek. S výjimkou mosazi (Cu + 20 až 50 % Zn) je zinek převážným materiálem do speciálních slitin pro odlévání do kokil (opakovaně použitelná a kovová nádoba). Zinkové plechy se využívají pro pokrývání střech a velká množství zinku se spotřebují v produkci suchých článků. Nejpoužívanější kombinace je uhlík/zinek. Mezi důležité slitiny patří mosazi (Greenwood 1993).

3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti zinku

Zinek se značí jako Zn. Je čtvrtým nejpoužívanějším kovem. Protonové číslo je 30 a hmotnost 65,38. Řadí se do skupiny II. B periodické soustavy prvků. Zinek je měkký, tvárný a šedivý kov. Chemickými vlastnostmi se podobá kadmiu, ale na rozdíl od něj je amfoterní (reaguje s kyselinami a hydroxidy). Zinek je chemicky podobný i rtuti a společně s kadmiem jsou tyto tři kovy zařazeny do podskupiny přechodových prvků v periodické tabulce. Barvu má modro-bílou, je lesklý a středně tvrdý. Podle Mohsonovy stupnice má tvrdost 2,5. Je křehký za běžné teploty, a proto se zpracovává při vyšších teplotách. Na vzduchu je pokryt tenkou vrstvou oxidu zinečnatého. Na vlhkém vzduchu zinek rychle ztrácí lesk., Slučuje se s kyslíkem, sírou, fosforem a při zahřátí i s halogeny. S halogeny se zinek sjednotí při teplotě 60 °C a při 130 °C i se sírou. Poměrná část elementárního zinku je použita na pozinkování (protierozní ochrana) na mechanicky nenamáhaných kovových produktech. Vede dobře elektrický proud a má vysoký redukční potenciál. Obvykle reaguje s kyselinami za vzniku vodíku. Výjimkou je kyselina dusičná (HNO₃) a koncentrovaná kyselina sírová (H₂SO₄), kdy dochází k redukci kyseliny a vzniká voda.

Zinek je schopen bioakumulace a je nepostradatelným prvkem pro živé organismy. Patří mezi esenciální prvky a nízká koncentrace tohoto prvku je nepostradatelná pro člověka, rostliny i zvířata. Je součástí více než dvaceti metaloenzymů v organismech a dalších sto enzymů ho potřebuje, aby mohly fungovat. V metabolismu bílkovin má velmi důležitou roli a jeho metabolismus můžou záporně ovlivnit některé léky. Jde zejména o chelatační činidla a některá antibiotika, např. penicilin (Kafka a Punčochářová 2002). Riziko představuje nedostatek zinku, ale i nadbytek. Člověk ho přijímá především v potravě. Dostatek zinku podporuje hojení ran nebo tvorbu řady hormonů. Zvýšený příjem zinku může způsobit poruchy trávicí soustavy, chronicky pak může vést k poškození krve či slinivky. Nízký příjem zinku vede k růstovým a vývojovým poruchám, ke špatně se hojícím ránám nebo k celkové slabosti organismu. Zinek je biogenní prvek, který se objevuje v živých organismech, nejčastěji jako součást různých enzymů. V přírodě se vyskytuje ve

sloučeninách. Nedostatek zinku je závažný pro děti, zejména u chlapců může způsobit poruchy během dospívání (Kafka a Punčochářová 2002). Rozpustné sloučeniny zinku, např. síran zinečnatý nebo chlorid zinečnatý, mají leptavé účinky. Jejich použití způsobuje žaludeční potíže, průjemy a zvracení. Zinek je rozšířen ve všech abiotických faktorech životního prostředí – půdě, atmosféře a vodě. Pro vodní organismy je zinek toxicitější než pro člověka. Efekt zinečnatých iontů je přitom větší v měkké vodě než ve tvrdé. (Arnika 2014).

Zinek se může vyskytovat v různých slitinách (mosaz, zelco atd.) pro různé domácí i průmyslové využití, v nátěrech a barvách, v potravinářství, v kosmetice nebo jako doplněk stravy. V atmosféře se váže na pevné částice a postupně klesá k zemi. Uniká do prostředí při spalování uhlí a jiných organických materiálů. Ve vodě sedimentuje na dně a při zvýšené kyselosti vody se rozpouští. V půdě je pevně vázán a může proniknout do podzemních vod. V životním prostředí se objevuje jako důsledek důlní činnosti, čištění (rafinace) zinku a olova či kadmia, dále z výroby oceli, spalování uhlí a odpadů. Za zvyšování koncentrace zinku v ovzduší mohou právě tyto úniky. Zinek se dostává do vodních ploch vypouštěním vod z továren nebo s odpadními vodami z domácností. V půdě jsou zvýšené hodnoty zinku hlavně kvůli ukládání odpadů z továren a uhelného popílku z elektráren. Zinek je ve vzduchu v podobě jemných prachových částic, které dopadají na zemi nebo na vodní plochy. V řekách a jezerech se většinou usazuje na dně, ale v malém množství může zůstat rozpuštěné ve vodě a zvyšuje se tím kyselost vody. Důsledkem toho je, že se shromažďuje v tělech některých ryb, které žijí v takových vodách. Dále se může dostat do organismu živočichů, kteří pojídají zeminu, nebo pijí kontaminovanou vodu. (Arnika 2014; Parker 1993).

3.3 Kontaminované řeky na Příbramsku – aluvium řeky Litavky

Údolí řeky Litavky leží poblíž Příbrami a představuje silně znečištěnou oblast rizikovými prvky, a to převážně olovem, zinkem a kadmiiem. Celá oblast patří Českému masivu. Přítoky Litavky začínají v pohoří Brdy. Podzemní skalní útvary jsou tvořeny především břidlicemi, pískovci, šedými kameny a křemeny. Tyto horniny jsou převážně v aluviu řeky pokryty nivními usazeninami. Minerály bohaté na potencionálně rizikové prvky zahrnující galenit (PbS), sfalerit (ZnS), boulangerit ($Pb_5Sb_4S_{11}$) a antimonit (Sb_2S_3). Vysoký obsah těchto minerálů způsobil přirozeně vyšší úroveň rizikových prvků v půdě. Významnou půdní jednotkou nálevu je Fluvisol a Cambisol. Většina půd jsou hlíny a písčité hlíny (Mesto Příbram 2002). Obsah

rizikových prvků v půdách se zvyšuje kvůli specifickému složení mateřských hornin. Hlavní antropogenní vstupy rizikových prvků do půdy souvisí s těžbou a zpracováním kovů v Příbrami. Jedním ze způsobů znečištění půdy z hutnictví je atmosférická depozice (přenos látek z atmosféry k zemskému povrchu). Zjistily se tři zdroje znečištění půdy, a to přirozeně zvýšený obsah kovů díky specifickému složení mateřských hornin, atmosférické ukládání z hutě a záplavy vodou, která byla kontaminovaná odpady obsahující rizikové kovy. Aluvium řeky Litavky je v České republice výjimečnou oblastí. Bylo zde provedeno mnoho studií, které odhalily chování rizikových prvků za různých podmínek a s tím spojená rizika pro člověka a životní prostředí. Sanace znečištěných půd představuje nezbytný a vhodný způsob snižování rizika pro životní prostředí. Každému rozhodnutí o sanaci či jinému nakládání se znečišťujícími lokalitami by měla předcházet důkladná analýza úrovně znečištění, jeho zdrojů, druhu a forem znečišťujících látek. Když probíhá analýza, řeší se zejména tyto klíčové body – údaj o znečištění, tj. vymezení znečištěné oblasti, zdroje znečištění a vhodné vyhodnocení rizik. Mělo by být zohledněno chování prvků, mobilita, biologická dostupnost, toxické účinky na rostliny a jiné organismy a další potenciální rizika (Borůvka a Vácha 2006).

V této lokalitě byl rovněž hodnocen vliv aplikace různých pevných anorganických (syntetický zeolit, dolomitický vápenec, jílovité břidlice) a organických (bahno, rašelina, hnůj) materiálů na chování rizikových prvků (speciace), množství a kvalitu plodin na dané lokalitě. Chování rizikových prvků (kadmium, olovo, zinek) bylo vyhodnoceno pomocí sekvenční analýzy, která umožňuje zhodnotit podíl mobilní, potenciálně mobilní a zbytkové frakce včetně vazby k specifickým oxidům v půdě. Pro kadmium byla nejdůležitější potencionálně mobilní frakce, následovaná mobilní frakcí a frakcí vázanou na oxidy manganu. Bahno a dolomitický vápenec byly neúčinnější ve snižování vodorozpustné a vyměnitelné frakce kadmia v půdě. Naopak syntetický zeolit a jílovité břidlice byly méně účinné. Nejméně vhodná byla aplikace rašeliny, která vlivem její kyselosti, vyvolala zvýšený podíl pohyblivé frakce kadmia. V případě olova byla nejvýznamnější frakce vázaná na organickou hmotu a oxidy manganu. Obecně však byly účinky přidaných materiálů na speciaci olova nízké. V případě zinku byla nejdůležitější zbytková frakce. Podobně jako v případě kadmia byly bahno a dolomitický vápenec neúčinnější při snižování vodorozpustné a vyměnitelné (tzn. mobilní a potencionálně mobilní) frakce zinku. Vliv přidaných materiálů na speciaci rizikových prvků byl do značné míry způsoben změnami pH půdy, zejména v případě zinku a kadmia. Půdní pH půdy ovlivnilo i přenos prvků do rostlin na dané lokalitě. Přenos rizikových prvků byl ovšem silně ovlivněn i typem dané plodiny. Obsahy

kadmia, zinku a nižšího množství olova byly významně redukovány ve výhoncích hořčice po aplikaci hnoje, dolomitického vápence, syntetického zeolitu a jílovité břidlice. Naopak aplikace kyselé rašeliny zvýšila přenos kadmia, zinku a olova. Obecně lze říci, že aplikace různých organických a anorganických materiálů pozitivně ovlivňuje (snižuje) mobilitu kovů v kontaminovaných půdách, avšak je nezbytné volit vhodné materiály, které např. nesnižují hodnotu půdního pH, a tím by naopak mohly mobilitu kovů zvýšit (Borůvka a Vácha 2006).

3.4 Chemická stabilizace kovů a metaloidů

3.4.1 Imobilizace a mobilizace kovů a metaloidů

Nevhodné postupy ukládání odpadu vedly ke vzniku půd kontaminovaných širokým spektrem kovů a metaloidů jako je arsen, měď, olovo, selen, chrom, kadmium a zinek. Vstup kovů (popř. metaloidů) z půdy do potravních řetězců závisí na jejich množství, zdroji na vlastnostech půdy, na rychlosti a množství příjmu rostlinami a na míře absorpce zvířaty. Zdravotnické organizace se v mnoha částech světa čím dál více znepokojují dopady rizikových kovů a metaloidů na lidské zdraví a životní prostředí. Historicky se toxicita rizikových kovů a metaloidů dostala do podvědomí především v důsledku řady otrav např. stovky tragických případů otravy byly pozorovány v pozdních padesátých letech minulého století v zátocě Minamata v Japonsku, kdy došlo k požití ryb, které obsahovaly metyl rtuťové sloučeniny, pravděpodobně vzniklé na základě biometylace solí rtuti vodními organismy. Ale i v posledním desetiletí byly v řadě zemí hlášeny vysoké koncentrace řady rizikových kovů a metaloidů (Knopf a kol. 2010) Například nepříznivé dopady arsenu na lidské zdraví byly zaznamenány v Bangladéši, Indii a Číně (Bhattacharya a kol. 2012). Stejně tak akumulace kadmia na pastvinách na Novém Zélandu a Austrálii způsobila, že zvířata pasoucí se na daných lokalitách byla nevhodná pro lidskou spotřebu a ovlivnila vstup těchto masných výrobků na zámořských trzích (Loganathan a kol. 2008). Podobně existují obavy z vyššího obsahu rizikových prvků na místech urbanistického rozvoje zahrádkářských míst, kde půdy obsahují toxické koncentrace rizikových kovů a metaloidů (převážně arsenu, mědi a olova). Tyto prvky se v těchto půdách akumulovaly nadbytečným používáním fungicidů a herbicidů, které tyto kovy a metaloidy obsahovaly (Pietrzak a Uren 2011). Na rozdíl od organických kontaminantů nepodléhají kovy a metaloidy mikrobiální nebo chemické degradaci a celkové koncentrace těchto rizikových prvků přetrvávají v půdách dlouho po jejich vstupu (Adriano a kol. 2004). Z tohoto důvodu, a také vlivem většího

povědomí veřejnosti o důsledcích kontaminovaných půd na zdraví lidí a zvířat, vzrůstá mezi vědeckou komunitou zájem o rozvoj nových technologií pro sanaci kontaminovaných lokalit. To je velmi prospěšné, neboť tradiční metody sanace kontaminovaných půd zahrnují nejčastěji odstranění půdy z dané lokality a její nahrazování čistou půdou, což je často velmi nákladný až neuskutečnitelný proces. Pro difúzní (rozptýlenou) distribuci kovů a metaloidů možnosti sanace zpravidla zahrnují metody vedoucí ke zlepšení kvality půd, aby se minimalizovala biodostupnost kovů a metaloidů. Biologická dostupnost kovů a metaloidů může být minimalizována chemickou nebo biologickou imobilizací za použití řady anorganických sloučenin (vápenné a fosfátové sloučeniny) a organických sloučenin jako například biosolidy (Park a kol. 2011) Pokud je kontaminace kovy a metaloidy více lokalizovaná, např. v městském prostředí, jsou využívány procesy mobilizace, které zahrnují fytoextrakční postupy (odstraňování kovů a metaloidů pomocí rostlin) a chemické praní půd. Kovy a metaloidy odstraněné procesem fytoextrakce mohou být následně využity, což vede nejen k bezpečnému odstranění kontaminace z dané lokality, ale i ke zvýšenému výzkumnému a obchodnímu zájmu. Fytoextrakce i fytostabilizace jsou procesy, které spadají do fyto-remediačních technik používaných jako možných metod sanace kontaminovaných půd (Bolan a kol. 2014)

3.4.2 Zdroje kovů a metaloidů

Půda je hlavním uložištěm chemických kontaminantů v suchozemských ekosystémech. Obdobně to lze pozorovat i ve vodních sedimentech, které také slouží jako konečný příjemce pro tyto chemické látky. Rizikové kovy a metaloidy se do půdního prostředí dostávají pedogenními i antropogenními procesy. Většina těchto kovů se vyskytuje přirozeně v mateřských horninách, ale především ve formě, která není snadno biologicky dostupná. Na rozdíl od pedogenních vstupů, kovy, které se dostávají do prostředí prostřednictvím antropogenních aktivit, mají obvykle vysokou biologickou dostupnost (Lamb a kol. 2009; Naidu a kol. 2008; Naidu a kol. 1996). Antropogenní aktivity, které jsou primárně spojeny s průmyslovými procesy, výrobou, likvidací domácích a průmyslových odpadních materiálů a aplikací hnojiv s obsahem fosforu, jsou hlavním zdrojem obohacování půd kovy a metaloidy včetně jejich rizikových a toxických forem (Adriano a kol 2001; Bolan a kol. 2003a; Gray a kol. 2003).

