

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE



Fakulta životního prostředí



Katedra geoenvironmentálních věd

## **Adsorpční procesy Cr(VI) v syntetické směsi půdních minerálů**

### **Diplomová práce**

Vedoucí práce: Mgr. Veronika Veselská, Ph.D.

Diplomant: Bc. Edita Pehová

Praha 2016

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Edita Pehová

Ochrana přírody

Název práce

**Adsorpční procesy Cr(VI) v syntetické směsi půdních minerálů**

Název anglicky

**Cr(VI) adsorption to synthetic mixture of soil minerals**

---

### Cíle práce

Cílem práce je zhodnotit adsorpci Cr(VI) na směs půdních komponentů, které byly vybrány na základě mineralogického a chemického složení reálné kontaminované půdy. Adsorpční proces bude popsán povrchovým komplexačním modelem. Metoda přidávání složek (component additivity approach) bude aplikována při popisu adsorpce ve vícesložkové směsi sorbentů.

### Metodika

1. Cr(VI) adsorpční experimenty
2. Modelování povrchové komplexace
3. Aplikace přístupu CA (component additivity)

**Doporučený rozsah práce**

70 str

**Klíčová slova**

adsorpce, povrchové komplexační modely, Cr(VI), vícesložková směs půdních minerálů

---

**Doporučené zdroje informací**

- D.S. Alessi, J.B. Fein, Cadmium adsorption to mixtures of soil components: Testing the component additivity approach, *Chem. Geol.* 270 (2010) 186-195.
- S.E. Fendorf, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma* 67 (1995) 55-71.
- S. Goldberg, Modeling selenite adsorption envelopes on oxides, clay minerals, and soils using the triple layer model, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77 (2013) 64-71.
- S. Goldberg, Use of surface complexation models in soil chemical systems, *Adv. Agron.* 47 (1992) 233-329.
- T.J. Reich, S. Das, C.M. Koretsky, T.J. Lund, Ch.J. Landry, Surface complexation modeling of Pb (II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite, *Chem. Geol.* 275 (2010) 262-271.

---

**Předběžný termín obhajoby**

2015/16 LS – FŽP

**Vedoucí práce**

Mgr. Veronika Veselská, PhD.

**Garantující pracoviště**

Katedra geoenvironmentálních věd

---

Elektronicky schváleno dne 21. 3. 2016

**prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

---

Elektronicky schváleno dne 21. 3. 2016

**prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.**

Děkan

V Praze dne 12. 04. 2016

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením Mgr. Veroniky Veselské, Ph.D., a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala.

V Praze dne

14.4.2016

.....

Edita Pehová

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce Mgr. Veronice Veselské, Ph.D. za ochotu a rady při její tvorbě. Dále pak děkuji všem, kteří mi s danou prací pomáhali, hlavně Tomášovi Konečnému a Martinovi Pehe, a v neposlední řadě také děkuji své rodině, která mě podporovala, nejen při vzniku této práce, ale i po celou dobu mého studia.

V Praze dne

14.4.2016

.....

Edita Pehová

# Abstrakt

Cr(VI) se z hlediska své toxicity řadí mezi látky, které mají negativní vliv na životní prostředí. Poznání procesů, které určují mobilitu, speciaci a tím zároveň i toxicitu Cr, výrazně napomáhá předcházení negativních účinků tohoto kontaminantu v půdách, vodách nebo atmosféře. Tato diplomová práce se zabývá mechanismem adsorpce Cr(VI) na směs vybraných půdních minerálů, křemene, kaolinitu a ferrihydritu, která byla vytvořena na základě mineralogického a chemického složení reálné kontaminované půdy. Hlavním cílem bylo testovat vybraný povrchový komplexační model DLM (diffuse layer model), který by byl schopný zachytit proces adsorpce Cr(VI) v přirozeném heterogenním systému. Testován byl přístup přidávání komponentů CA (Component additivity approach). Adsorpční experimenty Cr(VI) byly provedeny při třech různých koncentracích Cr(VI) ( $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ) jako funkce pH v závislosti na iontové síle elektrolytu na pozadí. Získaná data byla použita při tvorbě adsorpčních hran a testování DLM. Výsledky potvrdily, že adsorpční chování Cr(VI) ve vytvořené směsi rozšířených půdních minerálů je kontrolováno především přítomností (oxy)hydroxidů Fe. Využívání mechanistických povrchových komplexačních modelů při modelování adsorpce na minerální směsi smíchané v poměrech odpovídajících reálnému zastoupení minerálních fází v půdách může být vhodným nástrojem predikce procesů zodpovědných za transport a zadržování Cr(VI) v půdě.

**Klíčová slova:** Cr(VI), adsorpce, povrchové komplexační modely, vícesložková směs půdních minerálů

# Abstract

Due to its toxicity, the Cr(VI) is known as a substance with negative effects on the environment. Understanding of Cr mobility, speciation and its toxicity helps to prevent negative impacts of this contaminant in soils, natural waters and atmosphere. This diploma thesis deals with a mechanism of Cr(VI) adsorption on to mixture of selected soil minerals as quartz, kaolinite and ferrihydrite based on mineralogical and chemical composition of the real contaminated soil. Main goal of diploma thesis is to test the selected surface complexation model, the DLM (diffuse layer model), which could be able to capture the process of Cr(VI) adsorption in natural heterogenic systems like soils. Component additivity approach (CA) was tested. The adsorption experiments were performed with three different concentrations of Cr(VI) ( $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ) as a function of pH at different ionic strengths. Obtained data were used for modelling of adsorption edges and for DLM testing. Results confirmed, that Cr(VI) adsorption in synthetic mixture of enlarged soil minerals, is controlled mainly by presence of Fe-(oxy)hydroxides. The mechanistic surface complexation models used for modelling of Cr(VI) adsorption onto synthetic mineral mixtures, based on real mixed ratios of representative mineral phases in soils, can be useful for prediction of processes responsible for transport and retention of the Cr(VI) in soils.

**Keywords:** Cr(VI), adsorption, surface complexation models, mixtures of soil minerals

## Obsah

Úvod.....	10
Cíle práce.....	12
1 Charakteristika vybraného kovu .....	13
1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti chromu.....	13
1.1.1 Oxidační stavy a sloučeniny chromu.....	14
1.2 Výroba a průmyslové využití.....	14
1.3 Chrom v životním prostředí .....	16
1.3.1 Chrom ve vodě .....	18
1.3.2 Chrom v ovzduší.....	19
1.3.3 Chrom v půdě.....	20
1.3.4 Znečištění složek životního prostředí.....	22
1.4 Účinky chromu na člověka .....	24
1.4.1 Biologický význam chromu.....	24
1.4.2 Toxicita chromu.....	25
1.5 Regulace.....	26
2 Adsorpční procesy.....	28
2.1 Sorpční a iontovýměnné vlastnosti půd.....	28
2.2 Snižování kontaminace v životním prostředí .....	30
3 Povrchové komplexační modely .....	33
3.1 Aplikace povrchových komplexačních modelů pro pevné fáze a přírodní systémy .....	34
3.2 Typy povrchových komplexačních modelů (SCMs).....	35
3.2.1 Konstantní kapacitní model (CCM) .....	36
3.2.2 Model rozptýlených vrstev (DLM).....	37
3.2.3 Model trojitě vrstvy (TLM) .....	37
3.2.4 Model jedna-pK (One – pK Model) .....	38
3.3 Měření a odhad povrchových parametrů pro jednotlivé typy modelů .....	39
3.4 Přístupy modelování povrchové komplexace na vícesložkových směsích .....	42
4 Metodika.....	43
4.1 Modelová kontaminovaná lokalita a příprava syntetické směsi půdních minerálů .....	43
4.2 Adsorpční experimenty.....	46
4.3 Modelování povrchové komplexace .....	48



5	Výsledky a diskuse.....	49
5.1	Složení syntetické směsi.....	49
5.2	Adsorpce Cr(VI) v syntetické směsi křemen, kaolinit a ferrihydrit .....	52
5.3	Modelování povrchové komplexace .....	57
	Závěr .....	63
	Seznam použité literatury.....	65

# Úvod

V současnosti se problematika vstupu, chování a působení látek antropogenního původu na složky životního prostředí dostává do popředí zájmu odborné i laické veřejnosti. Jednou z nejvýznamnějších složek životního prostředí je půda, která je substrátem pro růst rostlin a základním článkem potravního řetězce. Z toho důvodu je velmi důležité předcházet její kontaminaci. Kontaminovaná půda má značný negativní vliv na zdraví člověka, což může být způsobeno přímým stykem člověka s kontaminovanou půdou, nebo zprostředkovaně přes vodu a potravní řetězec (Borůvka et al., 1996).

Jedním z prvků, které jsou zodpovědné za kontaminaci půdy, je chrom. Jedná se o důležitý prvek pro průmysl a často se používá k výrobě různých slitin, barviv a mnoho dalších aplikací a produktů, což znamená, že se do životního prostředí dostává z celé řady zdrojů, a díky své toxicitě, má velmi negativní vliv na všechny složky životního prostředí. (Bencko et al., 1995).

Toxicita, rozpustnost a pohyblivost chromu jsou značně závislé na jeho oxidačním stavu. Expozice šestimocného chromu může způsobit karcinomy dýchacích orgánů, mutace, chromozomové odchylky a poškození DNA, zatímco trojmocný chrom je téměř netoxický (Petrлік et al., 2014). Šestimocný chrom je také více rozpustný než chrom trojmocný a v půdě je na rozdíl od trojmocného vysoce mobilní, stejně tak ve vodním prostředí (Caroli, 1996).

Chování chromu v půdách dále velmi závisí také na vlastnostech prostředí, ve kterém se vyskytuje, především na obsahu jílových částic, redox-potenciálu půdy, rozložitelnosti půdní organické hmoty a na pH. Předěšlé studie (Fendorf, 1995) ukázaly, že Cr(VI) má tendenci zachovávat se v minerálech s vysokým počtem nulových nábojů, jako je například goethite nebo ferrihydrit, které mohou sledovat jejich mobilitu, reaktivitu a biologickou dostupnost v přírodních systémech (Xie et al., 2015).

Osud chromu v půdách a propustných horninách může být řízen jeho adsorpční schopností na pevné materiály, vodní komplexy s rozpuštěnými organickými ligandy a s komplexy s trojmocnými látkami na povrchu (Alessi et Fein, 2010). Pro adsorpční procesy je tedy důležitý především půdní sorpční komplex,

který se skládá s půdních koloidů. Tyto nejmenší půdní částice poskytují velký povrch, na který se může chrom snadno navázat, za vzniku komplexů a stát se tak součástí půdního systému (Ponec et al., 1968). Pochopení těchto adsorpčních mechanismů, je velmi důležité pro volbu správné sanační technologie (Ekosystem, 2012). Práce jako je tato tedy eventuálně může posloužit jako teoretický podklad pro různé sanační aktivity na reálně kontaminovaných půdách.

Aplikace přístupu modelování povrchových komplexací, pro predikci distribuce kontaminantů na směs geosorbentů, je někdy obtížná. Nicméně mechanistické povrchové komplexační modely (Surface Complexation Models – SCM) mají zřetelné výhody oproti empirickým modelům, a to, že mohou být využity pro systémy rozdílných iontových sil, pH a různě složených směsí (Alessi et Fein, 2010).

K popisu adsorpčního chování šestimocného chromu byly použity různé druhy modelů, například konstantní kapacitní model (Constant Capacitance Model - CCM), model rozptýlených vrstev (Diffuse – Layer Model - DLM) a model trojitě vrstvy (Triple – Layer Model - TLM) (Goldberg, 2013). Názory na účinnost jednotlivých modelů se různí. Goldberg (2013) uvádí, že pro popis chromanů je nejvhodnější DLM. Tento model však není schopen popsat komplexy vnější sféry, což představuje nevýhodu zejména tehdy, kdy je adsorpce silně ovlivněná změnami iontové síly (Komárek et al., 2015). V tomto případě je tedy vhodnější použít TLM, který popisuje komplexy vnitřní i vnější sféry (Koretsky, 2000). Modely se také liší v počtu parametrů, které vyžadují. Těchto parametrů je dohromady sedm, a zatímco DLM vyžaduje pouze tři z nich, TLM vyžaduje všech sedm parametrů, což jeho aplikaci činí mnohem náročnější (Hayes et al., 1991).

Díky použití povrchových komplexačních modelů pro vícesložkovou směs, za použití přístupu přidávání komponentů CA (Component Additivity Approach), bychom se měli více přiblížit k pochopení adsorpčních mechanismů Cr(VI) v půdě.

# Cíle práce

Cílem této práce je zhodnotit adsorpci Cr(VI) na syntetickou směs půdních komponentů, které byly vybrány na základě mineralogického a chemického složení reálné kontaminované půdy. K dosažení celkového cíle byly stanoveny následující kroky:

1. Vytvoření adsorpčních hran k získání adsorpčních experimentálních dat, které byly použity jako vstupní údaje pro geochemické modelování adsorpce.
2. Adsorpční proces byl popsán povrchovým komplexačním modelem (DLM).
3. Při popisu adsorpce ve vícesložkové směsi sorbentů byla testována metoda CA (component additivity approach), která předpokládá, že jednotlivé půdní složky navzájem neinteragují, že každý povrch je dostupný interakci s kapalnou fází, a že vznikající povrchové komplexy Cr(VI) jsou identické tím, že vznikají při adsorpci na jednotlivé půdní složky v samostatném adsorpčním systému.

Hlavním cílem této diplomové práce tedy je, otestovat CA přístup na syntetickou směs půdních minerálů, za účelem předcházet negativním vlivům Cr(VI) na složky životního prostředí.

# 1 Charakteristika vybraného kovu

## 1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti chromu

Chrom je stříbrolesklý, velmi tvrdý a křehký kov. Řadíme ho do skupiny VI. B periodické tabulky prvků. Patří mezi tzv. přechodné kovy, nebo-li d-prvky, a s tím souvisejí jeho chemické a fyzikální vlastnosti (Greenwood et Earnshaw, 1993). Souhrn základních fyzikálních a chemických vlastností je uveden v Tabulce 1. Rozpouští se ve zředěných neoxidujících kyselinách chlorovodíkové a sírové. V oxidujícím prostředí se pasivuje – proto se v HNO<sub>3</sub> nerozpouští. Po vytvoření pasivující vrstvy odolává i zředěným neoxidujícím kyselinám (Leško et al., 2000).

V důsledku přítomnosti většího počtu valenčních elektronů chrom dobře tvoří slitiny a komplexní sloučeniny, které jsou barevné a stabilní. Chrom je odolný vůči vlivu atmosféry a má poměrně vysokou hustotu a teplotu tání (Kraft, 1998). V neposlední řadě je také dobrý vodič elektrického proudu a tepla (Greenwood et Earnshaw, 1993).

Tabulka 1: Souhrn základních vlastností chromu (Greenwood et Earnshaw, 1993).

Atomové číslo	24
Atomová hmotnost	51,996
Počet přírodních izotopů	4
Elektronová konfigurace	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Elektronegativita	1,56
Hustota při 20 °C (g.cm <sup>-3</sup> )	7,19
Teplota varu (°C)	2670
Teplota tání (°C)	1900

### 1.1.1 Oxidační stavy a sloučeniny chromu

V životním prostředí jsou běžné stavy 0 (kovový chrom), II, III a VI, ale vyskytuje se ve všech formách od –II do VI (Greenwood et Earnshaw 1993). Chrom v oxidačním stavu II vykazuje silné redukční vlastnosti, naproti tomu sloučeniny obsahující chrom s oxidačním číslem VI (chromany a dichromany), vykazují silné oxidační účinky. Ve sloučeninách se chrom vyskytuje v mocenství Cr(II), Cr(III) a Cr(VI), přičemž nejstálější je v oxidačním stavu III, výjimečně se setkáme i se sloučeninami Cr(IV) a Cr(V) (Kraft, 1998). V této práci se zaměřím pouze na některé formy vyskytující se v životním prostředí, a to na Cr(III) a Cr(VI).

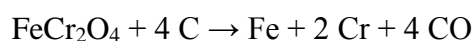
Sloučeniny trojmocného chromu mají obvykle zelenou barvu a jsou neomezeně stálé. (Lepora, 2006).

Šestimocný chrom má schopnost narušovat biologické membrány díky vysokému redox potenciálu v kyselém prostředí (Sander et Navrátil, 2002) a jeho sloučeniny jsou středně silná oxidační činidla. V praxi se s nimi můžeme setkat jako se solemi kyseliny chromové, tedy chromany  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  nebo jako se solemi kyseliny dichromové tedy dichromany  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  (Welch et al., 2005).

V jednotlivých složkách životního prostředí může docházet buď k redukci šestimocného chromu, nebo naopak k oxidaci trojmocného chromu. Redukce zpravidla probíhá za přítomnosti huminových látek, sulfidické síry či za přítomnosti železnatých iontů. K oxidaci může docházet kyslíkem, chlorem nebo ozonem (Janáčková, 2002).

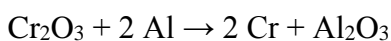
## 1.2 Výroba a průmyslové využití

Chrom se především metalurgicky vyrábí ve vysoké peci redukcí chromitu uhlíkem (koksem):



Výsledkem tohoto postupu je slitina chromu se železem, takzvaný ferrochrom, který se dále může přímo používat při legování slitin s obsahem železa a chromu nebo speciálních ocelí (Bencko et al., 1995).

Čistý chrom se vyrábí složitěji. Nejprve je z chromové rudy připraven dichroman sodný, působením roztaveného hydroxidu sodného, vzniklý dichroman sodný je dále redukován uhlíkem za vzniku oxidu chromitého. Poslední krok je vznik elementárního chromu pomocí redukce oxidu chromitého křemíkem nebo hliníkem (Bencko et al., 1995).



Odolnost chromu vůči vlivu atmosféry se využívá k vytváření ochranných povrchů především na železných předmětech. V kyslíkové atmosféře se ihned tvoří tenká vrstva oxidu, tato vrstva je nerozpustná v kyslíku, díky tomu kov chrání před korozí a také zvyšuje jeho tvrdost (Kraft, 1998). Klasickým příkladem využití této vlastnosti je chromování zařízení a nástrojů používaných v medicíně a v automobilovém průmyslu, v běžném životě můžeme chromované předměty nalézt ve vybavení koupelen, kuchyní a v řadě dalších aplikací.

Chrom je důležitý legující prvek, největší podíl světové produkce chromu tedy najde jednoznačně využití v metalurgickém průmyslu, a to především při výrobě legovaných ocelí. Ve slitině obsah chromu určuje především její mechanickou odolnost a tvrdost. Od obsahu kolem 12 % chromu rozpuštěného v tuhém roztoku je ocel korozivzdorná (pasivace povrchu). Chrom také zlepšuje její žárupevnost a žáruvzdornost. Pro zvýšení tvrdosti (tvorba speciálních karbidů chromu) a prokalitelnosti se používá jako legura u nástrojových ocelí. Podobné druhy ocelí s nižším zastoupením chromu se používají k výrobě frézovacích nástrojů pro opracování dřeva, vysoce výkonných nožů pro stříhání kovů, geologických vrtných nástrojů a v řadě podobných aplikací. Možnost korozivzdornosti a kalitelnosti ocelí legovaných chromem se dále využívá v potravinářském průmyslu, ve vodních strojích (odlitky vodních turbín) atd. Chrom se také přidává do mosazi, čímž se zvětší její tvrdost (Ashby et Jones, 1992).

V potravinářském a chemickém průmyslu mají velké využití také chromniklové oceli, které obsahují 18 % Cr a 8 % Ni. Tyto materiály se používají například při výrobě dělostřeleckých pancířů.