3.4.3 Dynamika kovů a metaloidů v půdách

Ionty kovů a metaloidů mohou být zadrženy v půdě srážecími, sorpčními a komplexačními reakcemi. Následně mohou být z půdy odstraněny

prostřednictvím příjmu rostlinami, vyplavováním a loužením. Ačkoli většina kovů a metaloidů nepodléhá vzniku těkavých sloučenin, některé mají tendenci tvořit plynné sloučeniny jako například arsen, rtuť a selen (Mahimairaja a kol. 2005; Bolan a kol. 2013). Osud kovu v půdním prostředí závisí na vlastnostech půdy a na faktorech životního prostředí (hodnota pH, redoxní potenciál aj.) (Bolan a kol. 2014).

3.4.4 Sorpční a desorpční proces

Zadržování rozpuštěných nabitých iontů kovů a metaloidů nabitými povrchy půdních složek se dělí na specifické (chemické) a nespecifické (fyzikální) způsoby zachytu (adsorpce) (Bolan a kol. 1999; Sparks a kol. 2003). Všeobecně platí, že nespecifická adsorpce je proces, při kterém náboj iontů vyvažuje náboj na částicích půdy a dochází k jeho přitahování vlivem elektrostatických sil, zatímco specifická adsorpce zahrnuje tvorbu chemické vazby mezi ionty v roztoku a ionty na povrchu půdy (Li a kol. 2006; Sposito 2013). Vlastnosti půdy a složení půdního roztoku určují dynamickou rovnováhu mezi kovy a metaloidy v roztoku a pevnou fází půdy. Koncentrace kovů a metaloidů v půdním roztoku je ovlivněna povahou organických i anorganických iontových ligandů a pH půdy, což má vliv na procesy sorpce kovů a metaloidů (Bolan a kol. 2003b). Bylo pozorováno, že specifická adsorpce aniontových ligandů zvyšuje negativní náboj na půdních částicích, čímž se zvyšuje adsorpce kovů, které se vyskytují ve formě kationtů (např. kadmium, zinek, olovo aj.) (Naidu a kol. 2008).

3.4.5 Srážení a rozpouštění

Srážení je převládajícím procesem zachytu kovů (které se na rozdíl od metaloidů vyskytují se ve formě kationtů) v půdách s vysokým pH a za přítomnosti aniontů, jako jsou sírany (SO_4^{2-}), uhličitany (CO_3^{2-}), hydroxidy (OH^-) a hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-}). Dochází k němu také, když je v daném prostředí koncentrace rizikových kovů vysoká (Hong a kol. 2007; Ok 2010). Srážení fosfátů/uhličitanů kovů je považováno za jeden z mechanismů pro imobilizaci rizikových kovů, jako jsou měď a olovo, zejména v substrátech obsahujících vysokou koncentraci těchto kovů. Společné srážení kovů (koprecipitace; společné vylučování málo rozpustných látek z roztoku), probíhající zejména v přítomnosti oxyhydroxidů železa, často vede k významným změnám povrchových chemických vlastností substrátu (Lu a kol. 2011). Příkladem může být koprecipitace kationtu olova s oxyhydroxidy železa, které probíhá již při pH 4, a je účinnější než samotný proces adsorpce z vodných roztoků při stejných dávkách sorbátu/sorbentu a hodnotách pH (Violante a kol. 2007).

3.4.6 Oxidace a redukce

Mobilita a speciace kovů a metaloidy (např. arsenu, chromu, selenu a rtuti) je také často ovlivněna díky mikrobiálním oxidačním/redukčním reakcím. Kovy (např. měď a rtuť) jsou méně rozpustné ve svém vyšším oxidačním stavu, zatímco rozpustnost a mobilita metaloidů (např. u arsenu) závisí jak na oxidačním stavu, tak i na iontové formě (Ross 1994). Redoxní reakce jsou seskupeny do dvou kategorií – anabolické (asimilační; syntéza složitějších látek z látek jednoduchých) a katabolické (disimilační; syntéza jednoduchých látek z látek složitějších) (Brock 1991). Při asimilačních reakcích se substráty kovů nebo metaloidů (např. selenu) podílejí na metabolických funkcích organismu, kdy se chovají jako akceptory elektronů. Například arsen vyskytující se v půdách a sedimentech může být oxidován na pětimocný vlivem přítomných bakterií. Vzhledem k tomu, že je pětimocný arsen silně zadržován anorganickými složkami půdy, mikrobiální oxidace napomáhá k jeho imobilizaci (Zhang 2003).

3.4.7 Metylace a demetylace

Metylace je biologický mechanismus pro odstranění toxických kovů a metaloidů (např. rtuti) jejich přeměnou na methyl deriváty, které se následně odstraňují odpařováním (Frankenberger a kol. 1995). Metylované deriváty (např. arsenu, selenu a rtuti) mohou pocházet z chemických a biologických mechanismů, a to často vede ke změně volatility (tendence látky se odpařovat), rozpustnosti, mobility a toxicity. I když metylace kovů a metaloidů vzniká chemickými (abiotickými) i biologickými procesy, biologická metylace se považuje za dominantní proces v půdě i ve vodném prostředí. Biometylace může vést ke snížení toxicity kovů a metaloidů, protože metylované deriváty mohou být snadno uvolňovány z buněk a jsou často těkavé, tudíž méně toxické, např. organoarsenitany. Thayer a Brinckman (1982) seskupili metylaci do dvou kategorií: transmetylace a štěpná metylace. Transmetylace je přenos intaktní metylové skupiny z jedné sloučeniny (metyl donor) na jinou (metyl akceptor). Štěpná metylace je štěpení sloučeniny (metylového zdroje), která nemusí nutně obsahovat metylovou skupinu (např. kyselina mravenčí). Následně je tato molekula zachycena jinou sloučeninou, která je redukována na metylovou skupinu (Bolan a kol. 2014). Mikroorganismy v půdách a sedimentech působí jako biologicky aktivní metylátory (Frankenberger a kol. 2001). Organická hmota poskytuje zdroj metylových donorů jak pro biometylaci, tak pro abiotickou metylaci v půdách a sedimentech. Metylace rtuti je řízena nízkomolekulárními frakcemi fulvové kyseliny v půdách (Ravichandran 2004). Obecně probíhá metylace rtuti jak v aerobních, tak v anaerobních podmínkách (Rodriguez a kol. 2004).

Biometylace je rovněž účinná při tvorbě těkavých sloučenin arsenu, které se mohou následně snadno dostat do atmosféry (Lehr a kol. 2003; Yin a kol. 2011).

3.4.8 Sorpce

Sorpce je proces, kdy dochází ke zvýšení koncentrace látky na fázovém rozhraní ve srovnání s okolním prostředím (důsledek nevyvážených sil na povrchu sorbentu). Sorbent je sorbující látka a sorbát je látka sorbovaná. Sorpce se dále dělí na adsorpci a absorpci. Adsorpce je akumulace hmoty na rozhraní pevné a kapalně fáze. Adsorbát je dvojrozměrné uspořádání molekul na povrchu a adsorbent je pevný povrch, na němž probíhá akumulace. Půda jako sorbent se dělí na část anorganickou a část organickou. Kationtová výměnná kapacita je množství kationtů, které je půda schopna poutat při $\text{pH} = 7$ nebo jiném vhodném pH . V kationtové výměnné kapacitě se promítnou dvě složky náboje. Je to složka permanentní a variabilní. Proto musí být kationtová výměnná kapacita definována pro určité pH . Kationtová výměnná kapacita pro $\text{pH} 7 - 7,5$ se nazývá potencionální a kationtová výměnná kapacita pro nižší pH se nazývá efektivní. Záporný náboj roste a kladný klesá se zvyšujícím se pH (Kozák 2004).

3.4.9 Hlavní mechanismy sorpce v půdním prostředí

Vzhledem k tomu, že retenční mechanismus kovových (metalooidových) iontů je na půdních površích často neznámý, tak je upřednostňován termín sorpce (Sparks a kol. 1999), který obecně zahrnuje záchyt iontu z vodné na pevnou fázi, a skládá se ze tří důležitých procesů: adsorpce, povrchové srážení a fixace (Apak 2002). Obecně může být sorpce mechanická, fyzikální, fyzikálně chemická, chemická a biologická. Mechanická sorpce se týká hrubě disperzních částic, agregátů okolních částic nebo sraženin. Póry se dělí na transportní (větší) a adsorpční (menší, zakřivené). Fyzikální sorpce je založena na povrchových jevech na fázovém rozhraní. Může být kladná i záporná a účastní se jí především molekuly. Fyzikálně chemická (výměnná) je založena na výměně povrch-roztok. Je to dynamický jev, jelikož rovnováhy jsou neustále narušovány, a pro rostliny i půdu má největší význam. Chemická adsorpce vede ke tvorbě málo rozpustných či nerozpustných sloučenin. Dochází i ke vznikům precipitátů, které jsou zadržovány mechanicky a sorpce je pak řízena produktem rozpustnosti (součinem rozpustnosti). Biologická sorpce spočívá v přijímání prvků vyššími rostlinami a edafonem a jejich následným zakomponováním do organických sloučenin. Po odumření těchto organismů se pak prvky zase vrací zpět do koloběhu v půdě (Kozák 2004, Šarapatka 2014).

3.4.10 Zákonitosti výměny kationtů

V zákonitosti výměny kationtů záleží na postavení v lyotropní řadě (posloupnost iontů podle jejich vysolovací účinnosti vzhledem k lyofilním koloidním roztokům), na mocenství, velikosti iontu, koncentraci, aktivitě, charakteru sorbentu a pořadí retence. Kationtová výměna v půdním prostředí má praktický význam pro hnojení, závlahy, zasolování, odsolování a transportní procesy. Výměna je řízena zákonem o působení hmoty. Se stoupající koncentrací roztoku klesá aktivita iontů v něm obsažených. Aktivita se rovná efektivní koncentraci.

$$A = F \cdot C$$

Konstanta A vyjadřuje aktivitu, F aktivitní koeficient a C koncentraci.

V teorii „Donnanovy membránové rovnováhy“ se hovoří o tom, že v půdě dochází k nerovnoměrnému rozdělení iontů mezi pevnou a kapalnou fází, což způsobuje nerovnoměrné rozdělení elektrostatických sil mezi nabíjecí iontovou vrstvou povrchu, koloidních částic a kompenzujícími ionty (Kozák 2004).

3.4.11 Mechanismus adsorpce kovů v půdním prostředí

Adsorpce iontů kovů na půdních složkách

Půda je klíčovým prvkem všech ekosystémů. Poskytuje prostředí s živinami pro život rostlin a má podstatný význam pro degradaci a přenos biomasy. Půda je velmi složité heterogenní médium, které se skládá z pevných půdních nečistot obsahující minerály, organické látky, tekuté fáze (půdní voda a půdní vzduch). Tyto složky pak následně interagují s ionty vstupujícími do půdního systému (Alloway 1995). Schopnost půdy adsorbovat kovové ionty z vodného roztoku má velký význam a důsledky dopadají jak na úrodnost půdy, tak i na sanaci znečištěných půd a ukládání odpadu. Ionty rizikových kovů jsou nejvíce toxické anorganické znečišťující látky, které se v půdách vyskytují (Siegel 2002). Právě adsorpce je hlavní proces zodpovědný za jejich akumulaci. Z tohoto důvodu je studium adsorpčních procesů nejdůležitější pro pochopení toho, jak se rizikové kovy přenášejí z kapalně fáze, kde se nacházejí v mobilní formě, na povrch pevné fáze, kde dochází k jejich záchytu. Nejčastěji dochází k adsorpci rizikových kovů v půdách na anorganické koloidy, jako jsou například jíly (Bradl 2002), oxidy a hydroxidy kovů (Apak 2002), kovové karbonáty a fosfáty. Dále hraje významnou roli i organická koloidní hmota a živé organismy (řasy a bakterie), které rovněž poskytují rozhraní pro adsorpci rizikových

kovů (Fein a kol. 1999) Adsorpce reguluje obsah těchto rizikových prvků, což je také ovlivněno organickými a anorganickými ligandy. Ty mohou být biologického původu (huminové kyseliny) a antropogenního původu (NTE, EDTA), které se často vyskytují v kontaminovaných půdách a odpadních vodách. Nejpodstatnějšími parametry, které ovlivňují adsorpci rizikových kovů a jejich rozložení mezi půdu a vodu jsou následující: typ půdy, speciace kovů, koncentrace kovů, hmotnostní poměr roztoku ku pevné fázi, půdní pH a doba kontaktu (Martinez a kol. 2000). Všeobecně platí, že při vyšší hodnotě pH půdy dochází k větší retenci kovu, a tím jejich nižší rozpustnosti (Bradl 2014; Termminghoff a kol. 1995; Termminghoff a kol. 1994).

Jedním z nejdůležitějších procesů zachytu kovů v půdním prostředí je adsorpce. Existují dva odlišné přístupy k modelování adsorpce kovů na pevné materiály včetně půdních složek. Jedná se o přístup empirický a semiempirický/mechanistický. Přístup empirického modelu vyplývá z empirického popisu experimentálních adsorpčních dat, zatímco semiempirický/mechanistický modelový přístup se snaží poskytnout pochopení a popis základního mechanismu (Papini 2000). Vhodný empirický model se volí na základě pozorovaných adsorpčních dat. Aby bylo dosaženo dostatečně přesného proložení experimentálních dat pomocí empirického modelu, je matematická forma zvolena tak, aby byla co nejjednodušší a počet upravených parametrů byl co nejmenší, např. je limitován počet proměnných veličin. Nicméně empirické modely mohou být velmi užitečné, pokud se zaměříme pouze na základní popis experimentálních dat (Toth a kol. 2002).

V semiempirickém/mechanistickém modelu je matematická forma zvolena tak, že se vytvoří rovnovážné reakce řízené hmotnostními bilancemi jednotlivých složek a efekty povrchového náboje. Protože počet nastavitelných parametrů je vyšší, matematická forma mechanistických modelů je komplikovanější než matematická forma empirických modelů. Vzhledem k odlišným složkám, které jsou vzaty v úvahu, je zapotřebí většího počtu experimentálních proměnných, což zpravidla dělá mechanistické modely přesnější (a komplexnější) než empirické modely. Ovšem rozdíl mezi empirickými a mechanistickými modely není mnohdy přesně zřetelný, např. jednoduché mechanistické modely mohou umožnit získání informace o mechanismech (např. kompetici mezi jednotlivými adsorpčními centry nebo heterogenitu povrchu pevné fáze). Jedním z nejpodstatnějších rozdílů mezi těmito dvěma modely je to, že mechanické modely zahrnují elektrostatické podmínky, zatímco empirické modely nikoliv (Toth a kol. 2002).

Empirické modely

Empirické modely jsou většinou založeny na jednoduchém matematickém vztahu mezi koncentrací kovu v kapalně fázi a pevnou fází v rovnováze při konstantní teplotě. Rovnováha může být definována rovností chemických potenciálů obou fází (Toth a kol. 2002). Tyto vztahy se nazývají izotermy. Nejčastěji používanou izotermou je Langmuirova izoterma, která původně vychází z adsorpce plynů na rovinných površích jako je například sklo, slída a platina (Langmuir 1918). Aplikuje se na adsorpci iontů kovů v půdě na půdní složky ve formě:

$$q_i = b \left(\frac{Kc_i}{1+Kc_i} \right)$$

Kde q_i udává množství adsorbátu i ve vztahu k rovnovážné koncentraci adsorbátu v roztoku c_i s parametry K a b . Stoupavost izotermy je určena konstantou K , která slouží jako prostředek k posouzení afinity adsorbátu k povrchu. Hodnota b je horní hranice pro q_i a představuje maximální adsorpci na povrchu adsorbátu i určenou počtem reaktivních adsorpčních míst na jeho povrchu. Parametry b a K lze vypočítat z údajů o adsorpci konverzí do lineární formy (Bradl 2004).

Semiempirické/mechanistické modely

Samotné izotermy jsou vhodné spíše pro všeobecné účely popisu adsorpce, protože nezohledňují elektrostatické interakce mezi ionty v roztoku a nabitým pevným povrchem, jako tomu je u většiny povrchů, které se vyskytují v půdním prostředí (např. jílovité minerály, kovy, hydroxidy a další). Semiempirické/mechanistické modely jsou takové modely, které popisují adsorpci jako reakci mezi ionty v roztoku a nabitým povrchem, kdy dochází buď k iontové výměně (elektrostatické interakce) nebo povrchové komplexaci (chemické interakce). Mezi nejjednodušší semiempirický/mechanistický model patří model konstantní kapacity (CCM) (Bradl 2004). Tento model byl vyvinut v druhé polovině dvacátého století a považuje rozhraní mezi kapalnou a pevnou fází jako dvojitou vrstvu skládající se ze dvou rovnoběžných rovin. Povrchový náboj (O_0) je spojen s jednou rovinou a protináboj (O_1) je spojen s druhou rovinou. Model je založen na následujících předpokladech:

1) Všechny povrchové komplexy jsou komplexy vnitřní sféry vytvořené specifickou (chemickou) adsorpcí.

2) Konstantní iontová síla určuje aktivitní koeficient vzniklých fází ve vodném roztoku, což je zohledněno v rovnovážných konstantách, a žádné povrchové komplexy se nevytvářejí s ionty pozadového elektrolytu.

3) Povrchové komplexy se vyskytují v prostředí bez náboje ve standardním stavu.

4) Povrchový náboj klesá lineárně se vzdáleností od povrchu a je úměrný povrchovému potenciálu ψ přes konstantní kapacitou G:

$$O_0 = G \cdot \psi$$

Kde povrchový náboj O_0 je vypočítaný jako suma všech specificky adsorbovaných iontů, zatímco nespecificky adsorbované ionty nejsou brány v potaz. Model konstantní kapacity patří mezi nejjednodušší modely a umožňuje zhodnotit pouze chemickou adsorpci. Komplikovanějšími modely jsou pak modely difuzní dvojvrstvy a modely trojvrstvy, které již jsou schopny jednotlivé mechanismy odlišit (Bradl 2004).

3.4.12 Parametry ovlivňující adsorpci

Adsorpce iontů kovů na půdní složky je ovlivňována řadou parametrů, z nichž nejdůležitější jsou: speciace a koncentrace kovu, hodnota pH, doba kontaktu a poměr pevné ku kapalné fázi (Zachara a kol. 1995, Martinez a kol. 2000; Termminghoff 1997; Kent a kol. 2000). Nejdůležitějším parametrem, který ovlivňuje chemii kovu a půdní povrch, je pH půdy, kdy adsorpce kovů je nízká při nižších hodnotách pH (Termminghoff a kol. 1995; Termminghoff a kol. 1994; Barrow a kol. 1992; Cox a kol. 1996). Obecně adsorpce vzrůstá při středním pH z téměř nulové hodnoty na skoro kompletní adsorpci v poměrně malém rozsahu pH. Tato závislost adsorbovaného množství na pH se označuje jako adsorpční hrana. Při vysokých hodnotách pH jsou ionty kovů zcela odstraněny. Obecně platná pravidla selektivity kovu nemohou být stanovena, protože adsorpce závisí na řadě faktorů, jako je chemická povaha reaktivních povrchových skupin, míra adsorpce (poměr adsorbátu/adsorbentu), hodnota pH a iontová síla roztoku, při kterých je adsorpce provedena/měřena, což dále určuje intenzitu konkurence mezi jinými kationty kovů o vazebná místa a přítomnost rozpustných ligandů, které umožňují vytvoření komplexů s ionty kovu (Cowan a kol. 1991).

3.5 Půdní komponenty

3.5.1 Jílovité látky

Kaolinit

Chemický vzorec kaolinitu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Jeho název je odvozen z čínského slova „Kaulig“, což je kopec nedaleko Jauchau Fu v Číně. Struktura kaolinitu je jednovrstevnatá. Tvoří hexagonální destičky či šupinky, které jsou neelastické a ohebné. Když kaolinit navlhne, tak bývá plastický. Může být bílý, hnědavý, žlutý, červenavý nebo modrý. Vzniká zvětráváním živců. Může vytvářet samostatná zvětralinová kaolinitová ložiska. Kaolinitické jíly se nejčastěji využívají jako žáruvzdorné materiály. Je běžným produktem větrání živců v píseckých pegmatitech (hrubozrnná magmatická hornina) v Meclově, Dolních Borech, Dobré Vodě u Velkého Meziříčí aj. Významná světová ložiska kaolinitu jsou v St. Austellu (Cornwall) a v Dartmoor Forest. Jako výsledek rozkladu živců je výraznou složkou permokarbonských (mladší prvohory) sedimentů a kaolinitických pískovců triasu (geologická perioda druhohorního období). Při karbonském (geologické období období prvohor) zvětrávání vulkanických tufů (druh horniny ze sopečného popelu) vytváří kaolinitické jílovce, které se těží jako nejkvalitnější žáruvzdorná surovina v Pocínově u Nového Strašecí. Nejvýznamnější rozsáhlá ložiska kaolinu jsou tam, kde byly po dlouhou dobu horniny bohaté na živce (žuly, arkozy a migmatity) vystaveny silnému zvětrávání. V České republice jsou ložiska významná pro svou kvalitu, hlavně kaolinová ložiska na Karlovarsku (Sedlec, Podlesí, Otovice), jež vznikla zvětráváním krušnohorských žul tzv. mladšího komplexu. Další méně významná kaolinová ložiska vznikla zvětráváním žul u Nové Role u Vidnavy, Znojma a svrateckých rul od Veverské Bítýšky a Podbořan (Bernard 1992).

Albit

Chemický vzorec albitu je $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Za vyšších teplot tvoří izomorfní (izomorfie = vzájemné zastupování atomů, iontů a skupin v krystalových mřížkách minerálů, což způsobí změny jejich chování, vlastností a vystupování) se sanidinem (jedenklonný minerál ze skupiny tektosilikátů) a při nižších teplotách se albit omezeně mísí s K-živcem (draselným živcem). Obvykle tvoří krystalové tvary. Lupenitý modravý albit je často označován jako cleavelandit. Většinou je zrnitý, ale může být i jemnozrnitý „cukrovitý“. Je bílý až bezbarvý, někde namodralý, lesk má skelný nebo perleťový. Albit je nejkyselější člen plagioklasové (nerosty z oddělení tektosilikátů,

což jsou skeletové křemičitany) řady a je typickým nerostem kyselých magmatických hornin. Příkladem žul s albitem je v České republice sodná žula od Semil s 60 % albitu. Albit je jediný živec, který se může nacházet vedle feldspatoidů (skupina tektosilikátových minerálů, ale mají jinou strukturu a nižší obsah oxidu křemičitého) v alkalických, hlavně nefelinických syenitech (vyvřelá hornina, která má zvýšený obsah foidů) (Bernard 1992).

Křemen

Chemický vzorec křemene SiO_2 . Plochy prvořadého hranolu mají mnohokrát na svém povrchu horizontální souběžné rýhování a podle toho jde správně orientovat krystalograficky i úlomky krystalu. Klencové plochy jsou lesklejší u kladného klence a matnější u záporného klence. Spodová plocha se na krystalickém křemeni objevuje velmi vzácně a naznačuje nízkým teplotám vzniku. Kromě krystalu může být křemen zrnitý, kusový, vláknitý až celistvý. Křemen tvoří pseudomorfózu (tzn. podoba po jiném minerálu) například po pyritu, kalcitu, hematitu, barytu aj. Sám je často pseudomorfován (přeměna minerálů, nahrazení jednoho minerálu jiným) stejnými nebo odlišnými nerosty. Barva a průhlednost křemene je kolísavá. Některé odrůdy jsou průhledné, průsvitné nebo zcela neprůhledné. Ve výbrusech je křemen skoro pokaždé průhledný. Lesk křemene je skelný na dokonalých krystalových plochách a u akátu voskový. Křemeni chybí štěpnost. Vzniká nevelkou tepelnou roztažností a skvělou propustností pro ultrafialové paprsky. Na dotek ruky se zdá křemen studenější než sklo, protože sklo je horší vodič tepla než křemen. Bod tání je 1 712 °C. Pro tvrdost a odolnost vůči všem činidlům se dostává křemen ve velkém množství do náplavů (písky a šterky). Odrůdy křemene jsou: křišťál (čirý), bezbarvé jsou „marmarošské diamanty“, růženín (růžový), ametyst (fialový), růženín (růžový), citrín (žlutý), záhněda a morion (hnědý až skoro černý), mléčný křemen (bílý), železitý křemen (masově červený nebo jen žlutohnědý od sloučenin Fe). Křemen je jedním z hlavních nerostů četných magmatických a metamorfních hornin a některých sedimentů. Bývá alotriomorfní (nemá vlastní krystalové tvary, tvar je vnucený okolními staršími minerály) jako zpožděná složka těchto hornin. V České republice jsou nejkrásnější exempláře celistvých růženínů z blokových jader v Písku a Údraži a zejména velké kusy v Dolních Borech. Téměř čiré záhnědy jsou hlavně v Dolních Borech (Bernard 1992).