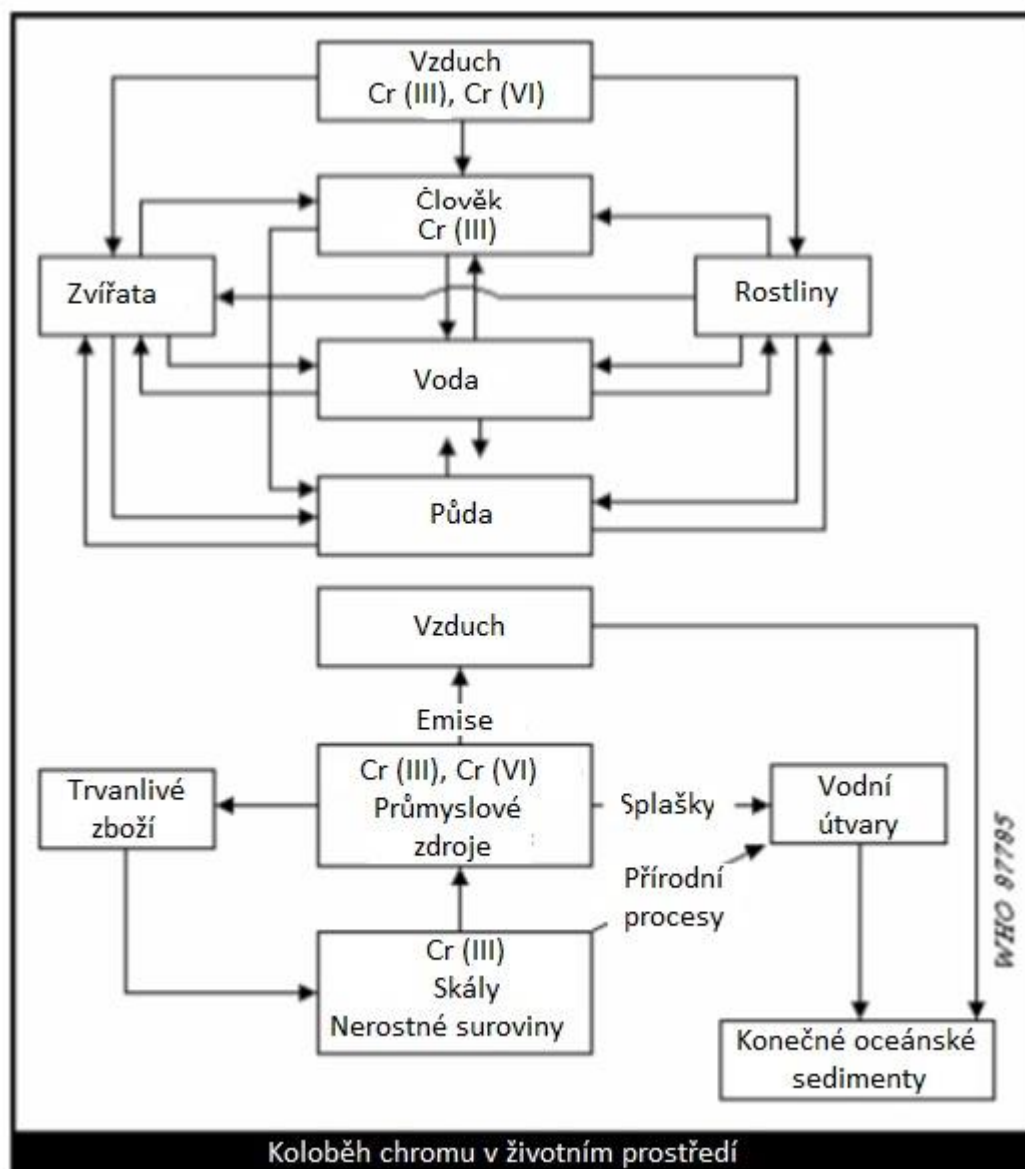
Díky schopnosti vést elektrický proud a teplo se chrom používá ve slitinách s niklem k výrobě topných článků v elektrických odporových pecích a pro výrobu drátových rezistorů (Greenwood et Earnshaw 1993).

Kromě již zmíněného se chrom používá při výrobě zrcadel a významný podíl zaujímá i výroba chromových pigmentů s jejich využitím v tiskařském průmyslu a barvířství, dále také výroba fotografií. V neposlední řadě nalezne chrom využití také při impregnaci dřeva a v mnoha dalších odvětvích (Bencko et al., 1995).

### 1.3 Chrom v životním prostředí

Koloběh chromu v životním prostředí je názorně zobrazený na Obrázku 1. Chrom se vyskytuje ve všech složkách životního prostředí a jeho mobilita a toxicita závisí nejen na okolních podmínkách, ale také na formě, ve které se chrom v prostředí vyskytuje. Například v půdě se chrom zdržuje mnohem déle než v ovzduší, kde jsou jeho koncentrace obecně nízké. Co se týče jeho mobility v půdě, tak Cr(III) je poměrně málo pohyblivý, zatímco Cr(VI), což je toxičtější forma, je v půdě velmi mobilní. (Kočí, 2013).





Koloběh chromu v životním prostředí

Obrázek 1: Koloběh chromu v životním prostředí (Kočí, 2013).

V zemské kůře je průměrný obsah chromu 102 ppm. Přírodní chrom se skládá ze směsi čtyř stabilních izotopů, přičemž nejvyšší podíl, až 83,8 %, zaujímá izotop  $^{52}\text{Cr}$  (Lepora, 2006).

Chrom se v přírodě vyskytuje nejčastěji v rudách chromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a krokoit. ( $\text{PbCrO}_4$ ). Další minerály, které obsahují chrom, jsou například carlsbergit ( $\text{CrN}$ ), brezinait ( $\text{Cr}_3\text{S}_4$ ), uvarovit ( $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ ), tarapacait ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), tongbait ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) a asi sto dalších. Chrom se občas v přírodě nalézá také jako ryzí kov, nejvyšší obsah chromu (87,47 %) má z minerálů vzácný ferechromid ( $\text{Cr}_3\text{Fe}_{0,4}$ ). Mezi mineralogické zajímavosti se řadí vzácný minerál lopezit ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), jedná se

o dosud jediný známý přírodní dichroman, který se nalézá zcela ojediněle pouze v aridních oblastech Chile (Anonymus, 2014).

### 1.3.1 Chrom ve vodě

Ve vodě řek a jezer se koncentrace chromu pohybuje obvykle v rozmezí 1 - 10  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Jeho koncentrace v mořské vodě se pohybuje pouze na úrovni 0,05  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . V městských odpadních vodách může koncentrace chromu dosáhnout až hodnoty 700  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Přítomné Cr(III) mají při neutrálním pH tendenci vytvářet koloidní hydroxidy. Komplexy chromu jsou relativně stabilní při pH nižším než 5, proto je také důležité stanovovat celkový obsah chromu při analýzách vod, tento ukazatel jeho přítomnosti je zásadně spolehlivější, než stanovení pouze rozpustného chromu.

Cr(III) má tendenci vázat se na suspendované částice, díky nim se pak dostává do sedimentů. Cr(VI) se ve vodě většinou vyskytuje ve formě oxyaniontů ( $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a je zde rozpustný při široké škále pH hodnot. Forma toxická pro ryby a prvoky je převážně Cr(VI), ta se však poměrně rychle, za přítomnosti nadbytku organických látek, redukuje na neškodnou trojmocnou formu. I když se většina chromu, který se nachází ve vodě, váže na pevné látky a usazuje se na dně, jeho malé množství se může ve vodě rozpustit. Než se tyto rozpustné chromové sloučeniny usadí na dně, mohou ve vodě přetrvat celé roky. Chrom se příliš nehromadí v tkáních ryb (Bencko et al., 1995).

Směrnice Rady 76/464/EHS o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami, vypouštěnými do vodního prostředí, je hlavní legislativní nástroj evropského společenství (ES) upravující vypouštění chromu a jeho sloučenin do vodního prostředí. Tato směrnice řadí chrom a jeho sloučeniny mezi látky, které mají negativní účinek na vodní prostředí.

V České republice je hlavním legislativním nástrojem, který upravuje zastoupení chromu ve vodním prostředí Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, které stanovuje emisní standardy pro obsah chromu v odpadních vodách vypouštěných z vybraných průmyslových

a zemědělských odvětví, imisní standardy pro obsah chromu v povrchových vodách a také požaduje, aby se jeho obsahu v sedimentech, plaveninách a živých organismech nezvyšoval. Chrom je uveden v Příloze č. 1 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), v platném znění, jmenovitě jako nebezpečná závadná látka.

V Tabulce 2 jsou uvedeny limitní hodnoty obsahu chromu v pitné vodě a povrchových a odpadních vodách. Limitní hodnoty udávají maximálně přípustnou hodnotu rizika pro lidské zdraví, zvířata, rostliny a ekosystém. Limitní hodnoty pro pitnou vodu stanovuje Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, v příloze č. 1 a limitní hodnoty pro odpadní a povrchovou vodu stanovuje Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.

Tabulka 2: Limitní obsahy chromu ve vodách.

Limitní obsahy chromu ve vodách (mg · l <sup>-1</sup> )		
	Chrom	Limit
Pitná voda	Cr <sub>celk.</sub>	0,05
Povrchová voda	Cr <sub>celk.</sub>	0,05
Odpadní voda (průměr)	Cr <sub>celk.</sub>	0,5
	Cr(VI)	0,1

### 1.3.2 Chrom v ovzduší

Obecně je koncentrace chromu v ovzduší nízká. Ve městech se koncentrace chromu v ovzduší pohybuje v rozmezí 10 – 50 ng.m<sup>-3</sup>, vyšší hodnoty byly naměřeny jen výjimečně. Na venkově dosahovaly naměřené roční průměry zřídka hodnot 10 ng.m<sup>-3</sup> (Bencko et al., 1995).

Chromové sloučeniny se v ovzduší vyskytují především v jemných prachových částicích, které se usazují ve vodě nebo na zemi. Chrom se podle svého mocenství řadí do dvou skupin kovů. První skupina zahrnuje kobalt, selen, arsen, telur, nikl a šestimocný chrom. Při hmotnostním toku emisí všech těchto znečišťujících látek vyšším než 10 g.h<sup>-1</sup>, nesmí být překročena úhrnná hmotnostní

koncentrace  $2 \text{ mg.m}^{-3}$  těchto znečišťujících látek v odpadním plynu. Druhá skupina zahrnuje olovo, mangan, zinek, měď, vanad, cín a chrom jiný než šestimocný. Pokud je hmotnostní tok emisí všech těchto znečišťujících látek vyšší než  $50 \text{ g.h}^{-1}$  nesmí být překročena úhrnná hmotnostní koncentrace  $5 \text{ mg.m}^{-3}$  těchto znečišťujících látek v odpadním plynu (Petrlík et al., 2014).

V porovnání s nejčistšími oblastmi Evropy, jako jsou například severské země, jsou průměrné hodnoty zatížení atmosférickou depozicí chromu na území České republiky asi dvakrát vyšší (Vojtěšek et al., 2009).

V Tabulce 3 jsou uvedeny expoziční limity pro chrom v ovzduší pracovišť dle Nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci. Hodnota NPK-P udává nejvyšší přípustnou koncentraci chemických látek v pracovním ovzduší a hodnota PEL vyjadřuje přípustný expoziční limit (Petrlík et al., 2014).

Tabulka 3: Limity chromu v ovzduší pracovišť (Petrlík et al., 2014).

Expoziční limity pro chrom v ovzduší pracovišť ( $\text{mg.m}^{-3}$ )		
Cr	NPK-P	PEL
Cr(II), Cr(III)	1,5	0,5
Cr(VI)	0,1	0,05

### 1.3.3 Chrom v půdě

Obsah chromu v půdě se pohybuje v široké škále, od stopového množství do hodnot kolem  $250 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Chrom se v půdě vyskytuje převážně ve formě Cr(III), což je forma, která je pro rostliny málo dostupná. Ohrožení člověka je tedy nepravděpodobné i v případě, že požívá zemědělské produkty, které byly vypěstovány v oblasti nadměrně kontaminované chromem. Vyšší množství chromu přijímají obvykle rostliny, ve kterých se hromadí železo. Ke zvýšení obsahu chromu v půdě přispívá například používání fosforečných hnojiv. Na silně kontaminovaných půdách se toxicita chromu projevuje především snížením výnosů (Bencko et al., 1995).

V Tabulce 4 jsou uvedeny maximálně přípustné hodnoty chromu v půdách dle vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, tato vyhláška obsahuje rizikové prvky v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu (Petrlík et al., 2014).

Tabulka 4: Maximálně přípustné hodnoty chromu v půdách (Petrlík et al., 2014).

Maximálně přípustné hodnoty (mg.kg <sup>-1</sup> )				
Kov	Výluh 2M HNO <sub>3</sub> (výluh roztokem 2M HNO <sub>3</sub> při poměru půdy k vyluhovačce 1:10)		Celkový obsah (rozklad lučavkou královskou)	
	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy
Cr	40	40	200	100

Rizikové prvky setrvávají v půdě poměrně déle než v hydrosféře a atmosféře a také detoxikace půdy technickými prostředky je ve srovnání s hydrosférou a atmosférou velmi omezená. Kontaminace půdy se zvyšuje úměrně s chemizací a intenzifikací zemědělské a průmyslové výroby, zvláště ve svrchní vrstvě. Kromě zvýšeného používání průmyslových hnojiv a atmosférických spadů má znečištění půdy převážně bodový charakter (Beneš, 1993).

Osud prvků v přírodním koloběhu je podstatně více ovlivňován základními půdními vlastnostmi, než hydrologickými a atmosférickými podmínkami, protože půda je jejich nejsilnějším přírodním pufrem.

Určitou sorpční kapacitu vykazuje každá půda a v přirozeném, nekontaminovaném stavu je nasycena zejména hořčíkem a vápníkem. Ovšem většina těžkých kovů vykazuje podstatně vyšší schopnost sorpce a dokáže vytěsnit tyto přirozeně nasorbované prvky. Toto je tedy fáze, kdy půda chrom zadržuje a zásadním způsobem tak snižuje jeho riziko vůči okolnímu prostředí. Pokud však kontaminace pokračuje, dojde v určitém okamžiku k nasycení sorpční kapacity půdy tímto kontaminujícím kovem a jeho další šíření, například do podzemní vody, již není půdou omezováno. V této fázi chrom představuje velké nebezpečí, neboť pouze změnou okolních podmínek (např. poklesem pH při kyselém dešti) může docházet k jeho nárazovému uvolňování do životního prostředí (Kůsová, 2006).

Mobilita chromu v půdě tedy závisí na obsahu jílových částic, redox-potenciálu půdy, rozložitelnosti půdní organické hmoty a na pH. Většina půdního chromu je v málo pohyblivé formě, jako Cr(III) ve strukturách oxidů hliníku a železa, které v těchto oxidech zastupuje, díky své podobnosti iontového poloměru. V oxidačních podmínkách se oxiduje na Cr(VI), který je velmi mobilní v kyselých i alkalických půdách (Caroli, 1996).

Při stejném redox-potenciálu půdy však alkalická reakce podporuje vznik Cr(VI) a kyselá reakce tvorbu Cr(III). V kyselém prostředí tvoří Cr(III) ionty rozpustné komplexy, naopak v alkalickém prostředí se srážejí jako hydratované oxidy a hydroxidy, které jsou rozpustné jen omezeně.

Půdní reakce ovlivňují, mimo jiné, i sorpci chromu, směrem od kyselé reakce k alkalické se adsorpce jílovými minerály u chromu trojmocného zvyšuje a u šestimocného snižuje (Beneš, 1994).

Stejně jako může proběhnout oxidace Cr(III) na Cr(VI), nastává zpětně i redukce šestimocného chromu na trojmocný, zpravidla mikrobiální a za přítomnosti organické půdní hmoty, která je snadno rozložitelná. I když chrom není charakteristický vysokou bioakumulací, jeho obsah se v půdním profilu snižuje směrem od humusového horizontu.

Vyluhovatelnost chromu z půdy je velmi malá a jeho obsahy, zjištěné ve výluzech, jsou nízké. Například ve výluhu octanu amonného to je 0,1 až 1 % celkového obsahu, při pH 7 a výluh kyseliny dusičné zachytil pouze 34 % celkového obsahu chromu, koncentrace kyseliny dusičné zde byla 1 mol.l<sup>-1</sup>. Chrom se tedy v půdním roztoku rozpouští poměrně málo, je proto překvapivé, že rostliny ho z půdy přijímají poměrně snadno (Beneš, 1994).

### 1.3.4 Znečištění složek životního prostředí

Znečištění složek životního prostředí chromem je přetrvávající problém a existuje celá řada zdrojů tohoto znečištění. Možnými zdroji jsou především povrchové úpravy kovů, odpadní vody z provozů barevné metalurgie, textilního a kožedělného průmyslu. Dalším zdrojem znečištění je používání sloučenin chromu

jako antikoročních přísad v chladicích systémech, zde mohou přispívat i ke znečištění volného ovzduší. Zpracovávání kůží, textilní výroba a výroba barviv a pigmentů vede k uvolňování Cr(III) a Cr(VI) také do vodních toků. Voda v řekách může být znečištěna i odpadními vodami ze závodů zabývajících se chromováním, dále z papírenství a strojírenství (např. výroba neželezných slitin, nekorodující oceli).

Se zdroji chromu na pracovištích se můžeme setkat v následujících oborech (v závorce je uvedena příslušná forma chromu): svařování nerez oceli (CrVI), výroba chromu (CrVI), chromování (CrVI), železochromová výroba (CrIII a CrVI), chromové pigmenty, barviva (CrIII a CrVI) a zpracování kůží (CrIII), dále pak při činnostech jako je například údržba a obsluha kopírovacích strojů (CrVI), výroba baterií (CrVI), výroba svíček (CrIII a CrVI), výroba gumy (CrIII a CrVI) a výroba tiskáren (CrIII a CrVI).

Konkrétní zdroje znečištění vod chromem v České republice jsou například: Snaha Brtnice či Spolchemie Ústí nad Labem, Synthesia Pardubice, Aktiva s.r.o. Kaznějov, Hutní závody, a.s. Břidličná, Energoaqua, a.s. Rožnov, Kara Trutnov, Mars Svratka, a.s., Kovopol a.s. Police nad Metují (Petrлік et al., 2014).

Chrom uniká do půdy nebo podzemní vody také ze špatně zabezpečených skládek. Může se uvolňovat do prostředí i při nakládání s odpady, které obsahují chrom, jako jsou například odpadní kaly, komunální odpad či odpady z pokovování a zpracování kovu. Množství chromu v půdách zvyšují také imise, které vznikly z emisí energetiky při spalování uhlí (Beneš, 1994).

Nejvyšší úniky chromu do prostředí v roce 2013 byly, podle Integrovaného registru znečištění, v odpadech, a to přes 3,5 tisíce tun chromu. Nadlimitních úniků bylo v tomto směru nahlášeno 223, jen do vody bylo nahlášeno nadlimitní vypouštění skoro čtyř tun chromu.

Zatímco v roce 2012 dosáhla světová těžba chromitu 24 Mt (Anonymus, 2014), v roce 2013 to bylo už přes 26 milionů tun. Největšími producenty jsou dlouhodobě Jihoafrická republika a Kazachstán (Petrлік et al., 2014).

Na území České republiky se nenachází žádné zásoby chromu, například v roce 2011 bylo dovezeno 8000 tun chromových rud a jejich koncentrátů za průměrnou dovozní cenu 11200 Kč/t (Starý et al., 2012).

Toxicita chromu závisí na jeho formách (valencích). Když se chrom dostane do půdy, dojde k fyzikálně-chemickým změnám a nastane jeho sorpce do biogeochemického koloběhu. Důsledkem toho je vnik nebo zánik řady látek, které zvyšují nebo také snižují jeho toxicitu v prostředí. Přesto, že krátkodobý toxický vliv těžkých kovů je relativně znám, o jejich dlouhodobé pomalé akumulaci, typické pro půdy, toho zatím mnoho nevíme (Beneš, 1993).

Vzhledem k tomu, že jsou některé sloučeniny chromu vysoce toxické a karcinogenní, emise chromu do prostředí, kde se může akumulovat (např. sedimenty a zeminy), jsou velmi nežádoucí. Z takových rezervoárů se může chrom uvolnit i za mnoho let, například změnou vnějších podmínek, a způsobit závažné škody a zdravotní rizika (Kafka et Punčochářová, 2002).

Šestimocný chrom je pro většinu rostlin velmi toxický a jeho vysoký obsah v půdě se projevuje snížením její úrodnosti. Každá rostlina je na chrom jinak citlivá, například hrách a ječmen jsou více citlivé, než kukuřice a pšenice, u těch byl, ještě při koncentraci chromu  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ , zaznamenán příznivý vliv na růst a výnos, naproti tomu ovsu škodil již při koncentraci  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Beneš, 1994).

Je tedy patrné, že některé rostliny (včetně zemědělských – např. obilí) přijímají z půdy určitou koncentraci chromu, ale tu většinou zadrží ve svém kořenovém systému, a chrom díky tomu nepřechází do dalších pletiv, které tvoří nadzemní části. Kůsová (2006) a Kafka et Punčochářová (2002) uvádí, že rostliny vstřebávají chrom pouze v chelatované formě a nikoliv anorganické sloučeniny chromu, které jsou rozpuštěné v půdním prostředí.

## 1.4 Účinky chromu na člověka

### 1.4.1 Biologický význam chromu

Mocenství chromu hraje roli i z hlediska biologických účinků na organismus. Kupříkladu trojmocný chrom je pokládán za nezbytnou součást denní stravy a je prospěšný, kdežto chrom šestimocný má účinky negativní a řadí se mezi potencionální karcinogeny (Lepora, 2006). Zdravotní studie se tudíž musí zaměřovat



nejen na obsah chromu v prostředí, nýbrž hlavně na formu (mocenství) v jaké se chrom dostává do kontaktu s organismy (Stearns et al., 1995).

Dostatek chromu v organismu je nezbytný pro zpracování cukrů a tuků. Napomáhá stabilizovat tuk v krvi a utlumuje chuť na sladké. Ve farmaceutických přípravcích se chrom používá ke kontrole tělesné hmotnosti. Údajně (neprokázáno), jakožto doplněk sportovní stravy, zlepšuje růst svalové hmoty. Naopak nedostatek chromu vyvolává stres, únavu, úbytek tělesné hmotnosti a snižuje schopnost odstraňování glukózy z krve (Kamen, 2000). Doporučená denní dávka je cca 0,1 mg (Stearns et al., 1995).

Běžná populace je působení chromu vystavena zejména konzumací potravin, které ho obsahují. Každý člověk denně požije, společně s vodou a jídlem, malé množství chromu. Převážná část takto zkonzumovaného chromu opustí tělo vyměšováním za několik dní a do krve se nikdy nedostane. Zbytek, asi 0,4 až 2,1 %, se dostane přes stěvnu do krve, ta pak tuto látku rozšíří do celého organismu, kde chrom přispívá k důležitým funkcím. Nakonec se chrom dostane do ledvin a za několik dní je vyloučen spolu s močí.

Přehled přípustných koncentrací chromu v potravinách uvádí Příloha č. 2 k Vyhlášce Ministerstva zdravotnictví č. 53/2002 Sb., kterou se stanoví chemické požadavky na zdravotní nezávadnost jednotlivých druhů potravin a potravních surovin, podmínky použití látek přídatných, pomocných a potravních doplňků. Pro kakao je to 3 mg/kg chromu. Pro potraviny skupiny A je stanovená přípustná mez obsahu chromu 0,2 mg/kg a pro potraviny skupiny B je to 4,0 mg/kg. Pro nápoje skupiny A je stanovená přípustná mez obsahu chromu 0,1 mg/kg a pro nápoje skupiny B je to 1,0 mg/kg (Petrлік et al., 2014).

## 1.4.2 Toxicita chromu

Šestimocný chrom způsobuje při velmi malých koncentracích lehké podráždění nosní sliznice a krvácení z nosu, pokud jsou jeho koncentrace vyšší, připojuje se k těmto nepatrným příznakům nekróza jednotlivých míst nosní sliznice, vředy a nakonec může dojít k proděravění chrupavčité části nosní přepážky. K tomu

dochází u dělníků, kteří u chromování pracují, při koncentracích par chromové kyseliny od 0,1 po 5,6  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Lazarev, 1959).

Právě v případech vdechování mlhy kyseliny chromové byly popsány akutní otravy, kdy byly převážně postiženy také dolní cesty dýchací. Prach dichromanu draselného zase může způsobit závrať, zvracení, mrazení, zrychlení tepu a bolesti v oblasti žaludku. Projevem chronického účinku jsou bolesti hlavy, hubnutí a zvýšená náchylnost k zánětlivým a vředovým onemocněním zažívacího traktu. Při inhalaci prachů Cr(VI) mohou být vyvolány astmatické potíže. Často také dochází k poškození ledvin a jater. Významným protijedem je kyselina askorbová, neboli vitamin C, která způsobuje redukci Cr(VI) na téměř netoxické nebo málo toxické sloučeniny Cr(III) (Lazarev, 1959).

Zdravotně nejzávažnější účinky chromu jsou jeho karcinogenní účinky. Adenokarcinom nosní sliznice byl popsán už v roce 1890 a v roce 1932, byly popsány první případy rakoviny plic u osob, které byly dlouhodobě exponované šestimocnému chromu (Bencko et al., 1995).

Jelikož jsou některé sloučeniny šestimocného chromu dávány do souvislosti s rakovinou plic u lidí, kteří pracují s chromem, zařadil americký Úřad pro zdraví a služby (Department of Health and Human Services) mezi karcinogeny následující sloučeniny: chroman strontnatý, chroman vápenatý, chroman zinečnatý (žluť zinková), chroman olovnatý, oxid chromový a dichroman sodný. Šestimocný chrom označila Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer - IARC) za lidský karcinogen, naopak sloučeniny chromu trojmocného nejsou podle této agentury klasifikované jako karcinogenní pro lidi (Petrlík et al., 2014).

## 1.5 Regulace

Podle Směrnice 2002/95/ES – RoHS, o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních, je od roku 2006 omezeno používání šestimocného chromu v elektronických a elektrických zařízeních v Evropské unii (Šuta, 2013). V ČR je povinné ohlašovat vypouštění chromu do

životního prostředí na IRZ (integrovaný registr znečišťování). Chrom se sleduje ve všech typech úniků a přenosů s ohlašovacími prahy stanovenými pro úniky do půdy na 50 kg/rok, do vody také 50 kg/rok a do ovzduší na 100 kg/rok. Ohlašovací prahy pro přenosy v odpadech jsou stanoveny na 200 kg/rok a v odpadních vodách na 50 kg/rok. (Bujalský et al., 2015).

## 2 Adsorpční procesy

### 2.1 Sorpční a iontovýměnné vlastnosti půd

Sorpce je proces, při kterém půda poutá (zadržuje) nejrůznější sloučeniny, molekuly, ionty, jinými slovy se tedy jedná o hromadění jedné látky (sorbatu) na povrchu jiné látky (sorbentu). To vede ke zvýšení koncentrace poutané látky na sorbentu.

Jednou z nejdůležitějších charakteristik půdy z hlediska vázání původních i dodaných živin v půdě a také z hlediska vazby potencionálních kontaminantů je její sorpční komplex. Půdní sorpční komplex je soubor půdních koloidů, které se, jakožto nejmenší půdní částice s největším povrchem, nejvíce podílejí na výměnných reakcích a tedy i na procesu sorpce u půd (Ponec et al., 1968).

Názorné jsou klasické Gedroicovy (1963) představy o půdní sorpci, který podle způsobu zadržování látek v půdě rozeznával tyto typy sorpce:

- *Mechanická sorpce* – je uskutečněna mechanickým zadržením hrubě disperzních částic, nebo velkých agregátů koloidních částic (hydro- a xerogelů) a sraženin v zúžených, jemných, slepě zakončených a zakřivených pórech půdy. Na nich adsorbované ionty a molekuly se tak zadržují společně s nimi. Půda obsahuje, jakožto útvar pórovitý, hrubé transportní póry, kterými se pohybuje voda, která unáší rozptýlené a rozpuštěné částice. Tyto částice se při pohybu zadržují a ukládají v rozvětvených a slepě zakončených pórech.
- *Fyzikální sorpce* – je spjata s povrchovými jevy na rozhraní fází. Jejím projevem je pokles koncentrace molekul v půdním roztoku a naopak zvýšením koncentrace molekul na povrchu pevné fáze. Důsledkem zmenšení celkové povrchové plochy, nebo změny povrchového napětí, při adsorpci povrchově aktivních látek, je při fyzikální adsorpci pokles volné povrchové energie v systému.

- *Fyzikálně chemická (výměnná) sorpce* – projevuje se výměnnou adsorbovaných kationtů okolního půdního roztoku ve vyváženém poměru. Právě této sorpci přikládal Gedrojc (1963) největší význam.

Pro výměnnou sorpci kationtů je nejdůležitější sorpční komplex půdy, který je složený z minerální části (alumosilikátů) a organické části (organominerální sloučeniny). Energie výměny kationtů je přímo úměrná jejich valenci a u kationtů stejné valence jejich atomové hmotnosti (Gedroic, 1963).

- *Chemická sorpce* – ta ireverzibilně zadržuje v půdě takové ionty, které za daných podmínek vytvářejí málo rozpustné sloučeniny (sraženiny, precipitáty). Tyto sloučeniny jsou zadrženy mechanicky v pevné fázi v adsorbčních pórech a stávají se tak její součástí. Chemický princip, který ovládá tento typ sorpce, je produkt rozpustnosti vznikající sloučeniny. Čím méně je produkt rozpustný, tím pevněji je adsorbát půdou zadržen.

- *Biologická sorpce* – ta se projevuje adsorpcí, tím způsobem, že látky rozpuštěné v půdním roztoku jsou přijímány zelenými rostlinami a půdními organismy. Biologická sorpce je významná, z toho důvodu, že je selektivní neboli výběrová. Organismy totiž přijímají jen prvky, které potřebují k životu. Tato sorpce je pevná, ale dynamická, protože minerální látky a dusík vázané v organismu jsou nerozpustné ve vodě. Po odumření organismu a jeho mineralizaci se znovu zpřístupní.

Půdní koloidy (směs částic v půdě, ovlivňujících poutání vody a živin, soubor půdních koloidů, které se podílejí na výměnných reakcích, nazýváme půdní sorpční komplex), které zatupují amfoterní polární adsorbenty, mají na povrchu náboje kladné i záporné, které vytváří konstituční elektrickou dvojrivrstvu. Negativních nábojů je více než kladných, proto je celkový výsledný náboj záporný a při výměně se adsorbují kationty.

Zdrojem negativních nábojů jsou izomorfní substituce (záměny) iontů v jílových minerálech a jejich krystalových mřížkách (Al za Si v tetraedrech, Mg(II), Fe(II) za Al(III) v oktaedrech), disociace  $H^+$  iontů silanolových skupin (Si -OH),

kteře se vytváří přerušenm návaznosti krystalových mřzek jílových minerálů na hranch a rozích, a to je spojeno s hydroxylací (hydroxylace je adsorpce  $H^+$  a  $OH^-$  iontů). K výslednému zápornému náboji přispv také disociace  $H^+$  iontů z minerálních a organických kyselin.

Zdrojem kladných iontů jsou hydratovane oxidy (Al, Fe, Mn) a aloktaedry krystalových mřzek alumosilikátů. Ty př styku s roztokem adsorbují  $H^+$  iont na rozích a hranch krystalů.

Celkovy počet nábojů na jednotku povrchove plochy je hustota povrchového náboje půdních adsorbentů určující celkovou schopnost půdy vyměňovat kationty, tedy velikost hodnoty T, vmnne kapacity půdy pro kationty (Ledvina et Horáček, 1997).

Sorpce aniontů v půdách ovlivnje zejména vznik kladných nábojů na minerálních i organických koloidech v acidofilním psted, př kterm nastává disociace některých funkčních skupin (např.  $OH^-$ ) a kladny náboj koloidu, ktery vznikl, může být neutralizovan negativním nábojem iontu z půdního roztoku (např.  $H_2PO_4^-$ ). Schopnost vmnne sorpce aniontů vykazují také nktere sraženiny a amorf gely v půdě. Vmnn sorpce aniontů je hlavn v neutlnch půdách mal (pohybuje se v rozpětí 1-5 %), z důvodu poměrně nízkého obsahu kladných nábojů v půdě (Richter, 2004). S kyselostí půdy vmnn sorpce aniontů stoupá v souvislosti se zvyšovanm pozitivního náboje bazoid, zvlst půdních sesquioxidů, je tedy přmo spojena s přítomnost bazoid, ktere mají kladny náboj (Horáček et al., 1994).

## 2.2 Snižování kontaminace v životním psted

Sloučeniny šestimocného chromu jsou vznamne přmyslove produkty, ktere se používají v řadě procesů. Kč unikm těchto sloučenin dochází na mnoha lokalitách, napřklad v důsledku špatného způsobu používání nebo skladování. Výzkumy dokazují, že se silne toxicky  $Cr(VI)$  může přimřenou rychlostí redukovat organickými látkami, ktere se vyskytují v podzemní vodě nebo pd. Na lokalitách, ktere jsou kontaminovane šestimocným chromem, jenž je zpravidla dobře rozpustny,

bývá běžným způsobem sanace odtěžení nebo odčerpání podzemní vody. Během sanačního čerpání je většinou snadno odstraněna určitá část Cr(VI), zbytek je však pevně poután k půdě a čerpání podzemní vody je zde neúčinné. Další sanační technologií, kterou lze použít k odstranění chromu je tzv. srážení těžkých kovů in situ, která dosud není příliš rozšířená, ale do budoucna se počítá s širší aplikací. Tato technologie je založena na imobilizaci těžkých kovů a provádí se pomocí gravitačního zasakování chemických přípravků do vrtů. Následně vzniklá sraženina přetrvává v půdě, aniž by představovala jakoukoliv ekologickou zátěž. Další možností je použít jednoduché zadržovací metody, kdy je kontaminované území, úplně nebo částečně, uzavřeno do neprůchodné bariéry (ochranné drény, těsnicí stěny, která zabrání průniku kontaminantu do vnějšího prostředí (Ekosystem, 2012).

K sanačním technologiím můžeme přiřadit také využití přirozené atenuace organických látek v horninovém prostředí. Jedná se vlastně o pasivní sanační metodu. Princip spočívá v poznatku, že v horninovém prostředí může různými vlivy samovolně docházet k postupné redukci objemu kontaminantu až na ekologicky únosnou míru, a to i bez jakéhokoliv sanačního zásahu. Využití přirozené atenuace tedy vyžaduje pouze velmi cílený monitoring a průběžné vyhodnocování. Nejčastěji jde o doplňující metodu, uplatňovanou paralelně s různými výše popsányi sanačními technologiemi.

Přirozená atenuace organických látek je součástí tzv. procesu přirozeného snižování kontaminace, který je definován jako souhrn dějů, které se přirozeně vyskytují v životním prostředí a bez lidského zásahu vedou ke snížení množství, koncentrace či toxicity kontaminantů. Pokud je šestimocný chrom přítomen v půdě nebo podzemní vodě za slabě kyselých, neutrálních či slabě alkalických podmínek, pak nastává jeho redukce na chrom trojmocný, který vzniká většinou ve formě málo rozpustné a jeho riziko je ve srovnání s Cr(VI) podstatně menší (Kočí, 2013).

Rozhodování o tom, která sanační technologie (resp. kombinace několika technologií) bude využita, je vždy individuální a řídí se konkrétními podmínkami dané kontaminované lokality, mezi něž patří zejména geologické a hydrologické poměry, prostorové podmínky, existence limitujících faktorů (např. podzemní vedení), druh kontaminantu, intenzita kontaminace a distribuce kontaminantu (Ekosystem, 2012).

Vzhledem k tomu, že se tato práce teoreticky zabývá modelováním mechanismu vazby toxické formy Cr(VI) na půdní složky, potenciálně mohou být zjištěné výsledky teoretickým základem pro takovéto sanační aktivity na konkrétních kontaminovaných lokalitách.



### 3 Povrchové komplexační modely

K pochopení komplexačních reakcí, které probíhají na rozhraní kapalně a pevné fáze např. vody a půdního minerálu, je důležité pochopit povrch substrátu. Minerály se skládají z trojrozměrných mřížek, které se opakují, tato struktura je však ukončena povrchem, který má velmi odlišné vlastnosti od vnitřku krystalu. Na povrchu jsou atomy koordinačně nenasyceny, protože se pojí s méně atomy než ty, co jsou uvnitř. Jelikož byla vazba ukončena při vytváření povrchu, mají kationty přebytek kladného náboje. Tyto kationty se mohou při styku se vzduchem nebo vodou protonovat nebo hydroxylovat, přesněji mohou vytvořit povrch hydroxylových skupin. Následně mohou reagovat se sloučeninami rozpuštěnými ve vodě, vytvářet další typy komplexů a fungovat jako jádra pro rozpouštění minerálů a precipitaci (vícevrstevná adsorpce). Je třeba také zmínit, že se hydroxylový povrch může chovat amfoterně (může protonovat a deprotonovat) a může tak vytvořit náboj na povrchu. Tento náboj závisí na pH roztoku a roztok, který má pozitivně i negativně nabitě buňky v rovnováze, odpovídá pH nulového náboje ( $\text{pH}_{\text{ZCP}}$ ) (Koretsky, 2000).

Povrchové komplexační modely (Surface Complexation Models – SCM) jsou chemické mechanistické modely, které popisují adsorpční fenomén (jev) a využívají při tom rovnovážný přístup. Tyto modely definují druhy povrchových vrstev, chemické reakce, rovnovážné konstanty, rovnováhu hmoty a rovnováhu nábojů, analogicky ke komplexní formaci v roztoku a jejich molekulární vlastnosti mohou být dány termodynamickou hodnotou. Jednou z hlavních výhod povrchových komplexačních modelů je, že berou v potaz náboj jak na povrchu adsorpčního iontu, tak na povrchu pevného sorbentu. Povrchové komplexační modely tvoří rodinu modelů, které mají mnoho stejných vlastností a nastavitelných parametrů. Jednotlivé modely se liší v jejich strukturovém znázornění vazeb tuhého roztoku, což znamená, že se liší umístěním a povrchovým uspořádáním adsorbčních iontů (Goldberg, 2013).

Při metodě SCM známe přesné složení roztoků a díky tomu jsou odstraněny nedostatky, kterými se vyznačují metody izotermické (důkaz pro adsorpci v jednom typu povrchové plochy) nebo iontové výměny při modelování adsorpcí. Velmi dobrou metodou pro povrchové reakční modely jsou povrchové komplexační

modely, které jsou založené na termodynamice a na analogických vodních modelech (Aqueous Speciation models – ASM). Povrchové komplexační modely také představují vylepšení empirických adsorpčních modelů, protože konstanty ( $K^{int}$ ) získané pomocí nich jsou mnohem méně systémově závislé než konstanty získané z empirických modelů. Hodnoty konstanty ( $K^{int}$ ) nejsou závislé na pH, koncentraci adsorbentů nebo na výsledném složení, ale jsou závislé pouze na druhu pevného a adsorbujícího reaktantu a u některých modelů i na iontové síle. Existuje mnoho rozdílných povrchových komplexačních modelů, v této práci však budou popsány jen ty nejvíce užívané (Koretsky, 2000).

### 3.1 Aplikace povrchových komplexačních modelů pro pevné fáze a přírodní systémy

Všechny povrchové komplexační modely byly původně vyvinuty, aby popsaly chování nábojů a iontovou adsorpci iontů na oxidech minerálů. K popisu adsorpčního chování jsou běžně používány různorodé křivky, jako jsou adsorpční izotermy a adsorpční hrany. Adsorpční izotermy popisují iontovou adsorpci, jako vyvažovací funkci iontových koncentrátů, často na roztoku s fixovaným pH, zatímco adsorpční hrany popisují iontovou adsorpci, jako funkci pH, na roztoku o stanovené maximální iontové koncentraci.

Pomocí povrchových komplexačních modelů byly nejčastěji studované oxidy železa, například goethit a ferrihydrit. Později byly modely rozšířeny k zahrnutí adsorpce jílovitých minerálů, organických materiálů a půdních vzorků (Goldberg, 2013).