3.5.2 Organické látky

Huminové látky

Huminové látky jsou organické látky neextrahovatelné zředěnými louhy, které mají pevnou vazbu s minerálním podílem. Jedná se o směsi látek, které mají různý charakter. Význam mají při tmelení minerálních částí, pro tvorbu organominerálního sorpčního komplexu a také ovlivňují chemismus půdy. Vznik huminových látek není známý, ale existuje několik teorií o jejich vzniku. Jde například o degradační a syntetickou teorii. Degradační teorie charakterizuje vznik huminových látek mikrobiálním rozkladem odumřelého rostlinného materiálu, kdy z obtížně rozložitelných látek jako je lignin, melanin nebo kutin vznikají vysokomolekulární huminy, které jsou následně transformovány pomocí oxidace přes huminové kyseliny na fulvokyseliny. Pokud pokračuje degradační proces, jsou postupně pomalu rozloženy huminové látky na oxid uhličitý a vodu. Syntetická teorie tvrdí, že jsou nejdříve degradovány rostlinné tkáně na malé molekuly (fenoly, karboxylové sloučeniny atd.) a z nich se potom syntézou vytváří huminové látky. Nejdříve vznikají fulvokyseliny, následně huminové kyseliny a poté huminy. Tyto látky mají aromatický charakter, kdy jsou jádra vzájemně spojena alifatickými, obvykle cyklickými řetězci, a kvůli své povaze patří do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin a. Huminové látky jsou tvořeny především uhlíkem, kyslíkem, vodíkem, dusíkem a sírou. Rozdělují se podle fyzikálně-chemických a chemických vlastností na humusové kyseliny (fulvokyseliny, huminové kyseliny, hymatomelanové kyseliny), humusové uhlí a huminy. Strukturně si jsou podobné všechny skupiny, lišit se mohou obsahem funkčních skupin, kyselostí a rozpustností v některých rozpouštědlech. Humusové uhlí a huminy nejsou ve vodě rozpustné, a proto jsou z hydrochemického hlediska důležité pouze humusové kyseliny. Rozlišují se tři skupiny huminových látek, a to jsou fulvokyseliny, huminové kyseliny a huminy. V zásadách jsou huminové látky rozpustné, ale nerozpouští se v kyselinách. V zásadách i v kyselinách jsou rozpustné fulvokyseliny. Huminy se nerozpouští ani v kyselinách a ani v zásadách. Huminové kyseliny se z roztoku sráží při hodnotě pH 1, kdežto fulvokyseliny setrvávají v rozpuštěné formě. Vlastnosti huminových látek jako jsou rozpustnost ve vodě, nábojové poměry či schopnost vytvářet komplexy s kovovými ionty, schopnost agregace a disociace, úzce souvisejí s jejich složením. Huminové látky tvoří nejrůznější komplexy s vícemocnými kationty, což je ovlivněno jak přítomností karboxylových a fenolových skupin, tak aromaticitou molekuly (Pivokonský a kol. 2004).

3.5.3 (Oxo)hydroxidy železa

Goethit

Krystaly goethitu jsou obvykle drobné a jehličkovité, velmi zřídka tabulkovité a někdy rýhované podle vertikály. Goethit má rezavou až černohnědou barvu, polokovovou až polomatně lesklou. Má nestálý obsah H_2O . Prvky, jako například fosfor, vanad, mangan, křemík, baryum nebo vápník, jsou často sorbovány na povrch agregátů goethitu. Struktura goethitu je ortorombická (kosočtverečná) a tvrdost je 5 - 5,5. Vyskytuje se hydrotermálně (ochlazením horkých roztoků za vzniku nových minerálů) na rudních žilách a vzniká během zvětrávání sideritu (klencový minerál) a sulfidů železa (pyrit) nebo dehydratací limonitu (oxid železitý s proměnlivým obsahem vody). Odrůda sametka se hojně nachází v Příbramské oblasti Vrančice nebo Březové hory. Tmavohnědé paprscité agregáty (do 10 cm) pochází z Drkolnova u Vrančic u Příbrami a jehličkovité krystalky v barytových žilách z oblasti Tišnova a místy je lze nalézt i v dutinách podkrkonošských melafyrů (vyvřelá hornina čedičového složení, která pochází z karbonu nebo triasu). (Sejkora 2005)

Ferrihydrit

Ferrihydrit, přesněji „hydroxid železitý“, se značí jako $Fe_5O_7(OH) \cdot 4H_2O$. Má vhodnou morfologii a velký měrný povrch s mezoporozitou (póry o průměru 50-2 nm). Je velmi vhodný pro sorpci iontů kovů a metaloidů z odpadních nebo povrchových vod. Je jedním z nejvíce studovaných adsorbentů pro arsen. Jsou to přírodní žlutohnědé okry nebo tmavě hnědé hmoty, které byly vyloučené z chladných i horkých pramenů činností železitých bakterií Gallionella, Leptothrix a Tachothrix. Nejčastěji vzniká v neutrálním alkalickém prostředí. Syntetický ferrihydrit má amorfni charakter. Základní dva typy ferrihydritu jsou 2-liniový a 6-liniový. Cornell a Schwertmann (1996) ukázali, že by se ferrihydrit mohl produkovat při pokojové teplotě regulací rychlosti syntézy, jelikož pomalejší rychlosti směřují k více krystalickému (6-liniovému) materiálu. Janney a kol. (2000, 2001) zjistili, že 2-liniový a 6-liniový ferrihydrit mají výrazně odlišné krystalické struktury, tzn., nejedná se jen o různé stupně krystalinity (Bernard a kol. 2007; Janney a kol. 2001).

4. Praktická část

4.1 Metodika

4.1.1 Příprava roztoků

Před každým experimentem byly připraveny nové roztoky zinku o koncentracích 10^{-4} M, 10^{-5} M a 10^{-6} M připravené v požadovém elektrolytu 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M NaNO_3 . K přípravě roztoků byla využita demineralizovaná voda.

4.1.2 Příprava směsí půdních komponent

Množství jednotlivých půdních komponent vycházelo ze složení reálné půdy aluvia řeky Litavky. Obsah jednotlivých komponent byl stanoven v rámci projektů realizovaných v Laboratoři environmentální geochemie na České zemědělské univerzitě (Fakulta životního prostředí). Celkový stanovený poměr byl: křemen 86,2 %, albit 8 %, kaolinit 1,1 %, (oxo)hydroxidy železa 1 % a huminové látky 3,7 %. Celý experiment bakalářské práce byl proveden s využitím dvou typů směsí. Hmotnosti jednotlivých komponent byly vypočteny na základě celkového stanoveného poměru. Jednotlivé navážky byly vypočteny na celkovou hmotnost 150 g. Směs 1 se skládala z křemenu (135,7 g), albitu (12,6 g) a kaolinitu (1,7 g). Směs 2 se skládala z křemenu (134,3 g), albitu (12,5 g), kaolinitu (1,7 g) a směsi ferrihydritu a goethitu (1,5 g).

4.1.3 Sorpční hrany

Adsorpční hrany jsou určeny ke zkoumání vlivu pH na adsorpci kovů a jiných kontaminantů na pevné materiály. Pokud roste pH, záporně nabitě plochy začnou dominovat, adsorbuje se více kationtů a nastává desorpce aniontů. Tento proces se označuje jako adsorpční hrana (Šráček a Zeman 2004). Obecně je však lepší používat u kovů pojem sorpční hrany, jelikož není možné odlišit jednotlivé mechanismy (vliv precipitace kovů při vyšší hodnotě pH). Sorpční hrany byly naměřeny při různých koncentracích zinku, požadovaného elektrolytu a hodnot pH (od 3 do 10). Experiment probíhal po dobu tří dnů za atmosférických podmínek a při různých koncentracích roztoku zinku (10^{-4} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M) a požadovaného elektrolytu (10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M). Běžný postup probíhal tak, že se navážil dusičnan zinečnatý ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $c = 10^{-4}$ M) na analytických váhách. Následně se převedl pomocí trychtýře a stříčky s 0,1 M; 0,01 M; 0,001 M NaNO_3 do 0,5l odměrné baňky (zvlášť pro každý elektrolyt), následně byly odměrné baňky s pomocí daného elektrolytu dolity po rysku a zamíchány. Nižší koncentrace zinku ($c = 10^{-5}$ M a $c = 10^{-6}$ M) byly připraveny v požadovaném elektrolytu.

⁶ M) byly připraveny naředěním roztoku o vyšší koncentraci ($c = 10^{-4}$ M) a dolity příslušným elektrolytem. Připravené roztoky byly přelity do plastových nádob a byl přidán pevný materiál (směs 1 nebo směs 2) v poměru 20 g/l. Nádoby se uzavřely a míchaly se pomocí orbitální třepačky (250 rpm). Druhý den byl nejdříve odebrán pipetou vzorek 10 ml ze směsi bez úpravy pH. Poté bylo postupně upravováno pH směsi pomocí roztoků NaOH a HNO₃ (o koncentraci 1; 0,1; 0,01 M) k dosažení požadovaných hodnot pH. Odběr vzorků (10 ml) probíhal od hodnoty pH 10 do hodnoty pH 3 po hodnotě 0,5 pH. Vzorky byly umístěny do centrifugačních zkumavek o objemu 15 ml. Hodnoty pH byly měřeny pomocí pH metrů (pH7310, WTW, Germany) vybavených pH sondami (SenTix, WTW, Germany). Odebrané vzorky se vložily do programovatelného rotátoru (Multi RS-60), kde probíhalo míchání po dobu 24 hodin. Třetí den se změřilo pH u všech vzorků. Následně byly vzorky umístěny do centrifugy (UNIVERSAL 320 centrifuge, 10 minut, 4500 rpm), kde se usadila pevná fáze na dně zkumavek. Po vyjmutí byl vzorek po vzorku přefiltrován pomocí 0,45 μm celulózové membrány, aby byl zbaven pevné fáze pro následné analýzy. Tyto vzorky byly změřeny pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent Technologies 700 Series), kde byly zjištěny koncentrace prvků, které byly v roztocích. Množství sorbovaného zinku bylo vypočteno jako rozdíl koncentrací původního roztoku a roztoku po sorpci.

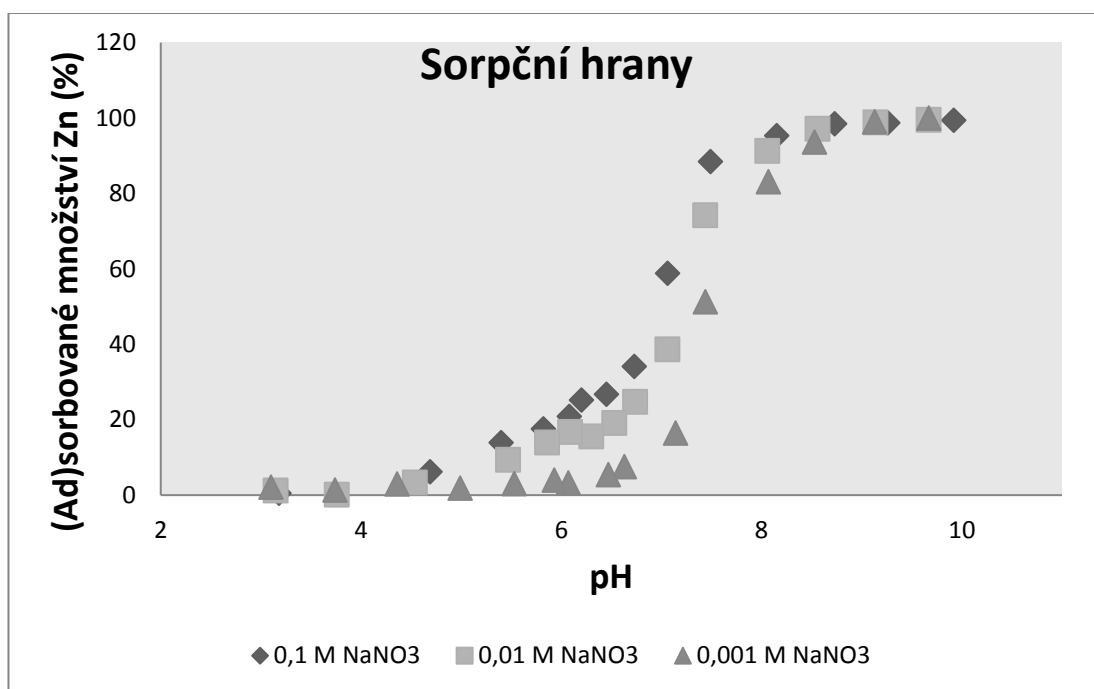
4.1.4 Precipitační hrany

Kromě adsorpčních hran byly rovněž sestrojeny precipitační hrany, které umožňují popis precipitace (srážení) čistého roztoku zinku bez půdních materiálů (tzn. bez směsi 1 a 2). Opět byl navážen dusičnan zinečnatý (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O; $c = 10^{-4}$ M) na analytických váhách (nižší koncentrace byly opět připraveny ředěním). Roztok byl rovněž přelit do 0,5 l plastových nádob. Samotný průběh experimentu byl totožný jako u adsorpčních hran. Výsledky z ICP-OES umožnily stanovit množství precipitovaného zinku jako rozdíl koncentrace zinku v roztoku před a po experimentu.

4.2 Výsledky

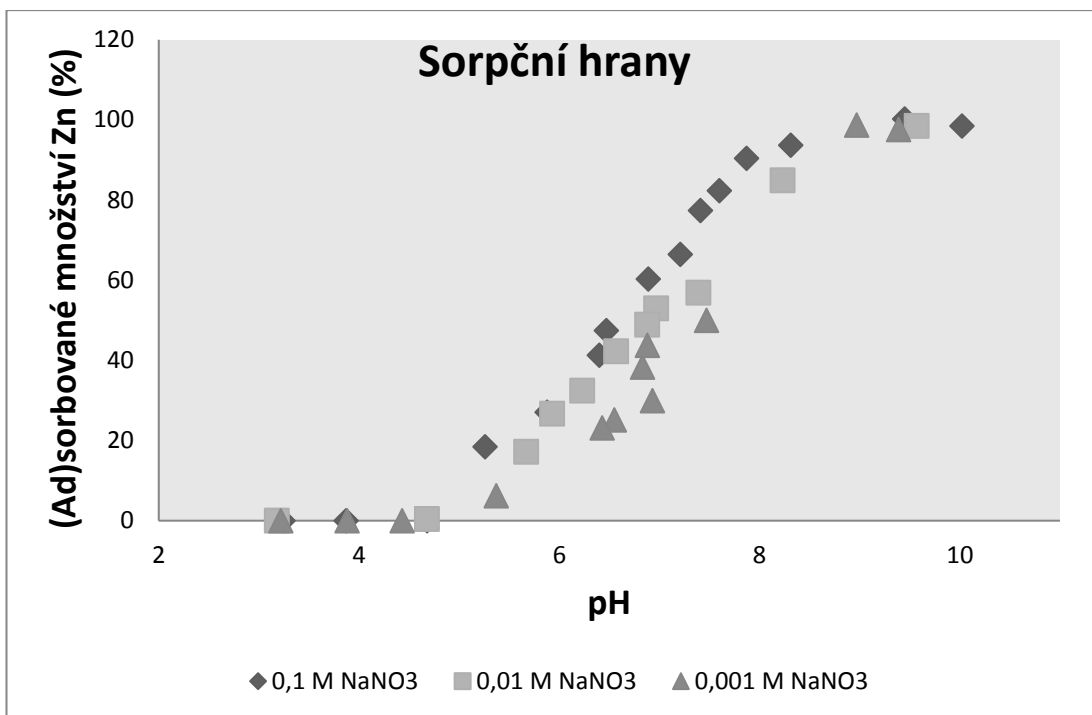
Na obr. č. 1-3 je znázorněno procentuální zastoupení sorbovaného množství zinku na půdní směs 1 (křemen, kaolinit a albit) při různých hodnotách pH a pozadového elektrolytu. Na obr. č. 1 jsou uvedeny sorpční hrany zinku (10^{-4} M) na směs 1. U nejsilnějšího elektrolytu (0,1 M NaNO₃) začala sorpce probíhat při pH 4,5

a pomalu se zvyšovala, sorpce 50 % dosáhla při pH 7 a při hodnotě pH 9,5 nabyla sorpce 100 %. V případě středně silného elektrolytu (0,01 M NaNO₃) se začal zinek sorbovat při pH 4,5 a postupně se hodnota zvyšovala. Změna nastala při pH 7, kdy se sorpce prudce zvýšila, a sorpce 100 % nastala při pH 9,5. Sorpce u těchto dvou elektrolytů probíhala podobně, zatímco v případě nejslabšího elektrolytu (0,001 M NaNO₃) byl průběh trochu jiný. Sorpce probíhala velmi pozvolna až do hodnoty pH 6,5, kdy se začala zvyšovat. Náhle prudce stoupala a dosáhla 50 % při pH 7,5. Dále následovalo pozvolné ustálení a 100 % sorpce byla docílena při pH 9.



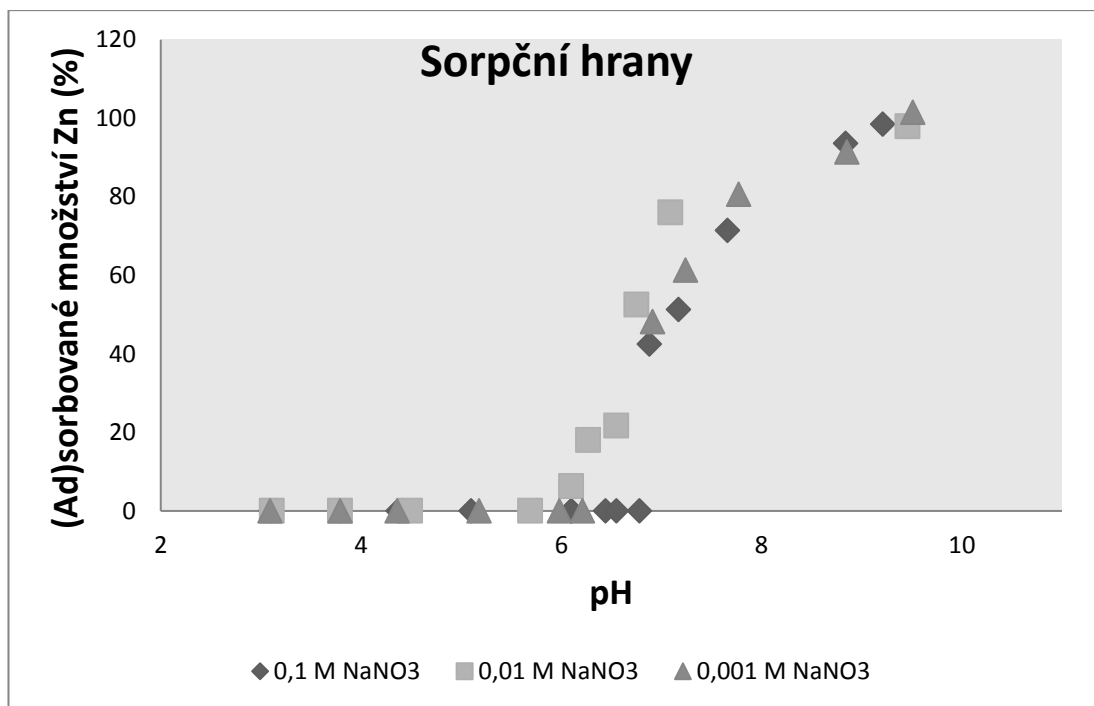
Obr. č. 1: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10⁻⁴ M) na směs 1 (albit, kaolinit, křemen).

Na obr. č. 2 jsou uvedeny sorpční hrany zinku (10⁻⁵ M) na směs 1. Při koncentraci elektrolytu 0,1 M NaNO₃ začalo docházet k sorpci při pH 5 a sorpce postupně navyšovala hodnot. Při pH 6,5 byla sorpce 50 % a pozvolna dále narůstala. Efektivitu 100 % dosáhla při pH 9. Sorpce při koncentraci elektrolytu 0,01 M NaNO₃ měla obdobný průběh. Sorpce začala při pH 5 a postupně nabývala vyšších hodnot. Při pH 6 byla sorpce 50 % a rostla až do pH 10, kdy byla sorpce 100 %. Nejslabší koncentrace elektrolytu 0,001 M NaNO₃ nebyla příliš odlišná od dvou předchozích. Rozdíl byl patrný pouze v tom, že sorpce 50 % byla dosažena až při pH 7, následně postupně narůstala do hodnoty pH 9,5, kde téměř dosáhla 100 % sorpce



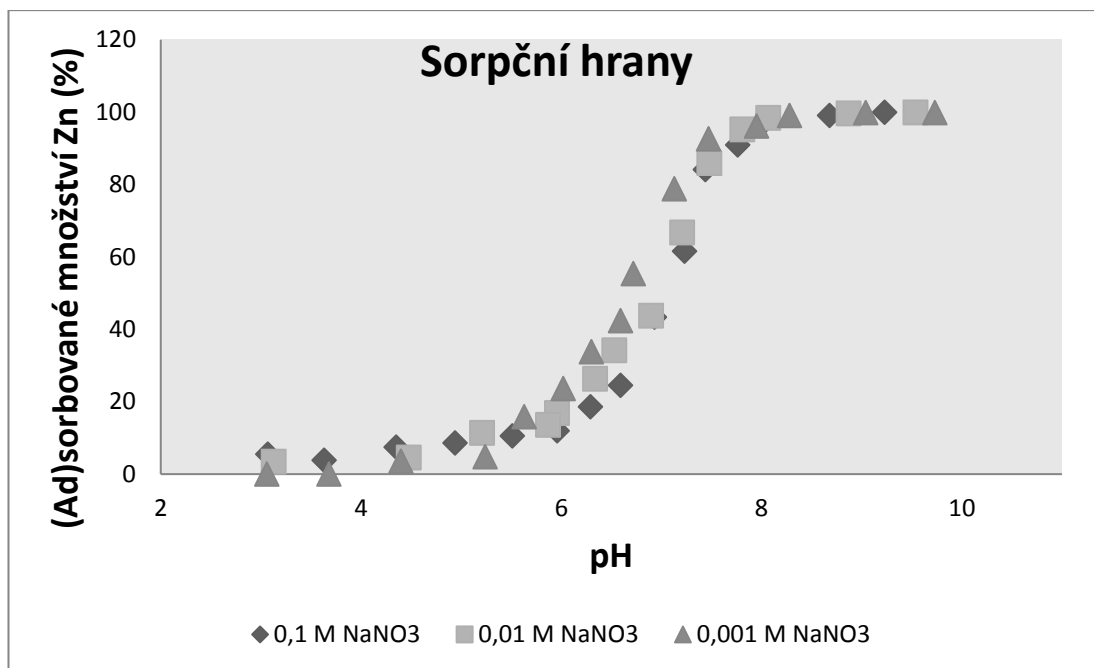
Obr. č. 2: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na směs 1 (albit, kaolinit, křemen).

Na obr. č. 3 jsou uvedeny sorpční hrany zinku (10^{-6} M) na směs 1. Tyto výsledky jsou odlišné než na dvou předchozích (tzn. při vyšších koncentracích zinku, obr. č. 1 a 2). Sorpce zde probíhala až při vyšších hodnotách pH. Při koncentraci elektrolytu 0,1 M NaNO₃ začala sorpce při pH 7 a dosáhla rovnou 50 %. Poté postupně rostla až do hodnoty pH 9, kdy bylo možné pozorovat 100 % sorpci. Obdobný průběh byl pozorován při koncentraci elektrolytu 0,01 M a 0,001 M NaNO₃, kdy se sorpce začala rovněž projevovat prudkým růstem, avšak již při hodnotě pH 6. Posléze postupně stoupala až do hodnoty pH 9,5. Při této hodnotě nabyla 100 % sorpci.



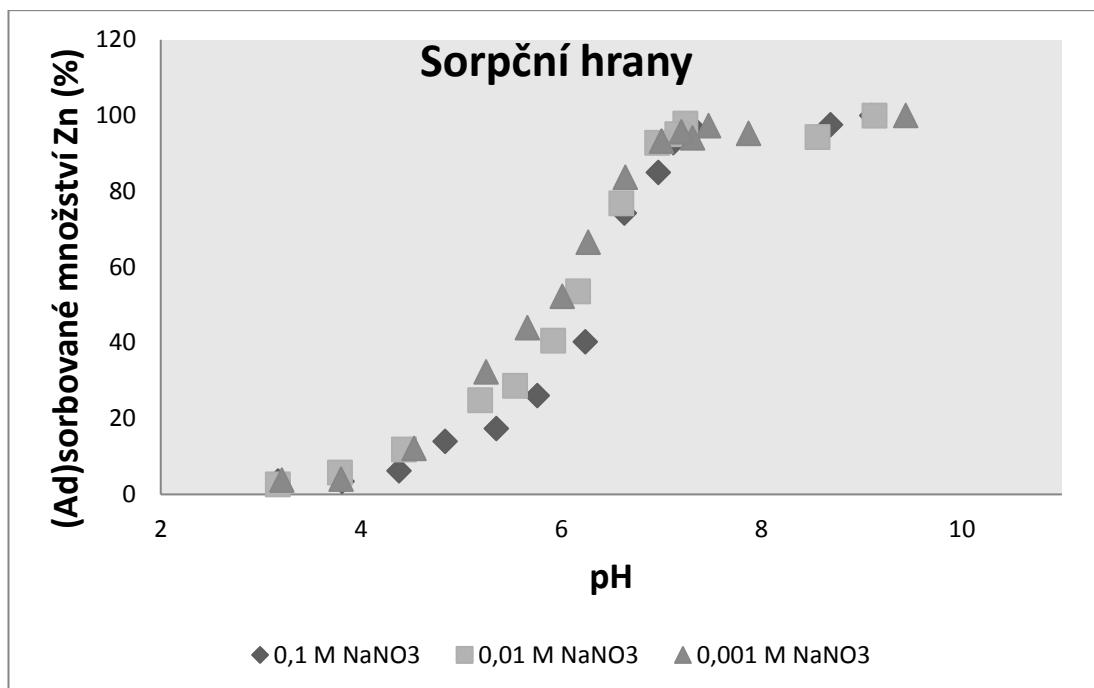
Obr. č. 3: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na směs 1 (albit, kaolinit, křemen).