Na přírodních materiálech, jako jsou například půdy nebo sedimenty, je aplikace povrchových komplexačních modelů velmi omezoována vzácností parametrů, jako je povrchová hustota, reaktivní povrchová oblast a konstanty povrchové stability pro tyto materiály. Jejich odhad a měření jsou často nákladné a složité (Koretsky, 2000). Nicméně, povrchové komplexační modely byly použity k popisu adsorpce na komplexních přírodních a antropogenních materiálech, včetně sedimentů a popílků z obecních spaloven (Fu et Allen, 1992; Fuller et al., 1996; Wang et al., 1997; Davis et al., 1998). Kromě toho byl povrchový komplexační

model také úspěšně použit k popisu adsorpce kovů na buněčné stěny bakterií (Fein et al., 1997; Daughney et al., 1998).

Aby mohly být modely rozšířeny k použití pro přírodní vzorky, je potřeba jistých odhadů a modifikací. U aplikace na přírodní systémy, jako například jílové minerály nebo půdy, se předpokládá, že iontová adsorpce nastane skrze interakci s hydroxylovými skupinami na hranách jílových částic. Působení stále negativně nabitých ploch na základní jílové plochy je v tomto adsorpčním procesu ignorován. Toto zjednodušení ovšem není vhodné hlavně pro anionty, jejichž adsorpční hrany mohou být tímto negativním nábojem ovlivněny (Goldberg, 2013).

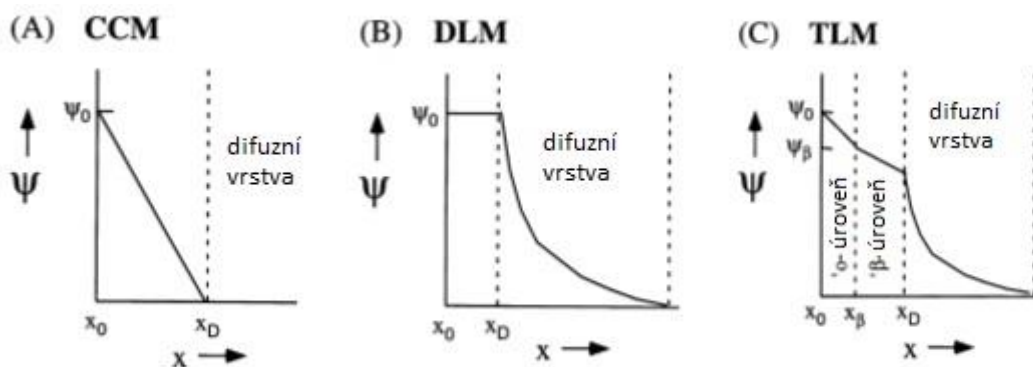
U povrchových komplexačních modelů je předpokladem, že iontová adsorpce probíhá na jedné, či maximálně dvou řadách reaktivních povrchových ploch, což je jasné zjednodušení, protože i jednoduché oxidační minerály obsahují mnoho řad reaktivních hydroxylových skupin. Toto zjednodušení je ale potřebné k udržení množství nastavitelných parametrů na přiměřené úrovni. Přírodní materiály jsou vícemístné směsi, které mají různé druhy reaktivních povrchových funkčních skupin a povrchové komplexační konstanty stanovené pro půdy reprezentují průměrné složené hodnoty pro všechny tyto řady reaktivních povrchových funkčních skupin (Goldberg, 2013).

### 3.2 Typy povrchových komplexačních modelů (SCMs)

Mezi nejpoužívanější SCMs patří Konstantní kapacitní model (Constant Capacitance Model – CCM), Model rozptýlených vrstev (Difuse – Layer Model - DLM), Model trojitě vrstvy (Triple – Layer Model - TLM) a Model jedné-pK (One – pK Model).

Pro adsorpci Cr byly testované DLM (Komárek et al., 2015) stejně jako i CCM a TLM (Xie et al, 2015). Existují různé názory na efektivitu jednotlivých modelů. Goldberg (2013) uvádí, že obecně byl pro popis Cr(VI) nejuspěšnější DLM. Také pro tuto studii byl zvolen DLM, protože se jedná o reprezentativní model s nízkým počtem parametrů, který by mohl dobře popsat adsorpci Cr(VI). Nevýhodou DLM je ovšem to, že nemůže být použit při velkém rozptylu koncentrací

sorbentu (elektrolytu), protože není schopen popsat komplexy vnějších sfér (Hayes et Leckie, 1987; Hayes et al., 1991; Koretsky, 2000; Reich et Koretsky, 2011; Komárek et al., 2015), na rozdíl od TLM, který popisuje komplexy jak sféry vnitřní, tak vnější (Xie et al., 2015). Tento rozdíl je zcela zásadní, také při rozlišování jednotlivých modelů (Obrázek 2).



Obrázek 2: Základní forma elektrického potenciálu ( $\psi$ ), ku vzdálenosti od povrchu: (A) model konstantní kapacity - CCM; (B) model rozptýlených vrstev - DLM; (C) model trojitě vrstvy - TLM. V CCM, specifická adsorpce iontů na povrch zvyšuje náboj na povrchu, který je v závislosti k vzdálenosti iontů od povrchu  $x_D$ . V DLM specifická adsorpce na minerální povrch v závislosti na množství difuzních iontů, místo na množství nedifuzovaných iontů, jako v případě CCM. V TLM se adsorpce vyskytuje ve dvou oddělených vrstvách při  $x_0$  a  $x_\beta$ , v závislosti množině difuzních iontů s vyváženým nábojem (Koretsky, 2000).

### 3.2.1 Konstantní kapacitní model (CCM)

Konstantní kapacitní model popisuje adsorpční mechanismy různých kovových iontů. Aplikace konstantního kapacitního modelu na půdy byla omezena na anionty: fosfáty, aresnáty, selenity, bority, molybdeny, protože rychlost adsorpce kovových kationtů se mění lineárně v závislosti na pH. Pro aplikaci modelů na iontovou adsorpci půdami, jsou předpokládány dvě řady reaktivních povrchových funkčních skupin. Pro první řadu ploch byly vyvinuty monodentátní povrchové komplexy a pro další bidentátní (Goldberg, 2013).

CCM je velmi omezen tím, že jej lze použít pouze při konstantní iontové síle, tedy při stejné koncentraci sorbentu a sorbatu a také při stálé teplotě. Tento model má stejně jako DLM jen jeden set povrchových reakcí, a to pouze pro vnitřní sféru, na

rozdíl od TLM, který má dva sety reakcí odděleně pro vnitřní a vnější sféru (Hayes et al., 1991).

### 3.2.2 Model rozptýlených vrstev (DLM)

Model rozptýlených vrstev je schopen velmi dobře popsat data pro tři zcela odlišné koncentrace iontů, v různých škálách hodnot pH v roztoku. Je také dokázáno, že tento model pasuje na adsorpční hrany pro chromové anionty na goethitu. Aby model pasoval, bylo potřeba ke dvěma mezilehlým chromatovým koncentracím přidat třetí chromový povrchový komplex  $[\text{SCrO}_4^{3-}]$ . Díky tomuto doplnku je model schopen popsat chromatovou adsorpci ve všech různých chromových koncentracích a ve všech škálách hodnot pH v roztoku (Mesuere et Fish, 1992).

Adsorpce různých kovových iontů byla studována na lignocelulózových organických substrátech, které byly extrahované z pšeničných otrub. Zde jsou dvě řady reaktivních povrchových funkčních skupin zvažovány reprezentativními karboxylovými a fenolickými místy. Tato studie ukazuje schopnost DLM popsat adsorpční hrany kovového iontu na organickém materiálu jako funkci (počáteční nebo výchozí) koncentrace kovu, pH roztoku a iontové síly. Tento model je tedy schopen popsat adsorpci kovových iontů na přírodních materiálech (Ravat et al., 2000).

Tento model byl například použitý také k popisu adsorpce arzenu kontaminovaným půdním profilem. V této aplikaci se předpokládalo, že amorfni oxidy železa byly hlavními reakčními adsorbenty. Model byl úspěšný v popisování adsorpce arzenu ve dvou vrstvách, které obsahovaly nejvíce extrakčního železa (Goldberg, 2013).

### 3.2.3 Model trojitě vrstvy (TLM)

Model trojitých vrstev může dobře popisovat adsorpci iontů o různé počáteční koncentraci, jako funkce roztoku pH. Za předpokladu dvou komplexů vnějších sfér

model popisuje adsorpční data kvantitativně pro různé počáteční koncentrace určitého iontu, jako funkční roztok pH.

Model trojitých vrstev byl například schopen popsat adsorpci vápníku, hořčíku a sulfátu na brazilském oxisolu a adsorpci sulfátu na kyselinové půdě lesa. Iontová síla může být u tohoto modelu popsána tak, že se využije mechanismus adsorpce vnějších a vnitřních sfér. Při použití tohoto modelu na dvou kalifornských půdách byla kvalita o trochu lepší s použitím mechanismu adsorpce vnitřních sfér. V této aplikaci bylo předpokladem, že skupiny aluminolů v hranách jílu jsou funkční povrchové skupiny v půdách a konstanty komplexačních povrchů byly stanoveny, jako povrch reaktivních hydroxylů oxidů hliníku. Ty mohou být použity k popisu komplexačních povrchových reakcí, které jsou podřízeny těmto aluminolovým skupinám (Goldberg, 2013).

Dříve zjištěné poznatky byly použity například k popisu adsorpce chromátu na dvou půdách. Zde se předpokládalo, že jen polohy železa na goethitu, které formují monodentáty komplexů vnějších sfér, jsou zapojeny v adsorpci chromátů (Zachara et al., 1988).

### 3.2.4 Model jedna-pK (One – pK Model)

Model jedna-pK byl použit k popisu adsorpce železa, hliníku, a oxidů titanu. Drtivá většina studií doposud použila goethite jako adsorpční materiál. Adsorpční ionty, které byly zkoumány, obsahují kationty: draslík, vápník, kadmium, měď a anionty: fosfáty, aresnáty, selenity, sulfáty, chromáty, laktáty, oxaláty, malonáty, ftaláty, citráty a fulváty (Goldberg, 2013).

Tento model může dobře popsat adsorpci kovových iontů v různých hodnotách roztoku pH a počáteční koncentraci těchto kovových iontů. Může například dobře popsat adsorpci fosfátu skrz velkou škálu roztoků pH a počáteční fosfátovou koncentraci (Bowden et al., 1980). V této aplikaci byla také optimalizována konstanta komplexního povrchu pro adsorpci draslíku (Goldberg, 2013).

### 3.3 Měření a odhad povrchových parametrů pro jednotlivé typy modelů

Řada studií se zabývala porovnáním úspěšnosti CCM, DLM a TLM při modelování povrchové titrace, na základě dat z povrchového adsorpčního napětí různých typů čistých minerálních půd (před sorpcí) a Davis et Kent (1990) zhodnotili některá z těchto porovnání a usoudili, že všechny tři modely jsou stejně úspěšné, při modelování iontové adsorpce v jednoduchých systémech.

Tyto tři modely popisují stejný děj, čili berou povrch sorbentu jako amfoterní povrch pokrytý hydroxylovými skupinami, které jsou schopny reakce se sorbátem a vytvořit tak aniontové nebo kationtové druhy a stvořit povrchové komplexy. Každý model popisuje jiný počet parametrů. Těchto parametrů je celkem sedm:  $K^+$ ,  $K^-$ ,  $N_t$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $K_{cat}$ ,  $K_{an}$ . Jejich rozdělení a popis je zobrazený v Tabulce 5 (Hayes et al., 1991).

Tabulka 5: Rozdělení a popis jednotlivých parametrů (Hayes et al., 1991).

	<b>DLM</b>	<b>CCM</b>	<b>TLM</b>	<b>Popis</b>
<b>Parametry</b>	$K^+$	$K^+$	$K^+$	Protonační konstanta
	$K^-$	$K^-$	$K^-$	Deprotonační konstanta
	$N_t$	$N_t$	$N_t$	Povrchová hustota (počet povrchových míst/nm <sup>2</sup> )
		$C_1$	$C_1$	Kapacita vnitřního povrchu
			$C_2$	Kapacita vnějšího povrchu
			$K_{cat}$	Síla vazby kationtu v elektrolytu
			$K_{an}$	Síla vazby aniontu v elektrolytu

Hayes et al. (1991) provedli rozsáhlé analýzy, které zjišťovaly citlivost těchto tří modelů. V těchto analýzách se testovala schopnost každého modelu, z reprezentativních dat povrchové titrace přes iontové síly od 0,001 po 0,139 M na rutilu (TiO<sub>2</sub>), korundu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a goethitu (FeOOH). V analýzách byly použity následující parametry: povrchová hustota ( $N_t$ ),  $K^+$ ,  $K^-$  a  $C_{CCM}$  pro CCM;  $N_t$ ,  $K^+$ ,  $K^-$  pro DLM a  $N_t$ ,  $K^+$ ,  $K^-$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $K^M$  a  $K^L$  pro TLM. Hayes et al. (1991) byli schopni použít titrační data při všech metodách povrchových komplexačních modelů, kdy  $N_t$

byla mezi 1 až 100 povrchových míst/nm<sup>2</sup>, výsledná rovnováha konstant však záleží na N<sub>s</sub> použité v modelu. Nicméně titrační data všech tří půd mohou být použita ve všech třech modelech. Hayes et al. (1991) zjistili, že data z široké škály iontových sil z jednoho setu rovnovážných konstant nejlépe sedí na TLM, ale také zdůraznili, že výhodou modelu DLM je, že vyžaduje méně přesných datových parametrů než TLM.

Použití jakékoliv povrchové komplexace tedy vyžaduje určité množství parametrů (povrchová hustota, rovnovážné konstanty pro protonaci, deprotonaci a adsorpční reakce, atd.), a záleží na tom, jaký model byl použitý. Poté je rozhodující, zda byla použita jedna nebo více kapacitních hodnot (Koretsky, 2000).

Pokud nejsou k dispozici naměřené hodnoty povrchové hustoty, mohou být odhadovány na základě krystalového chemického zvažení. Povrchové hustoty byly měřeny na relativně malém množství minerálů (oxidů a silikátů), z toho důvodu hodnoty kolísají na základě měřicí techniky (např. měření výměny tritia, experimenty povrchové titrace a infračervená spektroskopie) a také na kvalitě a čistotě vzorků (Koretsky et al., 1998). Systémy, jako jsou půdy nebo sedimenty, které se skládají z mixtury minerálů, je velmi obtížné charakterizovat, protože metody povrchové titrace se na tyto systémy těžko aplikují, kvůli rozpustnosti fází a pomalému ustálení rovnováhy (Bolt et Van Riemsdijk, 1987)

Ke spočítání množství reaktivních ploch, které jsou přítomné v daném systému plošných hustot, je třeba odhadnout oblasti minerálních povrchů. Nejsnazší metoda k odhadu povrchových oblastí je odvozena z geometrických úvah, předpokladem může být například to, že částice mohou mít jednotný sférický tvar a velikost. Morfologie povrchů může být zjištěna pomocí scanové elektronové mikroskopie (SEM) a hodnoty pak mohou být použity k výpočtu povrchových oblastí. Vzhledem ke komplexní morfologii některých minerálních fází, je aplikace metody geometrických odhadů obtížná, proto jsou v tomto případě k měření oblasti minerálních povrchů často používána data adsorpce inertních plynů. Při aplikaci této metody, zvané Brunauerovo-Emettovo-Tellerovo (BET) metoda, se k adsorpci minerálů používá určité množství N<sub>2</sub>, Kr nebo Ar, kdy je měřen relativně částečný tlak adsorpčního plynu a následně používán k výpočtu povrchové oblasti (Brunauer et al., 1938).



CCM vyžaduje jen jednu kapacitanci hodnotu, na rozdíl od TLM, který vyžaduje obě, tedy kapacitanci vnitřní i vnější vrstvy (Hayes et al., 1991). Hayes et al. (1991) našli rozsah kapacitanci hodnoty vnitřní vrstvy, která může být použita k modelování dat povrchové titrace použitím TLM, a to tak, že rozdílné hodnoty kapacitance jednoduše změnily na hodnoty, které odpovídají rovnovážné konstantě. Z toho důvodu navrhli, že kapacitanci hodnoty pro CCM a TLM budou stanoveny jako konstanty. Pro CCM tedy navrhli jako kapacitanci  $1.0 \text{ F/m}^2$  a pro TLM navrhli nastavení pro vnitřní vrstvu kapacitance  $0.8 \text{ F/m}^2$  a pro vnější vrstvu kapacitance  $0.2 \text{ F/m}^2$ . Sahai et Sverjensky (1997) našli hrubou korelaci mezi hodnotami kapacitance vnitřní vrstvy TLM a efektivními elektrostatickými poloměry vodního elektrolytu a použili tuto korelaci k předurčení kapacitance vnitřních vrstev pro mnoho vodních elektrolytů ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaI}$ ).

CCM, DLM a TLM vyžadují povrchovou protonaci a deprotonaci rovnovážných konstant, nehledě na rovnovážné konstanty pro adsorpci jiných druhů z roztoku a TLM navíc potřebuje elektrolytový kov a ligandní adsorpční konstantu. Obvykle jsou rovnovážné konstanty vypočteny pomocí odpovídajících titračních a adsorpčních dat (Hayes et al., 1991). Sverjensky et Sahai (1996) vyvinuli k předpovědi povrchové protonace a deprotonace rovnovážných konstant, které používají CCM, DLM a TLM, korelační algoritmy, které jsou založeny na inverzi dielektrických konstant hmoty a na průměru Paulingovo pevnosti vazby ve hmotě. Sahai et Sverjensky (1997) také vyvinuli metody k předpovědi adsorpce elektrolytů rovnovážných konstant pro TLM, které pro změnu založeny na inverzi dielektrických konstant pro hmotu, nábojích iontového elektrolytu, efektivním poloměru adsorpčního elektrolytu a elektrostatickým poloměru elektrolytického iontu ve vodních roztocích. Rustat et al. (1996) zase použil kalkulace molekulární statiky k předpovědi prorotnačních povrchových konstant na goethitu, při použití více-plošného povrchového komplexačního modelu.

### 3.4 Přístupy modelování povrchové komplexace na vícesložkových směsích

Při modelování povrchové komplexace na vícesložkových směsích pevných fází se aplikují dva různé přístupy: přístup přidávání komponentů (the component additivity approach = CA) a obecně kompozitní přístup (the general composite approach = GC) (Davis et al., 1998). Obecně kompozitní přístup využívá při modelování průměrné parametry odvozené pro konkrétní studovanou vícesložkovou směs. Přístup přidávání komponentů je založený na primární charakteristice jednotlivých komponentů, které tvoří vícesložkovou směs a jsou nezávisle odvozeny povrchové komplexační parametry pro individuální čisté fáze, které jsou následně použity k modelování adsorpce na komplexních materiálech. Kroky komponentní aditivity tedy vyžadují mnohem více informací, než zobecněná kompozitová metoda (Koretsky, 2000).

Metoda CA také předpokládá, že mezi jednotlivými půdními složkami nedochází ke vzájemným interakcím, že každý povrch je dostupný interakci s kapalnou fází, a že vznikající povrchové komplexy Cr(VI) jsou identické tím, že vznikají při adsorpci na jednotlivé půdní složky v samostatném adsorpčním systému (Alessi et Fein, 2010).

Předchozí aplikace metody CA se setkaly s rozdílnými úspěchy. Tuto metodu aplikovali například Dong et Wan (2014), ke zjištění adsorpce uranu (VI), na čtyřpísečné dominantní sedimenty, půda pro tento experiment byla odebrána na území Savannah River Site v Jižní Karolíně. O něco dříve tuto metodu použili také Moon et Peacock (2013), pro zjištění adsorpce Cu(II) na ferrihidrit a bakteriální složky ferrihidritu, tento experiment probíhal na dvou anglických univerzitách (Univ Southampton a Univ Leeds). Tato metoda byla použita také v této práci.

Metoda GC je úspěšnější například při modelování adsorpce zinku do sedimentů. Tato metoda je ale těžko předvídatelná a může být použita pouze tehdy, pokud jsou známé přesné kalibrace (kalibrační křivky) (Alessi et Fein, 2010).

## 4 Metodika

### 4.1 Modelová kontaminovaná lokalita a příprava syntetické směsi půdních minerálů

Syntetická směs půdních minerálů byla připravena na základě minerálního složení reálné kontaminované půdy z oblasti Trhových Dušníků u Příbrami (Obrázek 3).

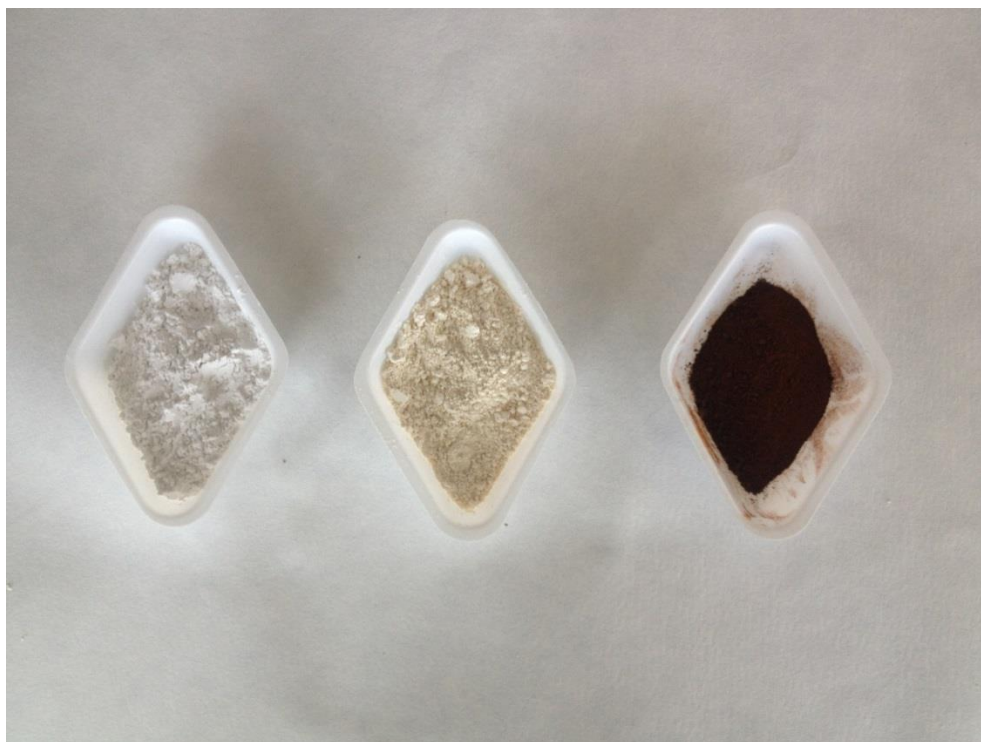
Půda byla odebrána v nivě řeky Litavky (N 49°42.8' E 14°0.74). Řeka Litavka má pramen v Brdech, nejprve protéká brdskými lesy, dále okrajovými částmi města Příbram, kde protéká ložisky polymetalických rud Bohutín a Březové Hory, u Berouna pak ústí do Berounky. Jedná se o odvodňující oblast historické těžby stříbra a později uranu (Žák et al., 2009). Převážná většina toku byla v minulosti poznamenána antropogenními změnami, konkrétně v našem zájmovém území se jedná o oblast, která je nejvíce kontaminovaná produkcí olova.

V povodí Litavky převládá půdotvorný substrát zvětralin hornin staršího paleozoika, jako jsou břidlice, droby, slepence, křemence, pískovce a vápence. Půdy jsou poměrně mladé a mají nedokonale vyvinutý humusový horizont (Mühlbachová et Šimon, 2003). Fluvizemě (nivní půdy) vznikaly v recentních nivách vodních toků, které jsou dosud či donedávna byly ovlivňovány záplavami a bývají značně úrodné. Půdotvorným substrátem zde jsou nivní sedimenty. V profilu můžeme rozlišit horizont humusový a vrstevnatý půdotvorný substrát. Profil bývá také často ovlivňován kolísáním hladiny podzemní vody (Dlouhá et al. 2013).



Obrázek 3: Povodí Litavky, červený kruh označuje místo odběru (Anonymus, n.d.).

Mineralogické složení půdy bylo stanovené metodou Rentgenové difrakce (RTG). Na základě kvantitativní analýzy Rietweldovou metodou bylo stanoveno procentuální zastoupení jednotlivých minerálních fází, na základě kterých byla sestavená syntetická směs půdních minerálů, a to v poměru křemen (87 %), kaolinit (10 %) a ferrihydrit (3 %). Jednotlivé minerální fáze jsou znázorněny na Obrázku 4.



Obrázek 4: Jednotlivé minerální fáze syntetické směsi, zleva doprava: křemen, kaolinit, ferrihydrit (Foto: Edita Pehová, 2016).

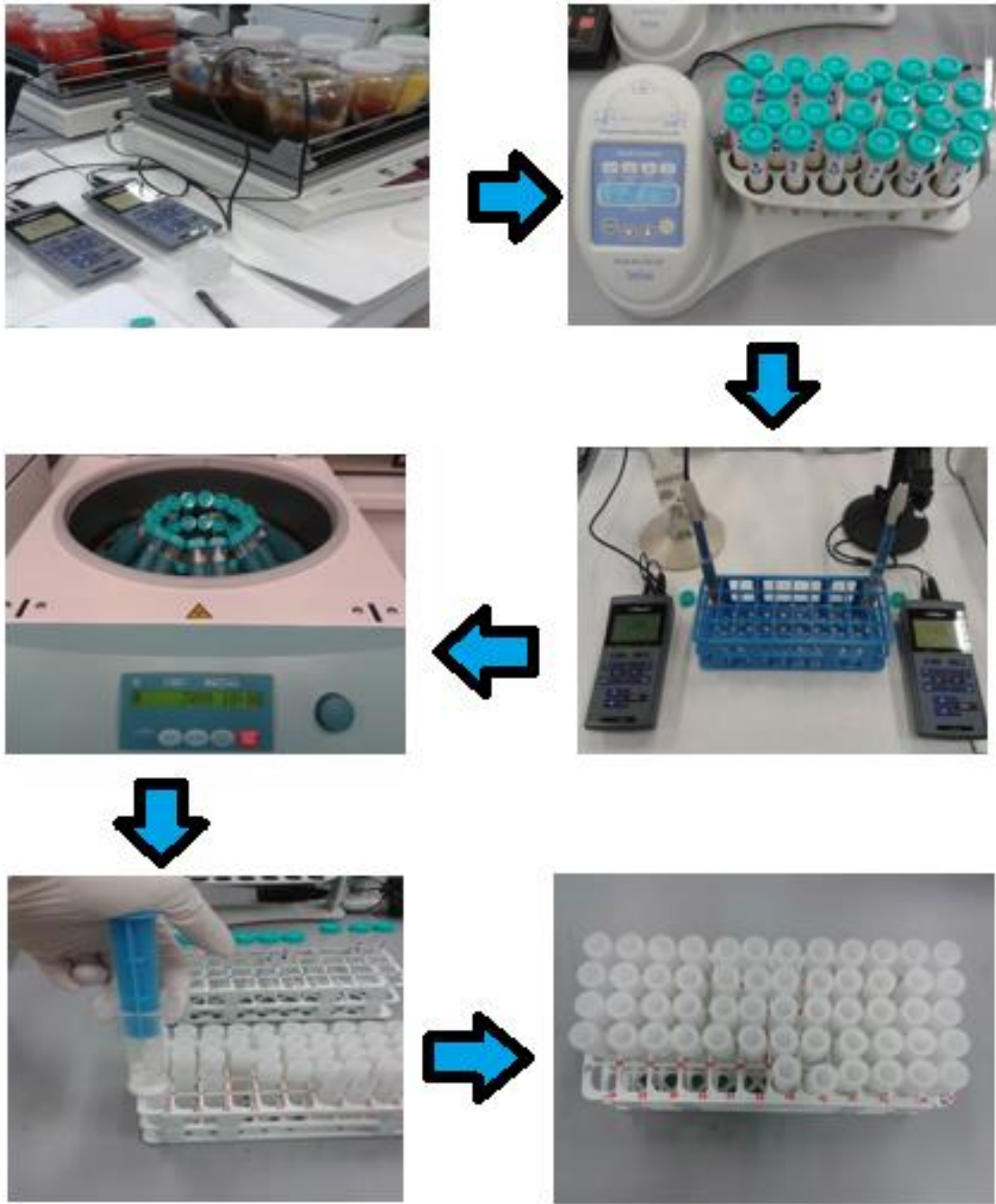
Ferrihydrit byl syntetizovaný v laboratorních podmínkách metodou rychlé hydrolýzy podle Schwertmann et Cornell (2000). 40g  $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bylo rozpuštěno v 500 ml destilované vody a postupně za stálého míchání přidáváno 330 ml 1 M KOH, dokud nebyla dosažena hodnota pH mezi 7-8. Posledních 20 ml bylo přidáváno po kapkách za stálé kontroly pH. Následná centrifugace a filtrace pomohla oddělit kapalnou a pevnou fázi. Vzniklá pevná fáze (ferrihydrit) byla dále sušená při laboratorní teplotě na vzduchu. Přírodní jílový minerál kaolinit (KGa-2), byl zakoupen od společnosti Clay Minerals Repository (Clay Minerals Society), křemen byl zakoupený od společnosti Sklopísek Střeleč a.s., jako křemenný prášek.

## 4.2 Adsorpční experimenty

Adsorpční experimenty byly vykonané s cílem získat závislost adsorbovaného množství Cr(VI) na měnících se pH hodnotách v rozmezí 3 až 10. Suspenze sorbentu a elektrolytu na pozadí byla připravená v poměru 20 g sorbentu (syntetické směsi půdních minerálů i půdy reálné) na 1 litr KNO<sub>3</sub> (0,1; 0,01; 0,001 M KNO<sub>3</sub>), při počátečních koncentracích Cr(VI) 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-6</sup> M (Obrázek 5).

Roztoky Cr(VI) při daných koncentracích byly připraveny ze zdrojového materiálu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Byl připraven zásobní roztok Cr(VI) o koncentraci 10<sup>-3</sup> M, z kterého bylo postupně odebráno 50 ml pro přípravu 10<sup>-4</sup> M, 5 ml pro přípravu 10<sup>-5</sup> M a 0,5 ml pro přípravu 10<sup>-6</sup> M roztoku Cr(VI) do 500 ml baňky a doplněno po rysku roztoky KNO<sub>3</sub>. Tyto roztoky byly přelity do polyetylenových nádob s víčky a bylo z nich odebráno dvakrát deset mililitrů pro kontrolní měření iniciální koncentrace Cr(VI).

Po přidání odpovídajícího množství sorbentu se suspenze nechala 24 hodin třepat na horizontální třepačce pro zajištění rovnováhy mezi pevnou a kapalnou fází. Po 24 hodinách bylo pH suspenze postupně upravováno v rozmezí hodnot 3-10, vždy s krokem 0,5 pH, přidáváním 1 M a 0,1 M HNO<sub>3</sub> nebo NaOH. Při každé hodnotě pH bylo odebráno 10 ml suspenze, které se nechaly dále třepat po dobu 24 hodin na multifunkční překlápěcí třepačce Multi RS-60. Po 24 hodinách třepání bylo opět změřeno pH jednotlivých vzorků. Následně byla kapalná fáze oddělená od pevné centrifugací při 3000 rpm (otáček) po dobu 10 minut (UNIVERSAL 320). Po centrifugaci byl supernatant filtrován skrz filtry nylonových membrán o velikosti pórů 0,2 μm a byl uskladněn pro další analýzy na plazmovém spektrometru ICP – OES (Agilent Technologies 700 Series).



Obrázek 5: Schématické znázornění jednotlivých kroků při adsorpčních experimentech (Foto: Edita Pehová, 2015).

## 4.3 Modelování povrchové komplexace

Data získaná z adsorpčních experimentů byla použita při tvorbě adsorpčních hran a testování DLM. K optimalizaci parametrů vstupujících do DLM tj. povrchové protonační a deprotonační konstanty a povrchová hustota sorbentu byla využita data z acidobazických titrací a software ProtoFit (Turner et Fein, 2006).

Titrace pevné fáze ( $H^+$ ) byly provedeny postupným přidáváním  $HNO_3$  nebo  $NaOH$  o koncentraci 0,01 M na minerální suspenzi (12.5 g/L v 0.1 M  $NaNO_3$ ), za konstantního míchání pod atmosférou  $N_2$  (Jolsterá et al., 2010) a za použití automatického titrátoru TitroLine® alpha plus (Schott, Germany). Získané hodnoty parametrů byly dále použity ke stanovení povrchových komplexačních konstant pro jednoduché monodentátní komplexy  $Cr(VI)$  ve FITEQL 4.0 (Herbelin et Westall, 1999). Medián stabilní konstanty pro použitou stechiometrii, byl následně vložen do termodynamické databáze programu Visual MINTEQ, k získání DLM pro adsorpci  $Cr(VI)$  na jednotlivé sorbenty.

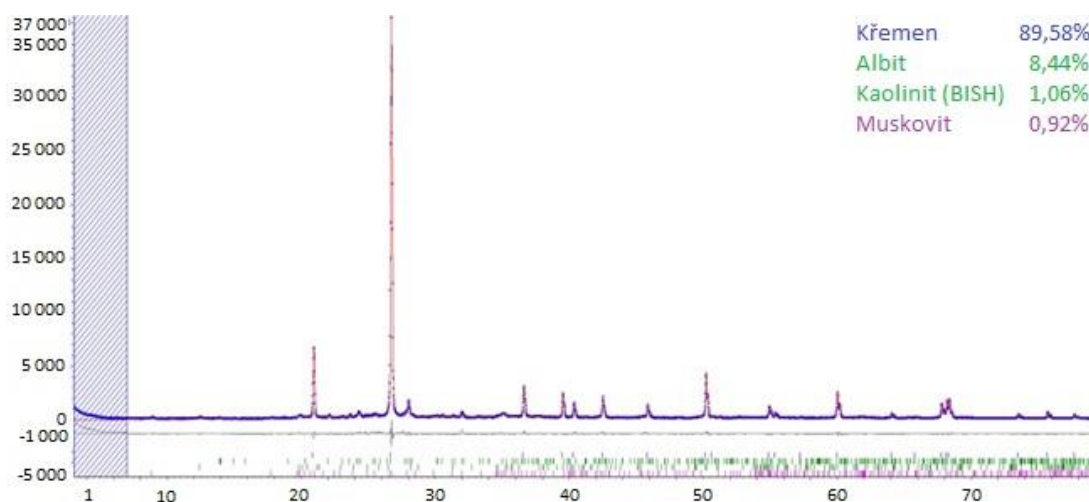
Aplikováním přístupu CA při modelování sorpce  $Cr(VI)$  na směs půdních minerálů, se konstanty pro povrchové komplexy  $Cr(VI)$ , které vznikaly na individuálních minerálních fázích, jako i hodnoty povrchových hustot, použily při modelování vícepovrchového DLM v programu Visual MINTEQ.



## 5 Výsledky a diskuse

### 5.1 Složení syntetické směsi

Minerální složení modelové půdy ukázalo, že hlavními složkami jsou silikátové fáze ve složení křemen, živec, zástupci fylosilikátů a jílových minerálů (Obrázek 6). Metoda XRD nezachytila přítomnost žádných oxidických fází, které pro sorpci Cr(VI) hrají nejdůležitější úlohu. Jejich přítomnost stejně jako přítomnost Fe (železných) oxyhydroxidů je v přírodním prostředí předpokládána, proto byla při sestavování modelové syntetické směsi půdních minerálů zařazena přítomnost ferrihydridu, jako zástupce nejpočetnějších Fe oxyhydroxidů v půdách (Schwertmann et Cornell, 2000). Ferrihydrit ( $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), má velký měrný povrch s mezoporozitou a z toho důvodu je velmi vhodný pro sorpci iontů těžkých kovů z odpadních nebo povrchových vod s účinností pod 1 mg/l (Štengl et Opustil, 2010).

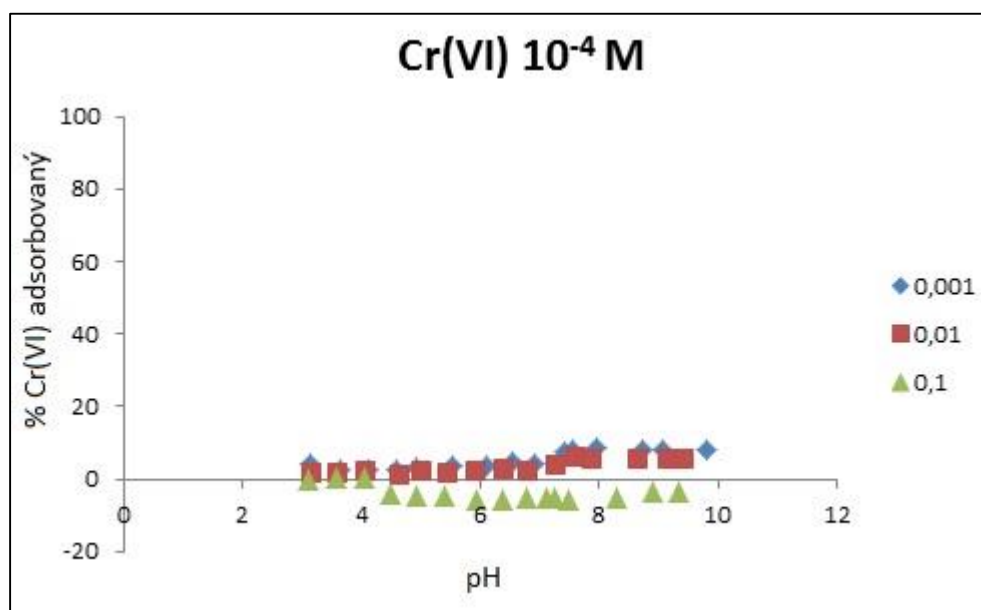


Obrázek 6: Rentgenový difraktogram reálné kontaminované půdy z povodí toku Litavka, lokalita Trhové Dušníky, Česká republika. Modré spektrum reprezentuje naměřený záznam, červené spektrum je výsledkem zpřesňování Rietweldovou metodou (Veronika Veselská, 2016, in litt.).

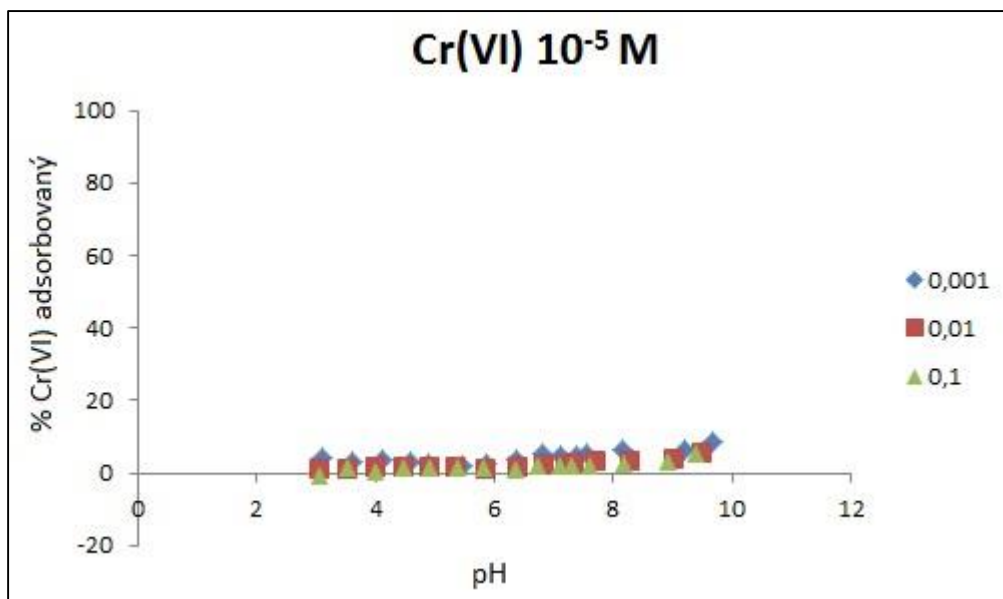
Při vytváření prvotní směsi minerálů byli s pomezí silikátových fází vybráni nejpočetněji zastoupený křemen a kaolinit, jako zástupce jílových minerálů. Vliv Fe oxyhydroxidů byl simulovaný přidáním ferrihydritu do finální trojsložkové směsi, která byla vytvořena v poměru 87 % křemene, 10 % kaolinitu a 3 % ferrihydritu.