Na obr. č. 4-6 je znázorněno procentuální zastoupení sorbovaného množství zinku na půdní směs 2 (křemen, kaolinit, albit, ferrihydrit a goethit) při různých hodnotách pH a pozadového elektrolytu. Na obr. 4 jsou uvedeny sorpční hrany zinku (10^{-4} M) na směs 2. Při koncentraci nejsilnějšího elektrolytu 0,1 M NaNO₃ začala sorpce při pH 4 a pozvolna se zvyšovala. Sorpci 50 % nabyla při pH 7 a 100 % sorpce proběhla při pH 9. V případě elektrolytu 0,01 M NaNO₃ probíhala sorpce velmi podobně. Sorpce začala při pH 4,5 a pomalu nabírala vyšších hodnot. Sorpce 50 % se zde projevila při pH 7 a 100 % bylo možné pozorovat při pH 9,5. Sorpce při nejslabším elektrolytu 0,001 M NaNO₃ se projevovovala rovněž obdobně. Bylo možné zaznamenat její růst při pH 5 a poté se začala prudce zvyšovat. Při pH 6,5 dosáhla 50 % sorpce a při pH 9 bylo možné pozorovat 100 % sorpci.



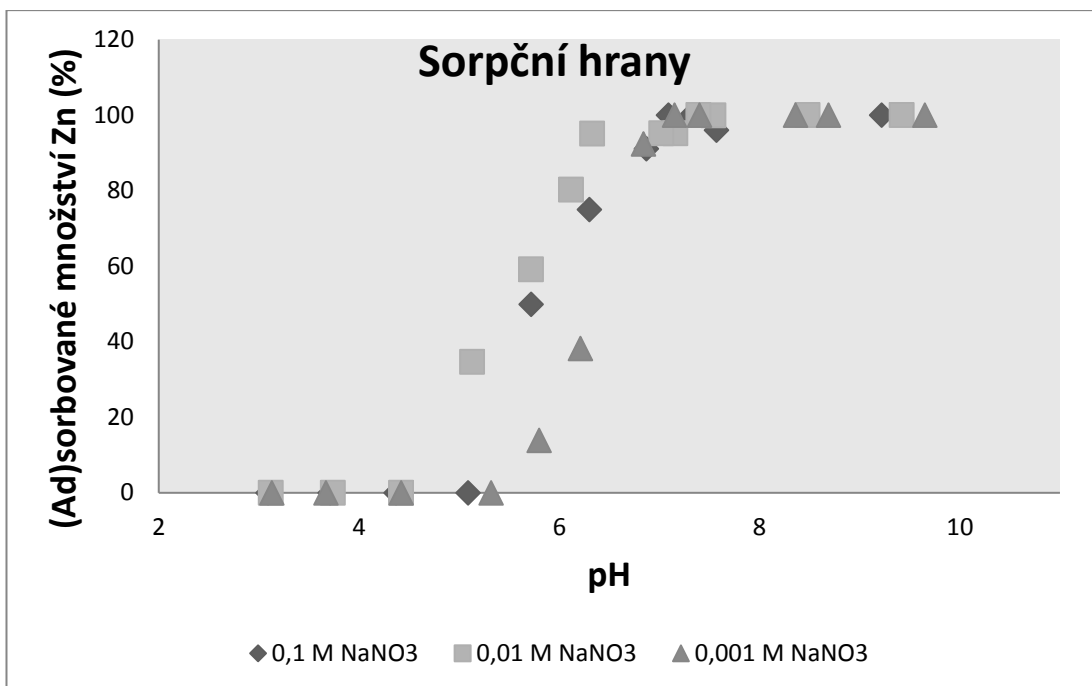
Obr. č. 4: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-4} M) na směs 2 (albit, kaolinit, křemen, goethit, ferrihydrit).

Na obr. č. 5 jsou uvedeny sorpční hrany zinku (10^{-5} M) na směs 2. Sorpce začala u nejsilnějšího elektrolytu 0,1 M NaNO₃ probíhat při pH 4,5 a postupně nabírala vyšších hodnot. Sorpce 50 % se projevila při pH 6. Při hodnotách pH 9 byla již 100 % sorpce. U elektrolytu 0,01 M NaNO₃ začala sorpce probíhat při pH 3,5, rychle se navyšovala a při pH 7 dosáhla sorpce 90 %. Poté se ustálila a sorpce 100 % zde nastala při pH 9. Při koncentraci nejslabšího elektrolytu 0,001 M NaNO₃ lze pozorovat sorpci již při pH 4 a od pH 5 nabrala rychlý nárůst hodnot. Při pH 5 dosahovala sorpce 50 %, při pH 7 docílila 90 %, poté se lehce ustálila a sorpce 100 % zde proběhla při hodnotě pH 9,5.



Obr. č. 5: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na směs 2 (albit, kaolinit, křemen, goethit, ferrihydrit).

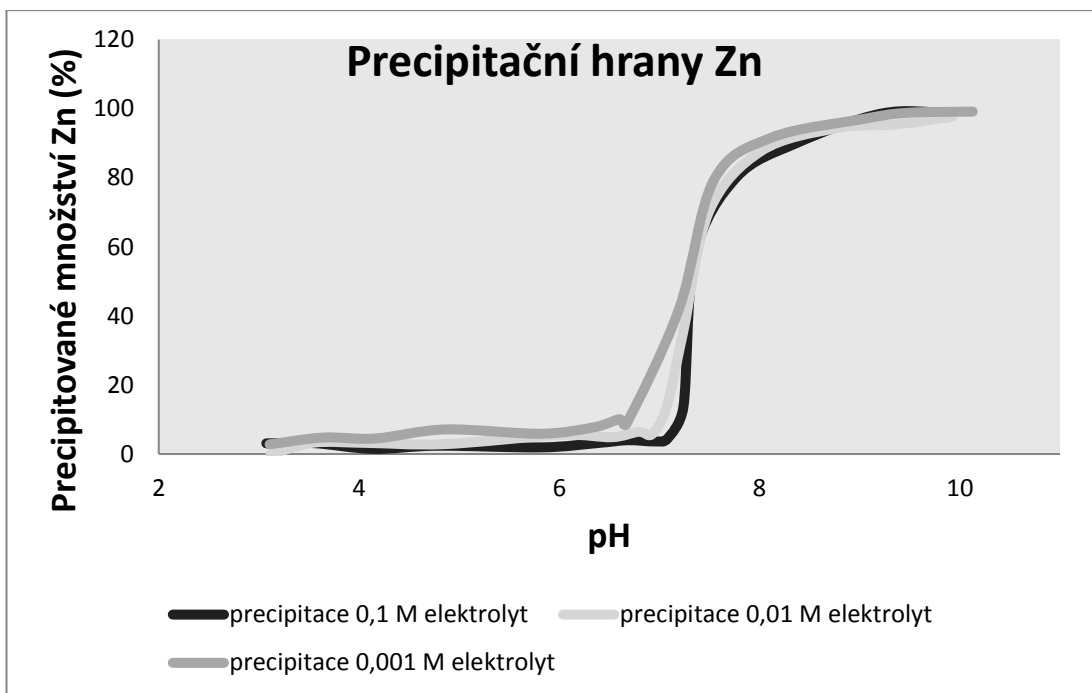
Na obr. č. 6 jsou uvedeny sorpční hrany zinku (10^{-6} M) na směs 2. Na rozdíl od vyšších koncentrací zinku (obr. č. 4 a obr. č. 5), je patrné, že sorpce začínala až při vyšších hodnotách pH, ale nárůst probíhal rychleji (strmější tvar hran). U nejsilnějšího elektrolytu 0,1 M NaNO₃ začala sorpce probíhat při pH 5,5, kdy prudce stoupla, a při hodnotě pH 6 nabyla 50 % sorpci. Od pH 7 byla zaznamenána 100 % sorpce. U elektrolytu 0,01 M NaNO₃ byla sorpce zaznamenána při hodnotě pH 5 a při hodnotě pH 6 byla již sorpce 50 %. Sorpci 100 % lze pozorovat od pH 7,5. Sorpce při nejslabší koncentraci elektrolytu zinku 0,001 M NaNO₃ probíhala obdobně jako v předchozích případech (u silnějších elektrolytů). Sorpce se začala projevovat při pH 6, kdy prudce vzrostla, a při hodnotě pH 7 byla sorpce již 100 %.



Obr. č. 6: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na směs 2 (albit, kaolinit, křemen, goethit, ferrihydrit).

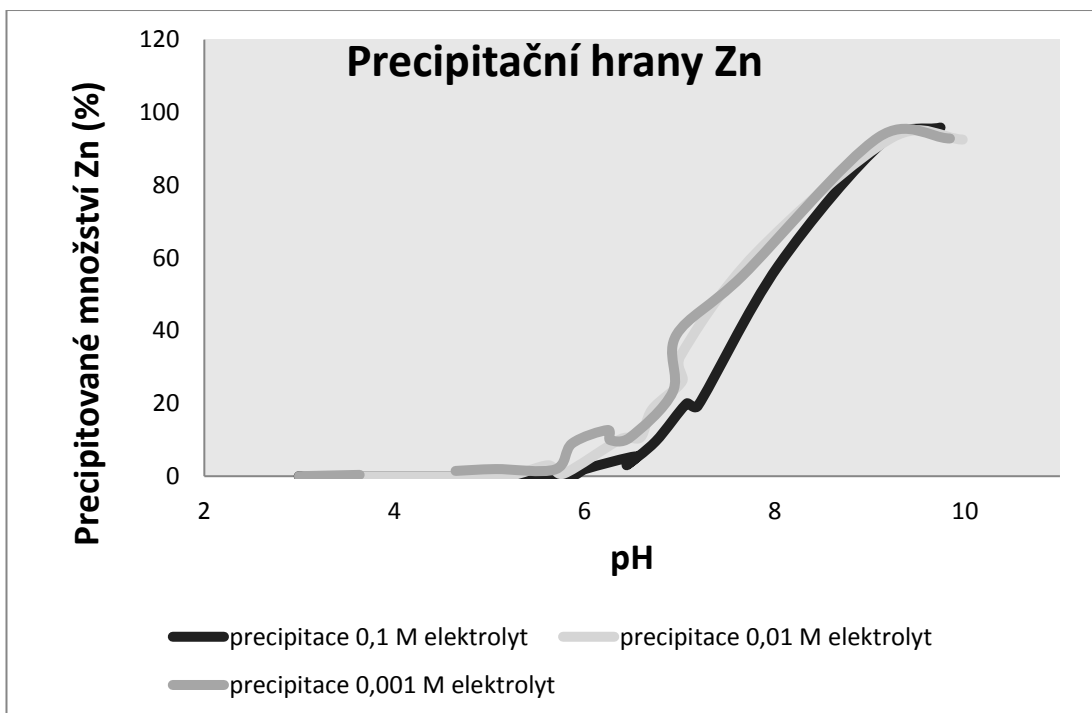
4.2.1 Precipitační hrany

Na obr. č. 7-9 je znázorněno procentuální zastoupení precipitovaného množství zinku při různých hodnotách pH a požadového elektrolytu, tzn. u precipitačních hran se zjišťuje precipitace zinku bez přidání pevného materiálu. Je tedy pouze hodnocen vliv různých koncentrací zinku, síly elektrolytu a pH na průběh precipitace. Na obr. č. 7 jsou uvedeny precipitační hrany zinku (10^{-4} M). Při srovnání s grafem sorpčních hran při stejné koncentraci zinku (obr. č. 1) lze pozorovat, že se téměř shoduje adsorpce s precipitací. Zinek se začaly v roztoku elektrolytu srážet při hodnotě pH 7, kdy precipitace prudce vzrostla a dosáhla při hodnotě pH 8 skoro 100%.



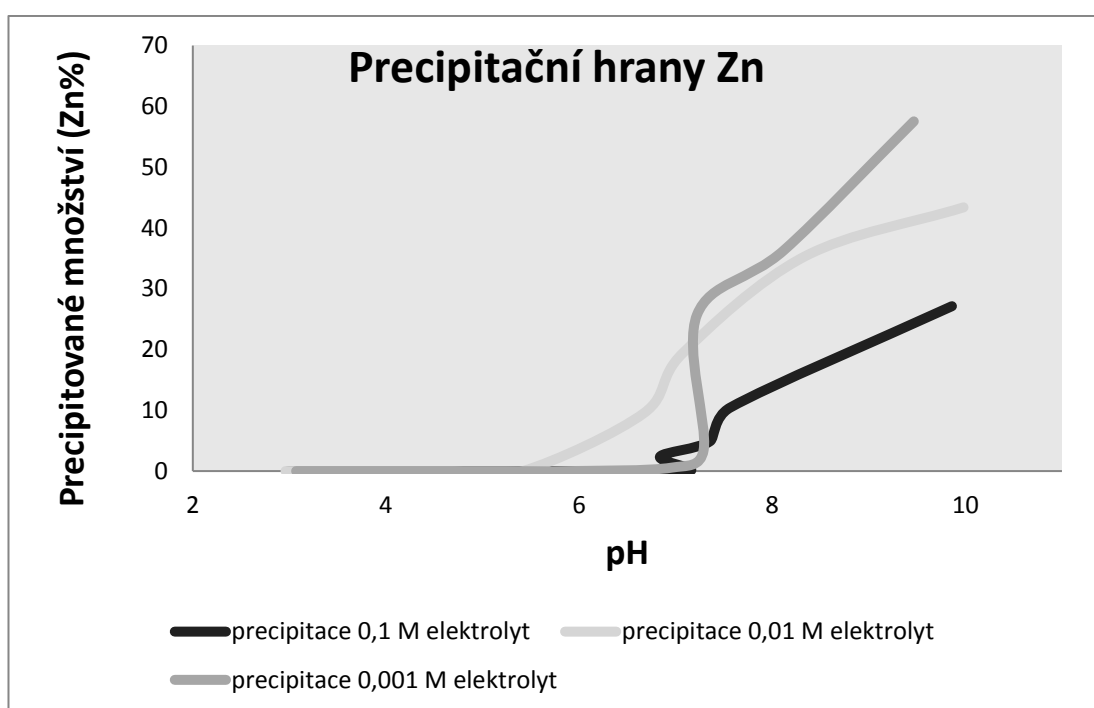
Obr. č. 7: Precipitační hrany (počáteční koncentrace 10^{-4} M).