Nevyhnutelným předpokladem ke studiu adsorpce Cr(VI) pro vícesložkovou směs aplikováním přístupu přidávání komponentů (CA), je zjištění sorpce Cr(VI) na jednotlivé sorbenty samostatně.

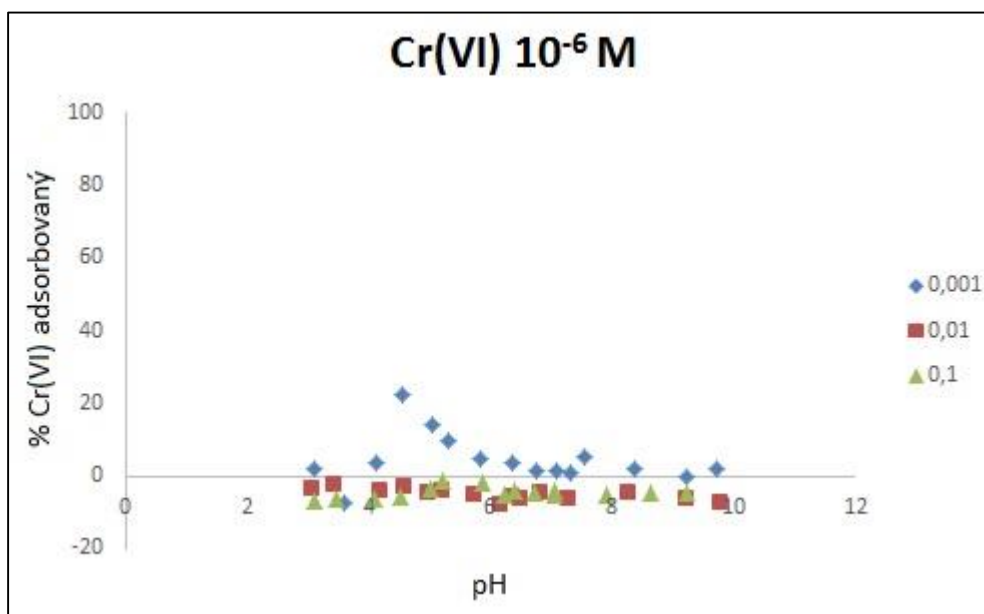
Z výsledků adsorpčních experimentů Cr(VI) na křemen bylo zjištěno, že tato fáze Cr(VI) téměř nesorbuje (Obrázky 7-9) (Veronika Veselská, 2016, in litt.). Pouze při nejnižší koncentraci Cr(VI) byl zjištěn určitý nárůst adsorpce Cr(VI) při koncentraci elektrolytu 0,001 M KNO<sub>3</sub>, což bylo způsobeno právě malou koncentrací Cr(VI), pokud by tedy byla koncentrace Cr(VI) ještě nižší, podařilo by se nejspíš adsorpci zachytit, ale takovéto malé hodnoty jsou pro přirozené půdní systémy nereálné. Adsorpční experimenty byly provedeny při třech různých koncentracích chromu a elektrolytu na pozadí KNO<sub>3</sub>, při poměru pevné fáze:elektrolyt 1:500.



Obrázek 7: Adsorpce Cr(VI) na křemen při koncentraci Cr(VI) 10<sup>-4</sup> M. 0,001; 0,01 a 0,1 jsou koncentrace elektrolytu KNO<sub>3</sub> (Veronika Veselská, 2016, in litt.).



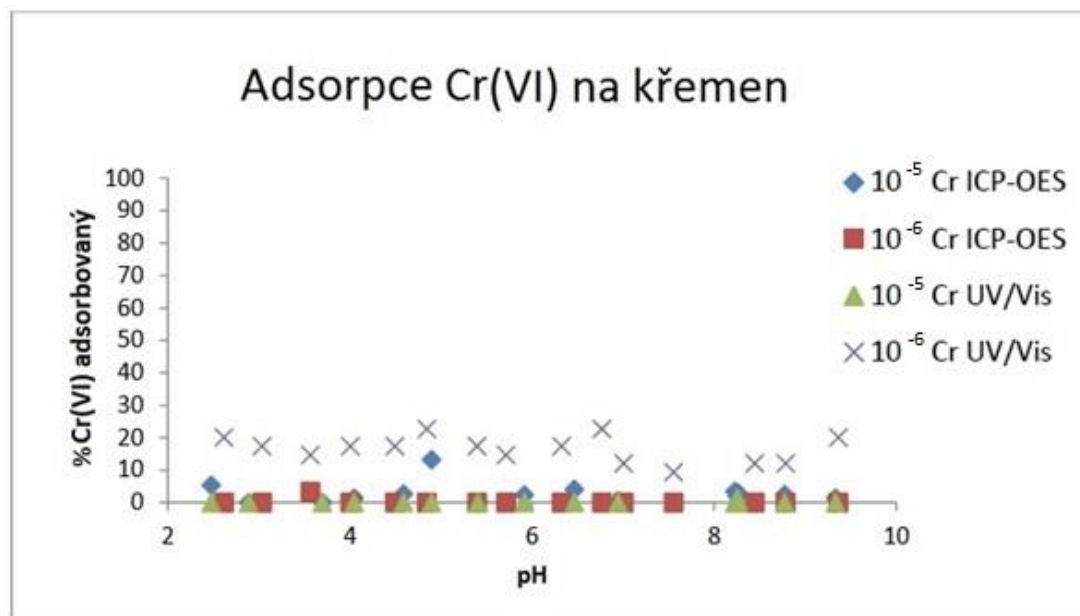
Obrázek 8: Adsorpce Cr(VI) na křemen při koncentraci Cr(VI)  $10^{-5}$  M, 0,001; 0,01 a 0,1 jsou koncentrace elektrolytu KNO<sub>3</sub> (Veronika Veselská, 2016, in litt.).



Obrázek 9: Adsorpce Cr(VI) na křemen při koncentraci Cr(VI)  $10^{-6}$  M, 0,001; 0,01 a 0,1 jsou koncentrace elektrolytu KNO<sub>3</sub> (Veronika Veselská, 2016, in litt.).

Pro sorpci Cr(VI) ve vícetložkové směsi tedy křemen nehrál důležitou úlohu. Tento závěr je v souladu s výsledky práce Troy (2013), která se věnuje problematice adsorpce Cr(VI) na směs oxidů železa a křemene. Také zde bylo, při koncentraci Cr(VI)  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  M a koncentraci elektrolytu 0,01 M NaNO<sub>3</sub>, adsorbováno zanedbatelné množství Cr(VI) na křemen. V této práci byly výsledné vzorky navíc

zanalyzovány dvěma různými metodami (UV/Vis a ICP-OES), obě tyto metody potvrdily, že Cr(VI) se na křemen téměř nesorbují (Obrázek 10).



Obrázek 10: Adsorpce Cr(VI) o koncentraci  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  M na 2g/l čistého křemene. Elektrolyt na pozadí je 0,01 M NaNO<sub>3</sub>. UV/Vis a ICP-OES byly použité metody pro analýzu Cr (Troy, 2013).

Sorpce Cr(VI) v konečné směsi tedy ve výsledku ovlivňuje jen přítomnost kaolinitu a ferrihydritu, kteří jsou do značné míry zodpovědní za regulaci mobility, transportu a biodostupnosti v přírodních systémech (Manceau et al., 1992; Fendorf, 1995).

## 5.2 Adsorpce Cr(VI) v syntetické směsi křemen, kaolinit a ferrihydrit

Výsledky adsorpce Cr(VI) v syntetické směsi půdních minerálů jsou shrnuty v Tabulce 6 a na Obrázku 11. Je zřejmé, že při všech koncentracích Cr(VI) adsorpce značně klesá při zvyšujícím se pH. V rozmezí pH hodnot (zhruba od 3 do 5) je adsorpce téměř 100 % (díky protonům H<sup>+</sup>), zatímco od pH 6 začne sorpce klesat (z důvodu přítomnosti aniontů OH<sup>-</sup>). Takovéto chování je očekávané a koresponduje s výsledky prací dalších autorů (Richard et Bourg, 1991; Reich et Koretsky, 2011).

Mnohé studie popisují adsorpci Cr(VI) pomocí SCM na goethit a ferrihydrit (Zachara et al., 1987; Ainsworth et al., 1989; Dzombak et Morell, 1990; Mesuere et Fish, 1992; Weerasooriya et Tobschall, 2000; Villalobos et al., 2001; Xie et al., 2015). Klesající adsorpce Cr(VI) na goethit s rostoucím pH je vysvětlována jako důsledek změny povrchového napětí adsorbentů, se stoupajícím pH totiž roste počet záporně nabitých částic na povrchu ( $\text{OH}^-$ ) a díky tomu se zvyšuje elektrostatický odpor mezi povrchem a Cr(VI) (Xie et al., 2015).

Koncentrace elektrolytu ( $\text{KNO}_3$ ), nijak výrazně neovlivňuje adsorpci Cr(VI) na syntetickou směs, při zkoumaném pH rozmezí. Výsledek je obdobný jako u předchozích studií, které se zabývají adsorpcí Cr(VI) na goethite (Mesuere et Fish, 1992; Weerasooriva et Tobschall, 2000; Xie et al., 2015). Jelikož iontová síla neměla na směs minerálů výrazný vliv, lze předpokládat, že adsorpční chování Cr(VI) bude dobře zachycené vybraným DLM, který je teoreticky považovaný za model nezávislý na iontové síle (Reich et Koretsky, 2011; Koretsky, 2000). Závislost adsorpce na iontové síle naznačuje přítomnost komplexů vnější sféry a je dobrým indikátorem rozdílu mezi tvorbou vnitřních a vnějších povrchových komplexů. Vnější povrchové komplexy jsou totiž snadno ovlivnitelné změnami iontových sil, zatímco vnitřní povrchové komplexy ne (Hayes et Leckie, 1987). Když porovnáme adsorpční chování Cr(VI) ve směsi minerálů s adsorpcí Cr(VI) na kaolinit samostatně, vidíme, že adsorpce Cr(VI) na kaolinit je velmi silně ovlivněná koncentrací elektrolytu (Zachara et al., 1988; Ajouyed et al., 2011). Zvýšená adsorpce Cr(VI) na kaolinit byla většinou pozorována s klesající koncentrací elektrolytu, tento trend se však obrátil při nejvyšší koncentraci Cr(VI) při pH menším než 6 (Veronika Veselská, 2016 in litt.). V syntetické směsi tento trend nebyl pozorován.

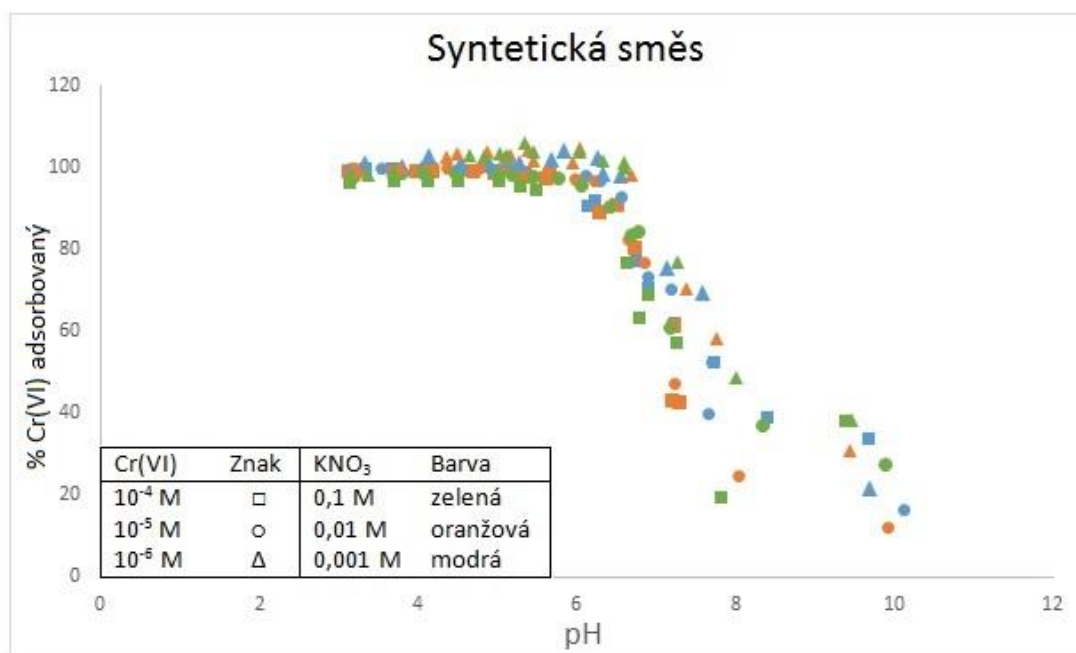
Při srovnání jednotlivých koncentrací Cr(VI) je vidět, že se adsorpce Cr(VI) lehce snižuje při zvýšení počáteční koncentrace Cr(VI), což může být způsobeno tendencí povrchu k nasycení, jak uvádí Mesuere et Fish, 1992, kteří zaznamenali podobné výsledky při adsorpci Cr(VI) na goethit. Komárek et al. (2015) došli ke stejnému výsledku, při sledování adsorpce Cr(VI) na samostatný oxid železa, z čehož vyplývá, že chování Cr(VI) v této syntetické směsi se podobá chování Cr(VI) v samostatném oxidu železa. Naproti tomu ve studii Xie et al. (2015), kde byla sledována adsorpce Cr(VI) na goethit, byla vyšší adsorpce pozorována při vyšší

počáteční koncentraci Cr(VI). Je třeba také zmínit, že se  $pH_{50}$  (pH odpovídající 50 % adsorpci) při zvyšující koncentraci Cr(VI) snižuje.

Při porovnání výsledků adsorpce Cr(VI) v této syntetické směsi půdních minerálů a výsledků studií zaměřených na adsorpci Cr(VI) v jednotlivých složkách ferrihydritu (příp. goethit) (Zachara et al., 1987; Ainsworth et al., 1989; Dzombak et Morell, 1990) a kaolinitu (Zachara et al., 1988), zjistíme, že adsorpční hrana Cr(VI) na syntetickou směs křemene, kaolinitu a ferrihydritu je přibližně mezi adsorpčními hranami čistého ferrihydritu a čistého kaolinitu, přičemž nejvíce se tato hrana blíží hraně ferrihydritu, z čehož vyplývá, že adsorpci Cr(VI) v této směsi ovlivňuje především ferrihydrit. Ke stejnému závěru došla také studie Troy (2013), kde adsorpční hrana Cr(VI) na směs oxidu železa (maghemitu) a křemene byla někde mezi hranami čistého křemene a čistého oxidu železa, také zde ovlivňoval adsorpci Cr(VI) především maghemit, jakožto zástupce oxidů železa.

Tabulka 6: Hodnoty výsledků adsorpčních experimentů, zachycující závislost adsorpce Cr(VI) na pH, pro směs křemene, kaolinitu a ferrihydritu.

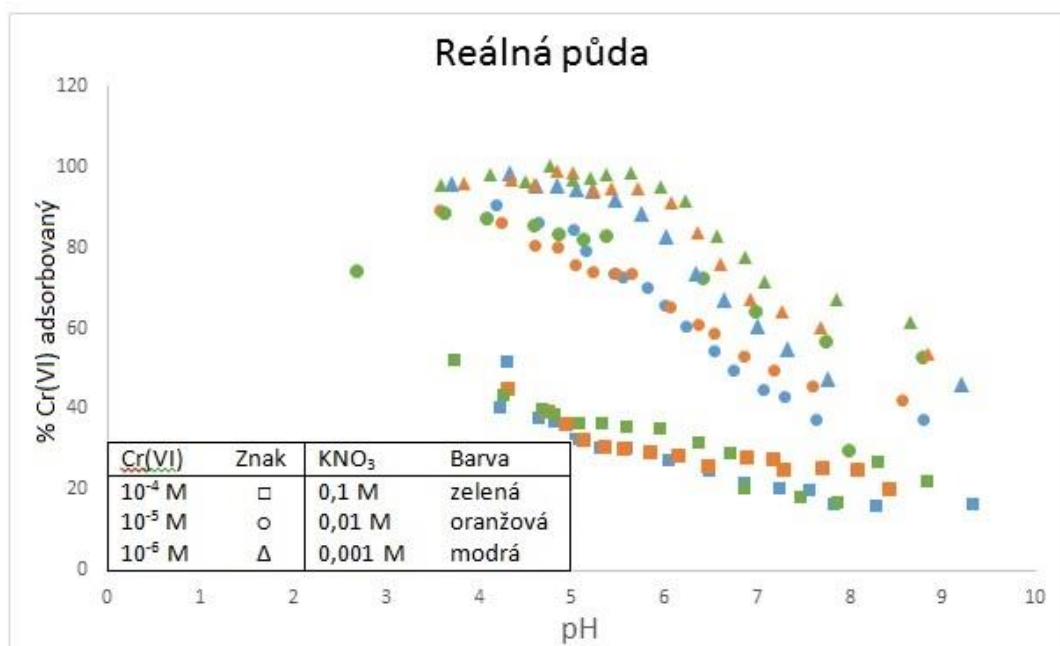
Koncentrace Cr 10 <sup>-4</sup> M			Koncentrace Cr 10 <sup>-5</sup> M			Koncentrace Cr 10 <sup>-6</sup> M		
Koncentrace KNO <sub>3</sub> (M)	pH	Nasorbovaný Cr(VI) (%)	Koncentrace KNO <sub>3</sub> (M)	pH	Nasorbovaný Cr(VI) (%)	Koncentrace KNO <sub>3</sub> (M)	pH	Nasorbovaný Cr(VI) (%)
0,001	3,34	99,719	0,001	3,17	99,717	0,001	3,33	100,849
	3,67	99,685		3,54	99,830		3,82	100,273
	4,17	99,620		4,08	99,984		4,14	102,603
	4,64	99,416		4,49	99,379		4,56	101,255
	4,95	99,343		4,90	99,685		4,86	102,773
	5,33	98,231		5,22	99,575		5,14	101,783
	5,35	99,069		4,87	99,977		5,29	100,876
	6,15	90,719		6,12	97,933		5,68	102,024
	6,23	91,551		6,29	96,692		6,27	102,511
	6,75	77,035		6,56	92,949		6,35	98,485
	6,89	70,551		6,91	73,247		5,85	104,253
	7,23	61,995		7,20	70,411		6,56	97,790
	7,73	52,269		7,67	39,888		7,15	75,449
	8,39	38,764		7,71	52,230		7,59	69,251
9,69	33,551	10,14	16,288	9,71	21,493			
0,01	3,13	99,338	0,01	3,21	99,557	0,01	3,28	99,082
	3,96	99,492		3,68	99,474		3,80	99,811
	4,17	99,341		4,12	99,947		4,51	103,412
	4,69	99,380		4,37	99,580		4,38	102,557
	4,95	98,784		4,77	99,568		4,88	103,598
	5,33	98,206		5,12	99,565		5,12	102,370
	5,59	97,355		5,24	99,414		5,41	104,106
	5,64	98251		5,66	98,267		5,48	101,548
	6,28	89,313		5,99	96,971		6,05	104,522
	6,72	80,603		6,22	96,519		5,18	102,905
	6,49	91,085		6,66	82,422		5,96	101,241
	7,22	61,492		6,87	76,574		6,69	97,927
	7,29	43,015		7,24	47,069		7,39	70,254
	7,19	43,331		8,04	24,694		7,78	57,964
8,18	-69,508	9,92	12,181	9,46	30,705			
0,1	3,14	96,383	0,1	3,19	97,927	0,1	3,38	97,999
	3,71	96,631		3,79	99,018		3,69	98,760
	4,13	96,547		4,05	98,920		4,84	102,533
	4,51	96,565		4,46	98,808		4,67	102,649
	5,01	96,767		4,99	98,440		5,05	103,014
	5,28	95,425		5,17	98,623		5,13	102,921
	5,50	94,447		5,44	98,066		5,46	103,502
	6,63	76,722		5,76	97,491		5,35	105,861
	6,90	68,836		6,05	95,878		6,04	103,440
	7,25	57,051		6,41	90,785		6,34	101,679
	6,78	63,219		6,68	83,660		6,61	99,830
	7,81	19,235		6,77	84,484		6,62	101,113
	9,38	38,207		7,16	61,222		7,28	76,703
				8,34	37,120		8,02	48,412
		9,87	27,845	9,47	38,026			



Obrázek 11: Závislost koncentrace adsorbovaného množství Cr(VI) na pH pro syntetickou směs křemene, kaolinitu a ferrihydritu

Pro srovnání trojsložkové směsi a reálné půdy, byla provedena stejná analýza také pro reálnou půdu (Obrázek 12). Z výsledků vyplývá, že se adsorpce Cr(VI) v reálné půdě velmi liší od adsorpce Cr(VI) v syntetické trojsložkové směsi, což může být způsobeno tím, že syntetická směs nezohledňuje úlohu dalších fází, které jsou v půdě reálně přítomné, jako amorfni fáze, organická hmota popř. fáze, které XRD nezachytil. Hlavní rozdíl může způsobovat zejména přítomnost organické hmoty, která je jednou z hlavních složek, které ovlivňují chování Cr(VI) v půdě (Caroli, 1996). I u reálné půdy však byly pozorovány podobné fenomény jako u syntetické směsi. Adsorpce pH zde opět klesá s rostoucím pH, ale zde tento jev není tak patrný, data se zdají být téměř lineální a z toho lze usoudit, že reálná půda se chová jako neutrální pufr.





Obrázek 12: Závislost koncentrace adsorbovaného Cr(VI) na pH pro reálnou půdu z oblasti Trhové Dušínky.

### 5.3 Modelování povrchové komplexace

Základní charakteristiky potřebné jako vstupní data pro vytvoření DLM jednotlivých fází, které se reálně podílejí na adsorpci Cr(VI) ve studované směsi jsou uvedeny v Tabulce 7. Jelikož křemen nevykazoval téměř žádnou schopnost sorpce, nebyl na něj při modelování brán zřetel (Obrázky 7-9).

Tabulka 7: Vybrané charakteristiky pro ferrihydrit a kaolinit (Veronika Veselská, 2016, in litt.)

Půdní minerál	pH*	pH <sub>PZC</sub>	CEC** (mmol/kg)	TOC** (mg/100mg)	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Povrchová hustota (počet povrchových míst/nm <sup>2</sup> )
Ferrihydrit	3,76	5,27	61,4 ± 0,71	N***	323,4	0,73
Kaolinit	4,13	3,56	75,7 ± 0,55	0,01 ± 0,004	15,8	3,89

\*Průměrné hodnoty pH dvou měření.

\*\*Zobrazená data jsou průměry ± standartní odchylka.

\*\*\*Neměřeno.

Hlavním cílem diplomové práce je testovat DLM a zjistit, zda tento model povrchové komplexace odpovídá naměřeným experimentálním hodnotám adsorpce Cr(VI). DLM vyžaduje pouze povrchové protonační a deprotonační konstanty a hodnotu povrchové plochy pro sledované povrchy, které byly získané použitím softwaru ProtoFit. Reakční stechiometrie pro vznik Cr(VI) jednoduchých komplexů vnitřní sféry, pro každý povrch samostatně, jsou uvedeny v Tabulce 8. Konstanty stability pro vznikající komplexy byly získané v programu FITEQL (Tabulka 8).

Tabulka 8: Reakční stechiometrie a stabilitní konstanty pro formace kapalných a pevných fází, vznikajících v průběhu adsorpce (převzaté z databáze programu Visual MINTEQ). Konstanty stability pro Cr(VI) monodentátní komplexy vnitřní sféry za použití DLM, jsou prezentovány jako střední hodnoty získané z adsorpčních hran při třech různých koncentracích Cr(VI) a třech různých koncentracích elektrolytu na pozadí (Veronika Veselská, 2016, in litt.)

<b>Reakce v roztoku</b>	<b>Stabilní konstanta (log K)</b>
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-13,9
$\text{K}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{KNO}_3$	-0,19
$\text{K}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{KOH}$	-13,8
$\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{KCrO}_4^-$	0,57
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$	6,51
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CrO}_4$	6,31
$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	14,6
<b>Reakce na rozhraní pevné a kapalně složky</b>	
<i>Ferrihydrit</i>	
$\text{FHOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons >\text{FHOH}_2^+$	7,01
$\text{FHOH} \rightleftharpoons >\text{FHO}^- + \text{H}^+$	-7,86
$\text{FHOH} + \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons >\text{FHCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	12,3
<i>Kaolinit*</i>	
$\text{KlnOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons >\text{KlnOH}_2^+$	-1,93
$\text{KlnOH} \rightleftharpoons >\text{KlnO}^- + \text{H}^+$	-6,59
$\text{KlnOH} + \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons >\text{KlnCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	9,50

\*Střední konstantní hodnota stability pouze pro  $10^{-4}$  M a  $10^{-5}$  M Cr(VI) (hodnoty pro  $10^{-6}$  M Cr(VI) jsou mimo rozsah).

Na základě zvoleného přístupu přidávání komponentů (CA), byl DLM pro tříložkovou směs křemen, kaolinit a ferrihydrit vytvořený v programu Visual MINTEQ, přičemž bylo uvažováno jen o dvou funkčních površích podílejících se na adsorpci Cr(VI). Hodnoty povrchové plochy, hustoty povrchových pozic pro jednotlivé adsorbenty, byly zváženy a povrchové komplexační konstanty jako i konstanty protonace a deprotonace byly vloženy do databází pro jednotlivé sorbenty zvlášť. Výsledný model DLM tedy uvažoval s dvoupovrchovým sorbentem, pro

který byly vygenerovány adsorpční hrany (Obrázek 13, 14, 15). Metoda CA se osvědčila například při zkoumání adsorpce kadmia na směs půdních minerálů (Alessi et Fein, 2010).

Nejméně model odpovídá naměřeným datům při nejvyšší koncentraci Cr(VI), kdy model nejlépe opisuje adsorpci Cr(VI) pouze okolo pH 5. V prostředí nízkého pH (3-5) stejně jako v prostředí vysokého pH (8-10) je adsorpce Cr(VI) modelem podhodnocená. Naopak, data jsou lehce nadhodnocená pro pH rozmezí 5-8, to však neplatí pro koncentraci elektrolytu 0,001 M KNO<sub>3</sub>, kde jsou data okolo pH 6 lehce podhodnocená (Obrázek 13). Jestliže DLM počítá jen s tvorbou jednoduchých monodentatních komplexů, nesoulad mezi namodelovanou hranou a reálně naměřenými daty v oblastech nízkého a vysokého pH lze vysvětlit přítomností dalších komplexů chromanů i dichromanů jako i hydrogenchromanů. V oblastech nízkého pH je též reálná přítomnost komplexů vnější sféry, které DLM nezachytí.

Porovnáním modelovaných adsorpčních hran s experimentálně získanými daty bylo potvrzeno, že model nejlépe odpovídá naměřeným adsorpčním datům při koncentraci Cr(VI) 10<sup>-5</sup> M, a to při pH zhruba od 3,5 až po 5,5; okolo pH 7 jsou data modelem lehce nadhodnocená, a naopak od pH 8 po pH 10, jsou data lehce podhodnocená. Dále je vidět, že se při koncentraci Cr(VI) 10<sup>-5</sup> M, s rostoucí koncentrací elektrolytu adsorpční hrany posouvají směrem k nižším hodnotám pH, model tedy zachytil změnu iontové síly, zatímco naměřená data ukazují závislost na iontové síle až při vyšších hodnotách pH (nad 7) (Obrázek 14).

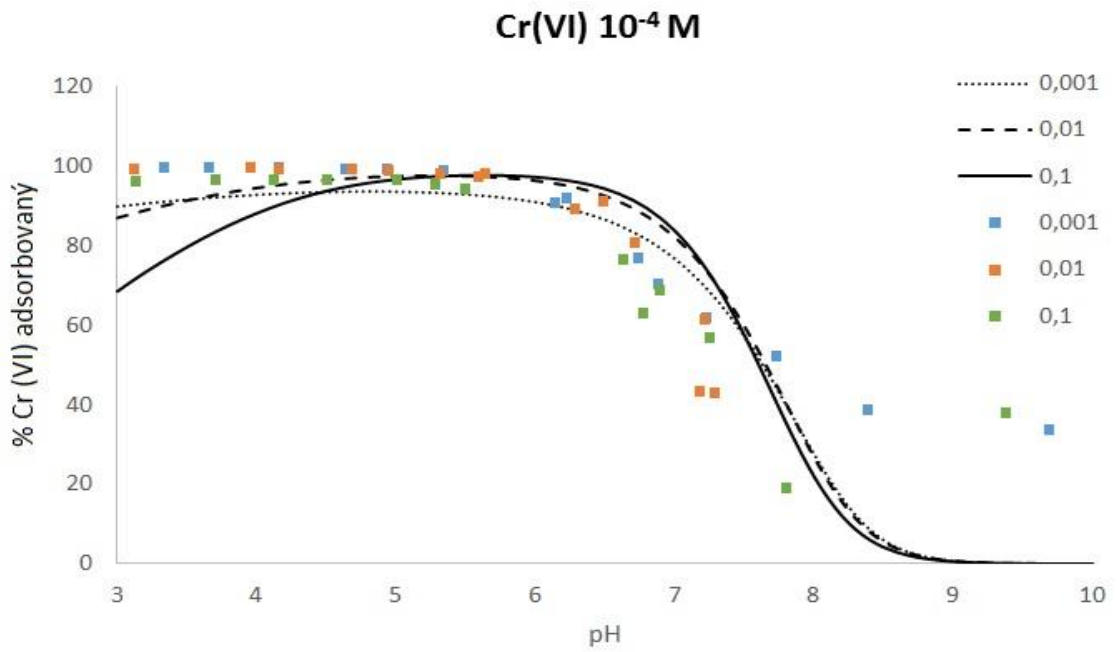
Při koncentraci Cr(VI) 10<sup>-6</sup> M model nejlépe koresponduje s adsorpčními daty. Avšak od pH 8 a výše model, stejně jako při vyšších koncentracích Cr(VI), data výrazně podhodnocuje. Rozdíly v koncentracích elektrolytu zde nejsou příliš patrné (Obrázek 15).

Při srovnání výsledků adsorpce Cr(VI) v syntetické směsi křemen, ferrihydrit a kaolinit s výsledky adsorpce Cr(VI) na samostatné fáze ferrihydrit a kaolinit (Veronika Veselská, 2016, in litt.) je vidět, že výsledky pro syntetickou směs jsou mezi výsledky pro jednotlivé fáze (Obrázek 16). DLM mediánové stabilizační konstanty zde také popisují závislost adsorpce Cr(VI) na pH, hlavně pod pH 7. Hlavním rozdílem mezi adsorpcí Cr(VI) na ferrihydrit a kaolinit je, že v případě ferrihydritu DLM příliš nezaznamenává vliv koncentrace Cr(VI), zatímco kaolinit

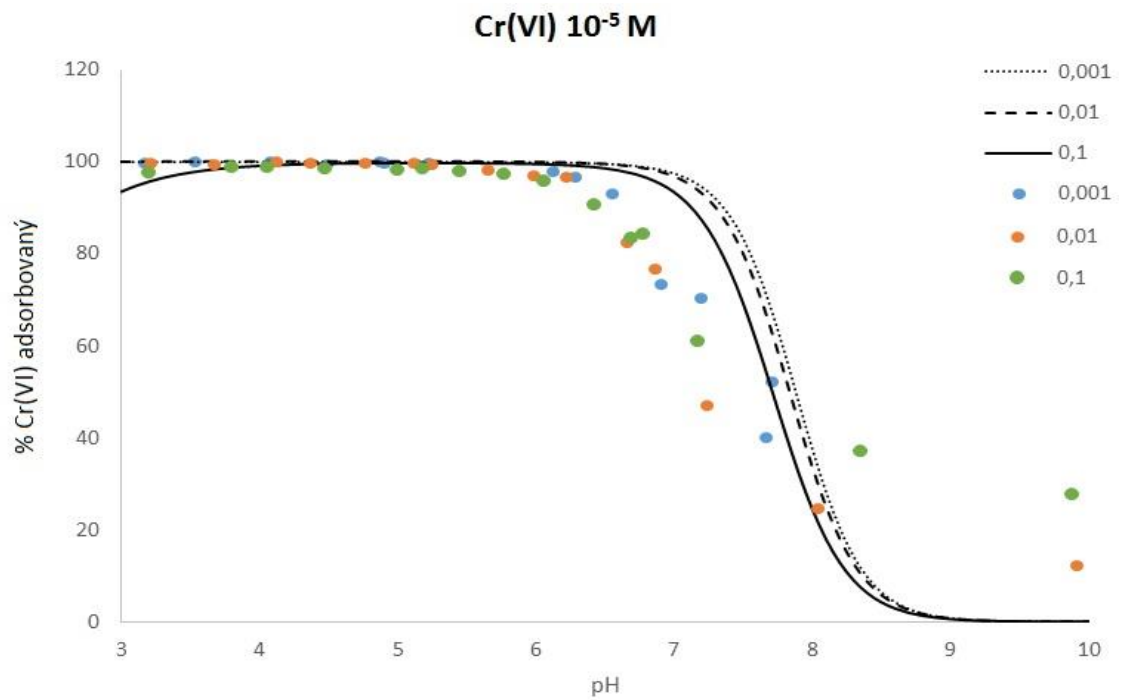
vykazuje dramatické zvýšení adsorpce se snížením koncentrace Cr(VI), navíc v případě kaolinitu model nekoresponduje s naměřenými daty, na rozdíl od ferrihydritu. Stejně, jako při adsorpci Cr(VI) na syntetickou směs, tak i při adsorpci Cr(VI) na ferrihydrit DLM příliš nezaznamenává vliv iontové síly při adsorpci Cr(VI), jen u koncentrace Cr(VI)  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ , je zaznamenán lehký pokles adsorpce se zvyšující se iontovou silou. Tyto nesrovnalosti jak dokazují předešlé studie kovových adsorpčních mechanismů (Reich et al., 2010; Reich et Koretsky, 2011; Komárek et al., 2015), mohou být vysvětleny formací komplexů vnějších sfér, které DLM není schopen popsat. Pokud tedy má být adsorpce Cr(VI) popsána při větším rozpětí koncentrací elektrolytu, je lepší použít TLM, který kombinuje komplexy vnitřních i vnějších sfér, a je tak schopen lépe popsat vliv iontové síly, jak dokazují jiné studie (Mesuere et Fish, 1992; Villalobos et al., 2001; Xie et al., 2015).

Z výsledků a porovnání DLM pro směs a jednotlivé fáze samostatně tedy opět vyplývá, že při adsorpci Cr(VI) hraje největší roli zejména ferrihydrit. K podobnému závěru dospěla také Troy (2013), při porovnání adsorpce Cr(VI) na jednotlivé fáze křemene a oxidu železa (maghemitu) se směsí složené z křemene a oxidu železa, zjistila, že směs se nachází někde uprostřed a jelikož také dokázala, že křemen Cr(VI) téměř nesorbuje, usoudila, že největší roli při adsorpci Cr(VI) ve směsi hraje zejména oxid železa.

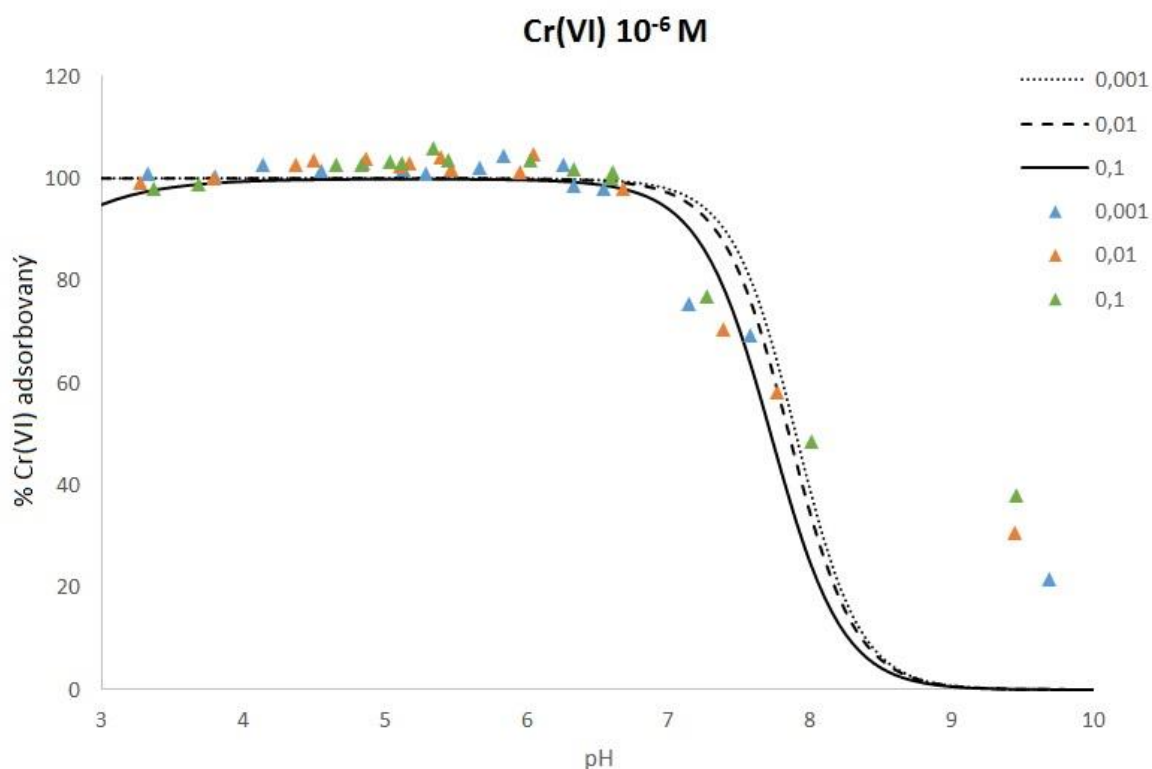
Drobné rozdíly, mezi adsorpcí Cr(VI) na ferrihydrit a adsorpcí Cr(VI) na tuto syntetickou směs, mohou být tedy způsobeny právě přítomností ostatních minerálů, např. kaolinitu.



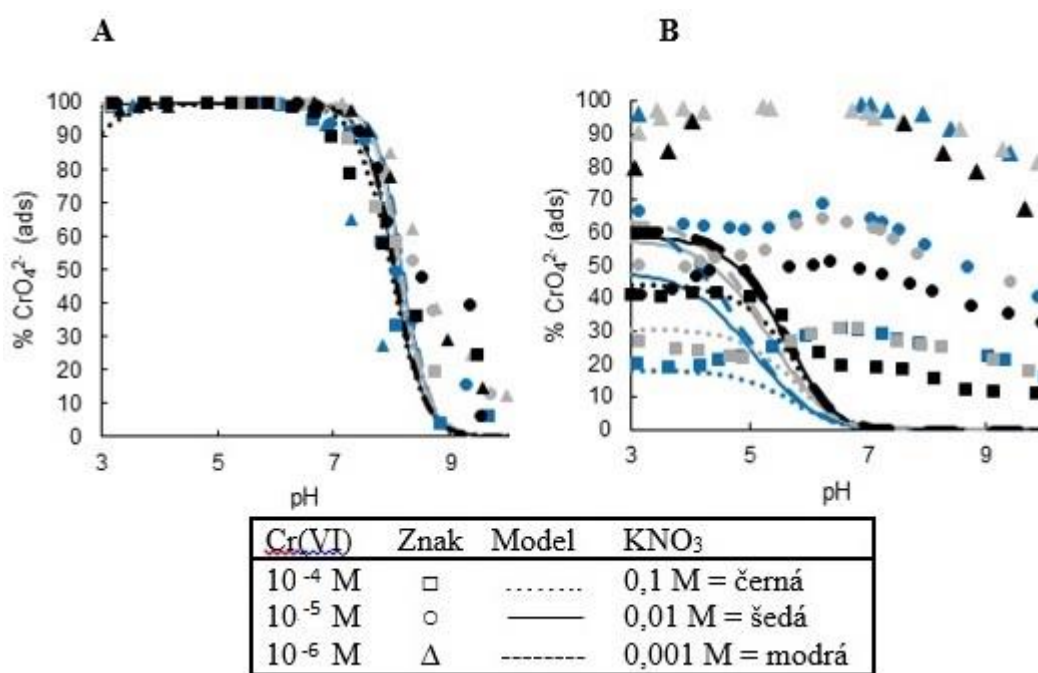
Obrázek 13: Modely a adsorpční hrany pro Cr  $10^{-4}$  M a pro koncentrace elektrolytu (0,001; 0,01; 0,1 M). Modely=čáry, Hrany=body.