Na obr. č. 8 jsou uvedeny precipitační hrany zinku (10^{-5} M). Porovnáním s grafem sorpčních hran při stejné koncentraci zinku (obr. č. 2) je patrné, že adsorpce měla větší vliv než precipitace, která se začala projevovat až při pH 6 a intenzivně stoupala (rychlost nárůstu odpovídala adsorpci, avšak byla posunuta k vyšším hodnotám pH). Téměř 100 % precipitace nastala při hodnotě pH 9,5.



Obr. č. 8: Precipitační hrany (počáteční koncentrace 10^{-5} M).

Na obr. č. 9 jsou uvedeny precipitační hrany zinku (10^{-6} M), kdy je po srovnání s grafem sorpčních hran při stejné koncentraci zinku (obr. č. 3) patrný ještě větší rozdíl mezi adsorpcí a precipitací než u předchozího obrázku, tzn. větší vliv adsorpce než precipitace. U nejslabšího elektrolytu 0,001 M NaNO_3 začalo srážení při hodnotě pH 7, kdy prudce stoupla a od 30 % srážení se již nárůst zpomalil. V nejsilnějším elektrolytu 0,1 M NaNO_3 se začal zinek srážet již při hodnotě pH 6,5 a pozvolna nabýval na hodnotách. V elektrolytu 0,01 M NaNO_3 se začal zinek srážet od hodnoty pH 5,5, kdy precipitace prudce stoupla, a poté se nárůst zmírnil. Precipitace 100 % při nejnižší koncentraci zinku nenastala u žádného elektrolytu.



Obr. č. 9: Precipitační hrany (počáteční koncentrace 10^{-6} M).

4.3 Diskuze

Na základě porovnání jednotlivých výsledků je patrné, že sorpce u směsi 1 a směsi 2 probíhala při koncentraci zinku 10^{-4} M velmi podobně, rozdíly byly pak patrné hlavně u nižších koncentrací zinku. Při nejvyšší koncentraci zinku začala sorpce u obou směsí probíhat při hodnotě pH 4-4,5 a sorpce 100 % byla od hodnoty pH 9-9,5. Při koncentraci zinku 10^{-5} M začala sorpce poměrně stejně, ale u směsi 2 stoupala rychleji než u směsi 1. Také směs 2 měla nasorbováno při hodnotě pH 7 skoro 90 %, zatímco u směsi 1 sorbovala pomaleji. U koncentrace zinku 10^{-6} M se směs 1 začala sorbovat při pH 6-6,5, zatímco směs 2 se sorbovala dříve, a to už kolem hodnot pH

4,5-5,5. Sorpce 100 % nastala u směsi 2 od pH 7, ale u směsi 1 až od pH 9,5. Tyto výsledky ukazují, že vliv přítomnosti (oxo)hydroxidů ve směsi nebyl příliš patrný při nejvyšší koncentraci zinku, ale až při nižších koncentracích. Ačkoliv jsou obecně (oxo)hydroxidy železa řazeny mezi efektivní (ad)sorbenty kovů včetně zinku (Komárek a kol. 2013), v případě výsledků pro směs 2 hraje významnou roli jejich množství ve směsi, které je pouze 1 %, tudíž jsou schopny zachytit pouze menší množství zinku, avšak pořád je tato směs efektivnější než směs 1.

Z hlediska získaných výsledků je také možné porovnávat vliv různé síly elektrolytu na jednotlivé sorpční hrany. Pokud bychom porovnávali vliv elektrolytu 0,1 M NaNO₃ na sorpci zinku (koncentrace zinku 10⁻⁴ M) na směs 1 a směs 2 (obr. č. 1 a 4), tak sorpce probíhala obdobně, jen u směsi 1 se od počátku sorpce postupně navyšovala, zatímco u směsi 2 se držela delší dobu při nižších hodnotách pH. Obě sorpce pak kolem hodnoty pH 7 začaly prudce stoupat, kdy byla sorpce 50 % a obě dosáhly sorpce 100 % od hodnoty pH 9. Obdobné výsledky byly získány pro elektrolyt 0,01 M NaNO₃ při koncentraci zinku 10⁻⁴ M. Ovšem nejslabší elektrolyt 0,001 M NaNO₃ při koncentraci zinku 10⁻⁴ M měl na průběh sorpce větší vliv. U směsi 2 se začal zinek sorbovat při hodnotě pH 4, kdežto u směsi 1 se začal sorbovat až při hodnotě pH 6. Po začátku sorpce nastal prudký růst hodnot a u obou směsí se mohla od hodnoty pH 9 pozorovat sorpce 100 %. U elektrolytu 0,1 M NaNO₃ při koncentraci zinku 10⁻⁵ M se směsi 1 a 2 chovaly podobně (obr. č. 2 a 5). Obě začaly sorbovat od pH 4,5, poté následoval rychlý nárůst sorpce a od pH 9 bylo možné pozorovat 100 % sorpci u obou směsí. V elektrolytu 0,01 M NaNO₃ sorpce u směsi 2 začala dříve a dosáhla dřív vyšších hodnot než u směsi 1. Obě však docílily 100 % od hodnoty pH 9. U nejslabšího elektrolytu 0,001 M NaNO₃ při koncentraci zinku 10⁻⁶ M reagovaly obě směsi naprosto odlišně (obr. č. 3 a 6). V nejsilnějším elektrolytu 0,1 M NaNO₃ při koncentraci zinku 10⁻⁶ M začala směs 1 sorbovat při hodnotě pH 7, zatímco směs 2 už při hodnotě pH 5,5. U obou směsí byl prudký nárůst hodnot, nicméně směs 2 dosáhla dříve 100 % sorpce než směs 1. Ve středně silném elektrolytu (0,01 M NaNO₃) při koncentraci zinku 10⁻⁶ M se začal zinek také dříve sorbovat na směs 2 než na směs 1. Obě hrany měly prudký nárůst sorpce a u směsi 2 byla pozorována 100 % sorpce dříve než u směsi 1. V nejslabších elektrolytech (0,001 M NaNO₃) při koncentraci zinku 10⁻⁶ M u obou směsí se začal zinek sorbovat od hodnoty pH 5-6. Obě hrany prudce stoupaly a u směsi 2 nastala opět 100 % sorpce dřív než u směsi 1. Je tedy patrné, že byly jednotlivé sorpční hrany ovlivněny nejen typem směsi, ale i silou jednotlivých elektrolytů. Dále lze díky sorpčním hranám odlišit i různé mechanismy adsorpce, kdy je celý průběh sorpce je ovlivněn nejen hodnotou pH, ale

i iontovou silou. Posun hran při různé iontové síle znamená pravděpodobný vliv fyzikální adsorpce. Naopak stejný průběh při různých iontových silách znamená chemickou adsorpci (Zhang a kol. 2007). Porovnáním výsledků získaných při vyšších koncentracích zinku (10^{-4} M a 10^{-5} M) pro směs 1 (obr. č. 1 a 2) a směs 2 (obr. č. 4 a 5) lze vidět, že u směsi s obsahem železa ve směsi dochází k přiblížení bodů blíže k sobě, lze tedy předpokládat, že větší roli hraje chemická adsorpce (silnější vazby), než u směsi 1, kde jsou body dále od sebe.

Celkový proces však byl ovlivněn nejen adsorpcí, ale i precipitací. Oba procesy hrály rozdílnou roli vlivem různých podmínek např. vlivem rozdílné koncentrace zinku. U směsi 1 při koncentraci zinku 10^{-4} M bylo patrné, že celkový proces ovlivňovala precipitace, hlavně při vyšších hodnotách pH. Naopak při nižší koncentraci zinku byl již celkový průběh sorpce ovlivněn i adsorpcí, kdy při koncentraci 10^{-5} M ovlivňovala adsorpce průběh záchytu zinku během téměř celého experimentu (rozmezí pH). Pouze při vysokých hodnotách pH ovlivňovala reakci spíše precipitace. Nejnižší koncentraci zinku 10^{-6} M u směsi 1 ovlivňovala také z významné části adsorpce. Lze tedy zhodnotit, že při nižších koncentracích zinku jsou i méně efektivní adsorbenty, jako křemen, kaolinit a albit (směs 1), dostatečně efektivní, aby zachytily část přítomného zinek na svůj povrch. Naopak u směsi 2 již při koncentraci zinku 10^{-4} M ovlivňovala reakci spíše adsorpce (precipitace až při vyšších hodnotách pH). U stejné směsi při koncentraci zinku 10^{-5} M ovlivňovala celý proces spíše adsorpce. Pouze při pH 9,5 převládala precipitace. Při nejslabší koncentraci 10^{-6} M ovlivňovala celou reakci jednoznačně adsorpce. Větší vliv adsorpce (i při vyšších koncentracích zinku) ve směsi 2 lze přiřadit vlivu (oxo)hydroxidů železa ve směsi, které se obecně řadí mezi materiály schopné adsorbovat kovy včetně zinku (zmněno výše). Naopak při vyšších hodnotách pH již hraje při imobilizaci kovů hlavní roli precipitace, jelikož dochází ke vzniku nerozpustných sloučenin např. hydroxidů nebo uhličitánů, jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.5. Vliv precipitace byl rovněž uveden v práci Bolan a kol. (2014). Pro oddělení vlivu precipitace a adsorpce je také možné uskutečnit modelování případného vzniku nové pevné fáze (např. v programu MINTEQ), které umožní oddělit vliv precipitace a adsorpce na základě hodnot SI (saturačních indexů) (Hudcová a kol. 2018). Je však nezbytné vzít v úvahu, že reálné precipitační hrany (obr. 7-9) ukazují, na rozdíl od modelového výpočtu, reálné hodnoty, kdy dochází k precipitaci, a tudíž je možné je přímo porovnat se získanými výsledky. Hodnoty saturačních indexů totiž uvádí pouze pravděpodobnost vzniku sraženiny (Kozubek 2003).

V poslední řadě byly výsledky porovnány s obdobným výzkumem autorů Hudcová a kol. (2018), kteří sestrojili adsorpční hrany pro stejnou koncentraci zinku (10^{-4} M a 10^{-5} M), avšak s využitím potenciálně vhodných sorpčních materiálů (podvojných vrstevnatých hydroxidů) pro půdy kontaminované zinkem (např. půdy z aluvia řeky Litavky). Je patrné, že sorpce začala v této literatuře značně dříve (začala hned nabírat vysokých hodnot). Sorpce začala při koncentraci zinku 10^{-4} M již u hodnoty pH 2,5 a při hodnotě pH 5 dosahovala 50 % a při hodnotě pH 8 byla 100 %, zatímco v experimentu v bakalářské práci se začal zinek sorbovat až při hodnotě pH 4,5, sorpce 50 % byla kolem pH 7 a sorpce 100 % nastala od hodnoty pH 9,5. Při koncentraci zinku 10^{-5} M se opět začal zinek sorbovat dříve, a to od hodnoty pH 2,5, u hodnoty pH 4,5 byla sorpce 50 % a sorpce 100 % byla dosažena od hodnoty pH 8, kdežto v experimentu v bakalářské práci započala sorpce od hodnoty pH 5, sorpce 50 % byla při pH kolem 6,5 a 100 % nabyla od hodnoty pH 9. Z tohoto srovnání je patrné, že vysoce efektivní sorbenty umožňují sorpci zinku již od nižších hodnot pH a jeví se jako vhodné alternativy k přirozeně se vyskytujícím půdním komponentám. Při jejich současné aplikaci nebo na reálné lokalitě by pak mohou zvýšit imobilizaci zinku.

5. Závěr

Na Příbramsku, ale i na mnoha dalších lokalitách v České republice, jsou zvýšené koncentrace rizikových prvků (zejména kovů a metaloidů) v důsledku lidské činnosti. Nevhodné postupy ukládání odpadu vedly ke vzniku půd kontaminovaných širokým spektrem kovů a metaloidů jako je arsen, měď, olovo, selen, chrom, kadmium a zinek. V této bakalářské práci byly shrnuty chemické i fyzikální vlastnosti zinku včetně jeho historie a rizik spojených s jeho zvýšenými koncentracemi v prostředí. Pozornost byla zaměřena i na jednu z nejkontaminovanějších oblastí rizikovými kovy a metaloidy, a to na aluvium řeky Litavky u města Příbram. V experimentální části práce byla zkoumána sorpce zinku na různé půdní komponenty, které byly vybrány na základě složení půd z aluvia řeky Litavky. Při sorpci kovů v půdě hrají důležitou roli i minerály, které se v tam přirozeně vyskytují (např. kaolinit, albit a křemen), ale převážně pak přítomnost (oxo)hydroxidů železa (např. ferrihydrit a goethit). Z výsledků sorpčního experimentu provedeného v rámci bakalářské práce je zřejmé, že je sorpce závislá na koncentraci zinku a hodnotě pH prostředí. Bylo možné porovnat vliv (oxo)hydroxidů železa na celkovou efektivitu, kdy byly patrné rozdíly hlavně při nižších koncentracích zinku. Na základě výsledků bylo pak možné rozlišit vliv adsorpce a precipitace na celkový průběh sorpce, kdy vliv precipitace rostl nejen s rostoucí hodnotou pH, ale i vlivem rostoucí koncentrace zinku. Vyšší vliv adsorpce byl pozorován ve směsi s obsahem (oxo)hydroxidů železa. Studium sorpce na směsi půdních komponent dle složení reálné půdy pomůže pochopit roli jednotlivých půdních složek na imobilizaci kovů přítomných v půdě.