Obrázek 14: Modely a adsorpční hrany pro Cr  $10^{-5}$  M a pro koncentrace elektrolytu (0,001; 0,01; 0,1 M). Modely=čáry, Hrany=body.



Obrázek 15: Modely a adsorpční hrany pro Cr(VI)  $10^{-6}$  M a pro koncentrace elektrolytu (0,001; 0,01; 0,1 M). Modely=čáry, Hrany=body.



Obrázek 16: A: Modely a adsorpční hrany pro adsorpci Cr(VI) na ferrihydrit, B: Modely a adsorpční hrany pro adsorpci Cr(VI) na kaolinit (Veronika Veselská, 2016, in litt.).

## Závěr

Pro ochranu zdraví lidí, zvířat a rostlin je velmi důležité sledovat obsahy a chování toxických a zdravotně závadných látek ve všech složkách životního prostředí. Chrom, jako jeden z toxických kovů ve své šestimocné formě, může mít velmi negativní vliv na životní prostředí, proto je velmi důležité pochopit jeho adsorpční chování, které ovlivňuje především jeho mobilitu a tím i transport v přírodních systémech.

Za účelem zhodnotit adsorpční procesy Cr(VI) v půdě, byla studována směs půdních minerálů, vytvořená na základě mineralogického a chemického složení reálné kontaminované půdy. Pro popis adsorpce Cr(VI) byl použit povrchový komplexační model DLM a byl zde aplikován přístup přidávání složek CA za použití softwaru Visual MINTEQ. Pro jednotlivé složky sorbentu, byly proměnné parametry modelu optimalizovány pomocí programů FITEQL 4.0 a ProtoFit.

Z výsledků vyplývá, že na chování Cr(VI), má obecně největší vliv pH, přičemž adsorpce Cr(VI) klesá se zvyšujícím se pH. DLM nejlépe předpovídá adsorpci Cr(VI) na směs půdních komponentů při pH menším než 7. Nebyl pozorován výrazný vliv iontové síly na adsorpci Cr(VI), díky čemuž bylo možné předpokládat, že adsorpční chování bude dobře zachycené vybraným DLM, který je teoreticky považován za model nezávislý na iontové síle. DLM opomíná komplexy vnější sféry, při širší škále koncentrace elektrolytu je však lepší zahrnout také komplexy vnější sféry, zejména v alkalickém prostředí. To může být vyřešeno použitím TLM. Výsledky také ukazují, že adsorpce lehce klesá se stoupající počáteční koncentrací Cr(VI), což je zřejmě způsobeno překročením kapacity povrchu sorbentu. Na závěr je také třeba zmínit, že ze složek této směsi půdních minerálů (křemen, kaolinit, ferrihydrit), měl na adsorpci Cr(VI) vliv zejména ferrihydrit, naopak křemen neměl vliv téměř žádný. Když tedy byly porovnány výsledky adsorpce Cr(VI) na syntetickou směs s výsledky adsorpce Cr(VI) na jednotlivé půdní komponenty, bylo zjištěno, že výsledky pro směs se nacházejí zhruba uprostřed zjištěných výsledků pro jednotlivé komponenty.

Nicméně z celkového hlediska, můžeme díky popisu adsorpce Cr(VI) na směs půdních minerálů, lépe pochopit chování Cr(VI) v reálné půdě, než při popisu

adsorpce Cr(VI) na jednotlivé půdní komponenty a předcházet tak negativnímu vlivu Cr(VI) na složky životního prostředí.

Práce, které se věnují tomuto problému, jsou velmi důležité, protože půda společně s ostatními složkami životního prostředí je nezastupitelným a nenahraditelným faktorem ovlivňující život na Zemi. Pro člověka je půda důležitá pro produkci potravin a její nezvratné poškození má fatální důsledky. Bohužel je přes současnou relativně velkou technologickou vyspělost půda nadále devastována a její rekultivace je nedostatečná. Bez jakékoliv zřejmé příčiny zůstává zájem o studium půdy a její ochranu lokalizován na univerzitní a výzkumná pracoviště a daná problematika se neseťká s významnější popularitou u veřejnosti.



## Seznam použité literatury

AINSWORTH C. C., GIRVIN D. C., ZACHARA J. M. ET SMITH S. C., 1989: *Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution*. Soil Sci. Soc. Am. J. 53: 411-418.

AJOUYED O., HUREL C. ET MARMIER N., 2011: *Evaluation of the adsorption of hexavalent chromium on kaolinite and illite*. J. Environ. Prot. 2: 1347-1352.

ALESSI D. S. et FEIN J. B., 2010: *Cadmium adsorption to mixtures of soil components: Testing the component additivity approach*. Chem. Geol. 270: 186-195.

ANONYMUS, n.d.: *Litavka*. Prostor, online: <http://prostor-ad.cz/pruvodce/okolobrd/lochovic/litavka.htm>, cit. 3.2.2016.

ANONYMUS, 2014: *Chrom*. Online: <http://www.prvky.com/24.html>, cit. 6.12.2015.

ASHBY M. F. et JONES D. R. H., 1992: *Engineering Materials 2*. Pergamon Press, Oxford, 119 s. ISBN 0-08-032532-7.

BENCKO V., CIKRT M. et LENER J., 1995: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. GRADA Publishing, Praha.

BENEŠ S., 1993: *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí: I. část*. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha.

BENEŠ S., 1994: *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí: II. část*. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha.

BOLT G. H. et VAN RIEMSDIJK W. H., 1987: *Surface chemical processes in soil*. In: Stumm, W. (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Mineral–Water Interface*, Wiley, New York, pp. 127–164.

BORŮVKA L., HUAN-WEI CH., KOZÁK J. et KRIŠTŮVKOVÁ S., 1996: *Heavy contamination of soils with cadmium, lead, and zinc in the alluvium of Litavka river*. Rostl. Výr. 42: 543-550.

BOWDEN J. W., NAGARAJAH S., BARROW N. J., POSNER A. M. et QUIRK J. P., 1980: *Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface*. Australian journal of soil research 1: 49-60.

BRUNAUER S., EMMETT P. H. et TELLER E., 1938: *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society 60: 309–319.

BUJALSKÝ L., HLAVATÝ E. et MARŠÁK J., 2015: *IZR – Souhrnná zpráva za rok 2013*. MŽP, Praha, Online: [http://www.irz.cz/sites/default/files/Souhrnna\\_zprava\\_2013\\_IRZ\\_C\\_web.pdf](http://www.irz.cz/sites/default/files/Souhrnna_zprava_2013_IRZ_C_web.pdf), cit. 7.12.2015.

CAROLI S., 1996: *Element speciation in bioinorganic chemistry*. Case of chromium, s. 423-429. New York: [s.n.]. ISBN 0-471-57641-7.

DAUGHNEY C. J., FEIN J. B. et YEE N., 1998: *A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria*. Chemical Geology 144: 161–176.

DAVIS J. A. et KENT D. B., 1990: *Surface complexation modeling in aqueous geochemistry*. Reviews in Mineralogy 23: 177–260.

DAVIS J. A., COSTON J. A., KENT D. B. et FULLER C. C., 1998: *Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages*. Environmental Science and Technology 32: 2820–2828.

DLOUHÁ Š., PETROVSKÝ E., KAPIČKA A., BORŮVKA L., ASH CH. et DRÁBEK O., 2013: *Investigation of Polluted Alluvial Soils by Magnetic Susceptibility Methods: a Case Study of the Litavka River*. Soil and Water Research, 8: 151–157.

DONG W. et WAN J., 2014: *Additive Surface Complexation Modeling of Uranium(VI) Adsorption onto Quartz-Sand Dominated Sediments*. Environmental Science & Technology 48: 6569-6577.

DZOMBAK D. A. et MOREL F. M. M., 1990: *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons. Canada.

EKOSSYSTEM s.r.o., 2012: *Metody sanací*. Ekosystem s.r.o., online: <http://www.ekosystem.cz/sanacni-prace/dokumentace>, cit. 4.4.2016.

FEIN J. B., DAUGHNEY C. J., YEE N. et DAVIS T., 1997: *A chemical equilibrium model of metal adsorption onto bacterial surfaces*. Geochimica et Cosmochimica Acta 61: 3319–3328.

FENDORF S. E., 1995: *Surface reactions of chromium in soils and waters*. Geoderma 67: 55-71.

FU G. et ALLEN H. E., 1992: *Cadmium adsorption by oxic sediment*. Water Research 26: 225-233.

FULLER C. C., DAVIS J. A., COSTON J. A. et DIXON E., 1996: *Characterization of metal adsorption variability in a sand and gravel aquifer, Cape Cod, Massachusetts, U.S.A.* Journal of Contaminant Hydrology 22: 165–187.

GEDROIC K. K., 1963: *Chemical analysis of soils.* Jeruzalem: Israel Prog. for Scientific Transl.

GOLDBERG S., 2013: *Modeling selenite adsorption envelopes on oxides, clay minerals, and soils using the triple layer model.* Soil Sci. Soc. Am. J. 77: 64-71.

GREENWOOD N. N. et EARNSHAW A., 1993: *Chemie prvků.* Informatorium, Praha, s. 1238-1263. ISBN 80-85427-38-9.

HAYES K. F. et LECKIE J. O., 1987: *Modeling ionic-strength effects on cation adsorption at hydrous oxide-solution interfaces.* Journal of colloid and interface science 115: 564-572.

HAYES K. F., REDDEN G., ELA W. et LECKIE J. O., 1991: *Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data.* Journal of Colloid and Interface Science 142: 448–469.

HERBELIN A. et WESTALL J. C., 1999: *FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data.* Version 4, Dept of Chemistry Rep, Oregon State University, Corvallis, OR, USA 99-01.

HORÁČEK J., LEDVINA R. et KOUBALÍKOVÁ J., 1994: *Geologie a půdoznalství, Cvičení pro I. ročník studia.* Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, České Budějovice, 114 s.

JANÁČOVÁ D., 2002: *Řízení enzymové hydrolyzy, habilitační přednáška*.  
Technická univerzita, Ostrava.

JOLSTERÅ R., GUNNERIUSSON L. ET FORSLING W., 2010: *Adsorption and surface complex modeling of silicates on maghemite in aqueous suspensions*. J. Colloid Interf. Sci. 342: 493-498.

KAFKA Z. et PUNČOCHÁŘOVÁ J., 2002: *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*.  
Chemické listy 7: 611-617, online: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002\\_07\\_05.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_07_05.pdf), cit. 2.12.2015.

KAMEN B., 2000: *Chrom je pro vás důležitý*. Pragma, Praha.

KOČÍ V., 2013: *Environmentální toxikologie*. Výukové texty, VŠCHT, Praha.

KOMÁREK M., KORETSKY C. M., STEPHEN K. J, ALLESI D. S et CHRASTNÝ V., 2015: *Competitive Adsorption of Cd (II), Cr (VI), and Pb (II) onto Nanomaghemite: A Spectroscopic and Modeling Approach*. Environ. Sci. Technol. 49: 12851-12859.

KORETSKY C., 2000: *The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective*. J. Hydrol. 230: 127-171.

KORETSKY C. M., SVERJENSKY D. A. et SAHAI N., 1998: *A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics*. American Journal of Science 298: 349–438.

KRAFT M., 1998: *Bindungsverhalten von Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Nickel und Blei an schwerverdauliche Lebensmittel und Lebensmittelkomponenten in künstlichem Magen-Darm-Saft*. Bochum: [s.n.], Chrom, s. 5-6.

KŮSOVÁ J., 2006: *Toxicita chrómu a jeho sloučenin*. Toxicology, online: <http://toxicology.emtrading.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=29>, cit. 2.12.2015.

LAZAREV N. V., 1959: *Chemické jedy v průmyslu*. Státní zdravotnické Nakladatelství, Praha.

LEDVINA R. et HORÁČEK J., 1997: *Geologie a půdoznalství, Interní studijní text pro II. Ročník provozně podnikatelského oboru*. Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, České Budějovice, 104 s.

LEPORA N., 2006: *Chromium*. Marshall Cavendish Benchmark. New York. ISBN 0-7614-1920-9.

LEŠKO J., TRŽIL J. et ŠTARHA R., 2000: *Anorganická chemie*. Skriptum VŠB-TUO, Ostrava.

MANCEAU A., CHARLET L., BOISSET M. C., DIDIER B. et SPADINI L., 1992: *Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic*. Appl. Clay Sci. 7: 201-223.

MESUERE K. et FISH W., 1992: *Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption*. Environ. Sci. Technol. 26: 2365-2370.

MOON E. et PEACOCK C., 2013: *Modeling Cu(II) adsorption to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites: Deviation from additive adsorption in the composite sorption system*. *Geochimica et cosmochimica acta* 104: 148-164.

MÜHLBACHOVÁ G. et ŠIMON T., 2003: *Effects of zeolite amendment on microbial biomass and respiratory activity in heavy metal contaminated soils*. *Plant, Soil and Environment*, 49: 536–541.

Nařízení vlády č. 178/2001 Sb. ze dne 18. dubna 2001, kterým se stanoví podmínky ochrany zdravý zaměstnanců při práci.

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. ze dne 14. prosince 2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

PETRLÍK J., PŘIBYLOVÁ J. et VÁLEK P., 2014: *Chrom*, Online: <http://arnika.org/chrom>, cit. 3.12.2015.

PONEC V., KNOR Z. et ČERNÝ S., 1968: *Adsorpce na tuhých látkách*. SNTL, Praha.

RAVAT C., DUMONCEAU J. et MONTEIL-RIVERA F., 2000: *Acid/base and Cu(II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: modeling by the surface complexation model*. *Water Research* 34: 1327-1329.

REICH T. J., DAS S., KORETSKY C. M., LUND T. J. et LANDRY CH. J., 2010: *Surface complexation modeling of Pb (II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite*. Chem. Geol. 275: 262-271.

REICH T. J. et KORETSKY C. M., 2011: *Adsorption of Cr (VI) on  $\gamma$ -alumina in the presence and absence of CO<sub>2</sub>: Comparison of three surface complexation models*. Geochim. Cosmochim. Ac. 75: 7006-7017.

RICHARD F. C. et BOURG A. C. M., 1991: *Aqueous geochemistry of chromium – A review*. Water Research 25: 807-816.

RICHTER R., 2004: *Multimediální učební texty z výživy rostlin*. Ústav agrochemie a výživy rostlin, Brno, online: [http://www.af.mendelu.cz/ustav/221/multitexty/html/agrochemie\\_pudy/puda\\_p.htm](http://www.af.mendelu.cz/ustav/221/multitexty/html/agrochemie_pudy/puda_p.htm), cit. 3.12.2015.

RUSTAD J. R., FELMY A. R. et HAY B. P., 1996: *Molecular statics calculations of proton binding to goethite surfaces: a new approach to estimation of stability constants for multisite surface complexation models*. Geochimica et Cosmochimica Acta 60: 1563-1576.

SAHAI N. et SVERJENSKY D. A., 1997: *Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption*. Geochimica et Cosmochimica Acta 61: 2827-2848.

SANDER S. et NAVRÁTIL T., 2002: *Electrosorption of Chromiumdiethylenetriaminepentaacetic Acid on Mercury Electrode under Voltammetric Conditions*. Elektroanalysis 14: 1133-1137.



SCHWERTMANN U. et CORNELL R. M., 2000: *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*, second ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Směrnice rady 76/464/EHS ze dne 11. června 1992 o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami vypouštěnými do vodního prostředí.

Směrnice 2002/95/ES – RoHS ze dne 27. ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.

STARÝ J., SITENSKÝ I., MAŠEK D., HODKOVÁ T. et KAVINA P., 2012: *Surovinové zdroje České republiky - Nerostné suroviny 2012*. Česká geologická služba, Praha. ISBN 978-80-7075-804-5.

STEARNS D. M., WISE J. P., PATIERNO S. R. et WETTERHAHN K.E., 1995: *Chromium(III) picolinate produces chromosome damage in Chinese hamster ovary cells. Federation of American Societies for Experimental Biology 15: 1643-1648.*

ŠTENGL V. et OPUSTIL F., 2010: *Nanočástice rozkládají bojové otravné látky, Hledání prostředků šetrných k technice. Vesmír 89*, online: [https://www.iic.cas.cz/userfiles/V902-904\\_Stengl\\_Oplustil\\_nanocastice.pdf](https://www.iic.cas.cz/userfiles/V902-904_Stengl_Oplustil_nanocastice.pdf), cit. 20.2.2016.

ŠUTA M., 2013: *Zákaz některých chemikálií v nových spotřebičích. Odpady*, online: <http://odpady-online.cz/zakaz-nekterychemikalii-v-novych-spotrebicich/>, cit. 12.12.2015.

Sverjensky D. A. et Sahai N., 1996: *Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. Geochimica et Cosmochimica Acta 60: 3773–3797.*

TROY A., 2013: Co and Cr Adsorption on Maghemite, Quartz and Maghemite – Quartz Mixtures. Western Michigan University, Honors Theses, Paper 2312.

TURNER B. F. et FEIN J. B., 2006: *ProtoFit: a program for determining surface protonation constants from titration data*. Comput. Geosci. 32: 1344-1356.

VILLALOBOS M., TROTZ M. A. ET LECKIE J. O., 2001: *Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr (VI), Pb (II), and U (VI) on goethite*. Environ. Sci. Technol. 35: 3849-3856.

VOJTĚŠEK M., MIKUŠKA P. et VEČEŘA Z., 2009: *Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší*. Chemické listy 2: 136-144, online: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009\\_02\\_136-144.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_02_136-144.pdf), cit. 2.12.2015.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. ze dne 29. prosince 1993, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 53/2002 Sb. ze dne 29. ledna 2002, kterou se stanoví chemické požadavky na zdravotní nezávadnost jednotlivých druhů potravin a potravinových surovin, podmínky použití látek přídatných, pomocných a potravních doplňků.

Vyhláška č. 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

WANG F., CHEN J. et FORSLING W., 1997: *Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model*. Environmental Science and Technology 31: 448–453.

WEERASOORIYA R. et TOBSCHALL, H. J., 2000: *Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite*. Colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects 162: 167-175.

WELCH Ch., NEKRASSOVA O. et COMPTON R., 2005: *Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications*. Talanta 65: 74-80.

XIE J., GU X., TONG F., ZHAO Y. et TAN Y., 2015: *Surface complexation modeling of Cr (VI) adsorption at the goethite–water interface*. J. Colloid Interf. Sci. 455: 55-62.

ZACHARA J. M., GIRVLN D., SCHMIDT R. et RESCH C. T., 1987: *Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions*. Environ. Sci. Technol. 21: 589-594.

ZACHARA J. M., COWAN C. E., SCHMIDT R. L. et AINSWORTH C. C., 1988: *Chromate adsorption by kaolinite*. Clay. Clay Miner. 36: 317-326.

Zákon č. 254/2001 Sb. ze dne 28. června 2001 o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), v platném znění.

ŽÁK K., ROHOVEC J. et NAVRÁTIL T., 2009: *Fluxes of Heavy Metals from a Highly Polluted Watershed During Flood Events: A Case Study of the Litavka River, Czech Republic*. Water, Air, and Soil Pollution 203:343–358.