6. Citovaná literatura

Adriano D. C., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metal. Springer, New York.

Adriano D. C., Wenzel W.W, Vangronsveld J., Bolan N. S., 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122: 121-142.

Alloway B. J., 1995: Heavy Metals in Soils. Springer, Netherlands.

Apak R., 2002: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Dekker, New York.

ARNIKA, ©2014: zinek (online) [cit.2018.03.24] dostupné z <<http://arnika.org/zinek>>.

Barrow N.J., Cox V. C., 1992: The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. II. by soil. *European Journal of Soil Science* 43: 305-312.

Bernard J.H., Rost R., 1992: Encyklopedický přehled minerálů. Academica, Praha.

Bhattacharya S., Gupta K., Debnath S., Ghosh U. C., Chattopadhyay D., Mukhopadhyay A., 2012: Arsenic bioaccumulation in rice and edible plants and subsequent transmission through food chain in Bengal basin: a review of the perspectives for environmental health. *Toxicological and Environmental Chemistry* 94: 429-441.

Bolan N. S., Adriano D. C., Najdu R., 2003a: Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Review of environmental and contamination toxicology* 177: 1-44.

Bolan N. S., Adriano D. S., Duraisamy P., Mani A., Arumozhiselvan K., 2003b: Immobilization and phytoavailability cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* 250: 83-94.

Bolan N. S., Choppala G., Kunhikrishnan A., Park J. H., Naidu R., 2013: Microbial transformation of trace elements in soils in relation to bioavailability and remediation. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 225: 1-56.

Bolan N. S., Naidu R., Syers J. K., Tillman R.W., 1999: Surface charge and solute interactions in soils. *Advances in Agronomy* 67: 88-141.

Borůvka L., Vácha R., 2006: Litavka river alluvium as a model area heavily polluted with potentially risk elements. In: Borůvka L., Vácha R. (eds.): *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils*. Springer, Dordrecht: 267-298.

- Bradl H. B., 2002: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Dekker, New York.
- Bradl H. B., 2014: Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of colloid and interface science 277: 1-18.
- Brock T. D., 1991: Biology of Microorganisms. Prentice-Hall, Englewood.
- Cornell R. M., Schwertmann U. 1996: The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH, New York.
- Cowan C.E., Zachara J.M., Research C. T., 1991: Cadmium Adsorption on Iron Oxides in the Presence of Alkaline-Earth Elements. Environmental Science & Technology 25: 437.
- Fein J.B., Delea D., 1999: Experimental study of the effect of EDTA on Cd adsorption by *Bacillus subtilis*: a test of the chemical equilibrium approach. Chemical Geology 161: 375-383.
- Frankenberger W. T. Jr., Arshad M., 2001: Bioremediation of selenium contaminated sediments and water. Biofactors 14: 241-254.
- Frankenberger W.T., Losi M. E., 1995: Application of bioremediation in the cleanup of heavy elements and metalloids. Soil Science Society of America Inc., Madison.
- Giles D. E., Mohapatra M., Issa T. B., Anand S., Singh P., 2011: Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. Journal of environmental management: 3011-3022.
- Gray C. W., McLaren R. G., Roberts A. H. C., 2003: Atmospheric accession of heavy metals to some New Zealand pastoral soil. Science of the total environment 305: 105-115.
- Greenwood N., 1993: Chemie prvků. Informatorium, Praha.
- Harter R.D.R., Naidu R., 1995: Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. Advances in Agronomy 55: 219-264.
- Hong C.O., Lee D. K., Chung D.Y., Kim P.J., 2007: Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 52: 496-502.
- Hudcová B., Veselská V., Filip J., Číhalová S., Michael K., 2018: Highly effective Zn(II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides:

Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. *Journal of Cleaner Production* 171: 944-953.

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

Janney D. E., Cowley J.M., P.R. Buseck, 2000: Structure of synthetic 2- line ferrihydrite by electron nanodiffraction. *American Mineralogist* 85: 1180.

Janney D. E., J.M. Cowley, Buseck P. R., 2001: Structure of synthetic 6- line ferrihydrite by electron nanodiffraction. *American Mineralogist* 86: 327.

Jeon W.T., Yang J.E., 2010: Effects of natural and calcined oyster shellson Cd and Pb immobilization in contaminated soil. *Environmental Earth Sciences* 61: 1301-1308.

John J.W., 2005: Modified ferrihydrite for enhanced removal of arsenic from mine wastewater. Master's Thesis, Montana Tech of the University of Montana, Butte.

Kafka. Z., Punčochářová J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* 96: 611-617.

Kent D. R., Abrams R. H., Davis J. A., Coston J. A., Le Blanc D. R., 2000: Modeling the transport of zinc under variable chemical conditions in a contaminated aquifer. *Water Resources Research* 36: 3401.

Kinetics and Mechanisms of Reactions at the Mineral-Water Interface. American Chemical Society, Washington, D.C.

Knopf B., König H., 2010: Biomethylation of Heavy Metals in Soil and Terrestrial Invertebrates: Soil Heavy Metals. Springer:315-328.

Kozák J., 2004: Pedologie. Česká Zemědělská Univerzita, Praha.

Lamb D. T., Ming H., Megharaj M., Naidu R., 2009: Heavy metal (Cu, Zn, Cu and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. *Journey of hazardous materials* 171: 1150-1158.

Langmuir J., 1918: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *American Chemical Society* 40: 1361-1403.

Lehr C.R., 2003: Microbial methylation and volatilization of arsenic (PhD thesis), department of chemistry. The University of British Columbia, Canada.

Li H., Wang J., Teng Y, Wang Z., 2006: Study metals in soil in western suburb of Beijing. *Chinese Journal of Geochemistry* 25: 173-177.

Lion L. W., Altman R. S., Leckie J. O., 1982: Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of iron/manganese oxide and organic surface coatings. *Environmental and Science Technology* 16: 660.

Loganathan P., Hedley M. J., Grace N. D., 2008: Pasture soils contaminated with fertilizer derived cadmium and fluoride: livestock effects. *Reviews of environmental contamination and toxicology* 192: 29-66.

Lu P., Nuhler N.T., Kelly S., Li Q., Kionishi H., Elswick E., Zhu C., 2011: Lead coprecipitation with iron oxyhydroxide nano-particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 4547-4561.

Mahimairaja S., Bolan N. S., Adriano D., Robinson B., 2005: Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings, *Advances in Agronomy* 86: 1-82.

Manceau A., 2009: Evaluation of the structural model for ferrihydrite derived from real-space modelling of high-energy X-ray diffraction data. *Clay Minerals* 44: 19-34.

Manceau A., 2010: PDF analysis of ferrihydrite and the violation of Pauling's Principia. *Clay Minerals* 45: 225-228.

Martinez C. E., Motto H. L., 2000: Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* 107: 153-158.

MĚSTO PŘÍBRAM, ©2012: Official internet page of the municipality (online) [cit.2018.03.19] dostupné z <<http://www.pribram-city.cz>>.

Michel F. M., Barron V., Torrent J., Morales M. P., Serna C. J., Boily J. F., Liu Q.S., Ambrosini A., Cismasu A. C., Brown G. E., 2010: Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition and magnetism. *National Academy of United States of America* 107: 2787-2792.

Michel F.M., L. Ehm, Antao S. M., Lee P. L., Chupas P- J., Liu G., Strongin D. R., Schoonen M.A.A., Phillips B. L., Parise J. B., 2007: The structure of ferrihydrite a nanocrystalline material. *Science* 316: 1726-1729.

Naidu R., Bolan N. S., 2008: *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environment*. Elsevier Science, Amsterdam.

Naidu R., Kookana R. S., Oliver D. P., Rogers S., McLaughlin M. J., 1996: *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Kluwer Academic Publishers, London.

- Ok Y.S., Oh S.E., Ahmad M., Hyun S., Kim K.R., Moon D.H. Lee S.S., Lim K.J., Papini M. P., Majone M., 2000: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Dekker, New York.
- Park J. H., Lamb D., Panneerselvam P., Choppala G., Bolan N., Chung J.W., 2011: Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils. Journal of hazardous materials 185: 549-574.
- Parker S. P., 1993: Encyclopedia of Chemistry. McGraw-Hill, Inc., New York. Prof. Dr. Doerffel K., DrSc. Ing. Eckschlager K., Dr.Sc., 1985: Optimální postup chemické analýzy. SNTL- Nakladatelství technické literatury, Praha.
- Pietrzak U., Uren N., 2011: Remedial options for copper-contaminated vineyard soils. Soil Research 49: 44-55.
- Pivokonský M., Pivokonská L., Bubáková M., Janda V., 2010: Úprava vody s obsahem huminových látek. Chemické listy 104: 1015-1022.
- Rancourt D. G., Meunier J.F., 2008: Constraints on structural models of ferrihydrite as a nanocrystalline material. American Mineralogist: 1412-1417.
- Ravichandran M., 2004: Interactions between mercury and dissolved organic matter- a review. Chemosphere 55: 319-331.
- Richter R., 2004a: Těžké kovy v půdě (online) [cit. 2017.03.20], dostupné z <http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/index.htm>.
- Robinson B. H., Banuelos G., Conesa H. M., Evangelou M. W. H., Schulin R., 2009: The phytomanagement of trace elements in soil. Critical Reviews in Plant Sciences 28: 24-266.
- Ross M. S., 1994: Toxic Metals in Soil-Plant Systems. Wiley, New York.
- Sejkora J., Kouřimský J., 2005: Atlas minerálů České a Slovenské republiky. Academica, Praha.
- Siegel F. R., 2002: Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. Springer, Verlag Berlin Heidelberg.
- Sparks D. I., 2003: Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego.
- Sparks D. L., Scheidegger A. M., Strawn D. G., Scheckel K.G., Grundl T. L., 1999: Kinetics and Mechanisms of Reactions at the Mineral-Water Interface. American Chemical Society, Washington, D.C.

- Sposito G., 1984: The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York.
- Šarapatka. B., 2014: Pedologie a ochrana půdy. Univerzita Palackého, Olomouc.
- Ševčík G.K., 1996: Metodologie měření v analytické chemii. Vydavatelství Karolinum, Praha.
- Temminghoff E. J. M., Van der Zee S. E. A.T. M., Haan de F.A. M., 1997: Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 31: 1109.
- Thayer J.S., Brinckman F.E., 1982: The biological methylation of metals and metalloids. *Advances Organometallic Chemistry* 20: 13-356.
- Toth J., 2002: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Dekker, New York.
- Violante A., Gaudio S. del, Pigna M., Ricciardella M., Banerjee D., 2007: Coprecipitation of arsenate with metal oxides. Nature mineralogy and reactivity of iron(III) precipitates. *Environmental & Science Technology* 41: 8275-8280.
- Yin X.X., Chen J., Qin J., Sun G.X., Rosen B.P., Zhu Y.G., 2011: Biotransformation and volatilization of arsenic by three photosynthetic cyanobacteria. *Plant Physiology* 156: 1631-1638.
- Ying Y., Allen H. E., Huang C. P., Sanders P. F., 1996: Interaction of Hg(II) with soil-derived humic substances. *Analytica Chimica Acta* 341: 73-82.
- Zachara J. M., Gassman P. L., Smith S. C., Taylor D., 1995: Oxidation and adsorption of Co(II)EDTA²⁻ complexes in subsurface materials with iron and manganese oxide grain coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59:4449-4463.
- Zachara J. M., Resch C. T., Smith S. C., 1994: Influence of humic substances on Co²⁺ sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 553-566.
- Zachara J. M., Smith S. C., Kuzel S., 1995: Adsorption and dissociation of Co-EDTA complexes in iron oxide-containing subsurface sands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 23: 4825-4844
- Zenteno M. D. C., Freitas de R.C.A., Fernandes R.B.A., Fontes M.P.F., Jordao C.P., 2013: Sorption of cadmium in some soil amendments for in situ recovery of contaminated soil. *Water Air and Soil Pollution* 224: 1418-1426.

Zhang Y., Frankenberger W.T., 2003: Factors affecting removal of selenate in agricultural drainage water utilizing rice straw. *Science of the Total Environment* 305: 207-216.

7. Seznam obrázků

Obr. č. 1: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-4} M) na směs 1 (albit, kaolinit, křemen)	31
Obr. č. 2: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na směs 1 (albit, kaolinit, křemen)	32
Obr. č. 3: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na směs 1 (albit, kaolinit, křemen)	33
Obr. č. 4: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-4} M) na směs 2 (albit, kaolinit, křemen, goethit, ferrihydrit)	34
Obr. č. 5: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na směs 2 (albit, kaolinit, křemen, goethit, ferrihydrit)	35
Obr. č. 6: Sorpční hrany popisující sorpci zinku (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na směs 2 (albit, kaolinit, křemen, goethit, ferrihydrit)	36
Obr. č. 7: Precipitační hrany (počáteční koncentrace 10^{-4} M)	37
Obr. č. 8: Precipitační hrany (počáteční koncentrace 10^{-5} M)	37
Obr. č. 9: Precipitační hrany (počáteční koncentrace 10^{-6} M)	38