



Fakulta životního  
prostředí



**KGEV**

katedra geoenvironmentálních věd

Česká zemědělská univerzita v Praze  
Fakulta životního prostředí  
Katedra geoenvironmentálních věd

Posouzení stabilizace kontaminantů v půdě  
pomocí nanoželeza v závislosti na pH a čase

The assessment of contaminant stabilisation in soil using  
nano-zero valent iron as a function of pH and time

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Autor práce: Bc. Simona Rákosová

© 2015 ČZU v Praze

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Simona Rákosová

Voda v krajině

Název práce

Posouzení stabilizace kontaminantů v půdě pomocí nanoželeza v závislosti na pH a čase

Název anglicky

The assessment of contaminant stabilisation in soil using nano-zero valent iron as a function of pH and time

### Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce je pomocí pH-statických experimentů zjistit účinnost chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí nanočástic elementárního železa (nZVI) v různých podmínkách prostředí.

### Metodika

Na základě doporučené a další vyhledané literatury bude vypracována rešerše zahrnující popis nanočástic železa (nZVI) a jejich význam při stabilizaci kontaminantů, výhody a nevýhody použití nZVI, možnosti testování účinnosti této remediační metody, vliv podmínek prostředí na vyluhovatelnost rizikových prvků apod. V metodické části diplomantka popíše testované vzorky půd, experimentální uspořádání a také metody zpracování a analýzy vzorků. Praktická část bude zahrnovat (i) inkubaci nZVI v půdě a (ii) pH-statické loužící experimenty v daném rozmezí pH a v závislosti na čase. Laboratorní experimenty, přípravu vzorků a zpracování analytických dat bude studentka provádět samostatně pod dohledem vedoucí DP. Výsledky budou prezentovány v písemné a grafické podobě.

**Doporučený rozsah práce**

50 stran (jinak dle potřeby)

**Klíčová slova**

nanoželezo, chemická stabilizace, kontaminace půd, pH-stat

---

**Doporučené zdroje informací**

- Cappuyens V., Swennen R., 2008: The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158: 185-195.
- CEN/TS 14997, Characterization of waste Leaching behaviour tests Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels (2006).
- Černík M. et al., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie. VŠCHT, Praha, 348 s.
- Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172: 9-22.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28: 215-225.
- Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 31: 111-122.
- Mench M., Vangronsveld J., Beckx C., Ruttens A., 2006: Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agriculture soil. *Environmental Pollution* 144: 51-61.
- Mueller N.C., Nowack B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6: 395-400.
- Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409-433.
- Zhang W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation. An overview. *J. nanopart. Res.* 5: 323-332.
- 

**Předběžný termín obhajoby**

2015/06 (červen)

**Vedoucí práce**

Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 18. 3. 2014

**doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 18. 3. 2014

**prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.**

Děkan

V Praze dne 15. 03. 2015

### **Prohlášení**

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

V Kamenných Žehrovicích 20.dubna 2015

.....

### **Poděkování**

Mé poděkování patří především Mgr. Martině Vítkové, Ph.D za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnovala. Vážím si toho, že nade mnou nikdy nezlomila hůl a vždy mě motivovala a dokázala nasměrovat tím správným směrem. Ráda bych poděkovala také celému týmu z Katedry geoenvironmentálních věd FŽP, zejména pak Mgr. Sylvě Číhalové (KGEV FŽP ČZU), Ing. Marii Králové (KGEV FŽP ČZU). Dále pak RNDr. Václavu Tejneckému, Ph.D. (FAPPZ ČZU) a Lence Jílkové (PřF UK) za spolupráci při analýze vzorků pro výzkumnou část práce.

Největší poděkování chci adresovat své rodině, která při mně stála po celou dobu studia.

Tato práce byla částečně financována ze zdrojů Interní grantové agentury FŽP (projekt IGA 4240013123175).

## Abstrakt

Aplikace nano-sorbentů je nově se rozvíjející metodou pro odstraňování rizikových prvků z prostředí (respektive jejich imobilizaci), která je velmi efektivní a šetrná k životnímu prostředí. Tato studie je zaměřena na využití nanoželeza (nZVI) jako sorbentu rizikových prvků v půdním prostředí. Výhodou aplikace elementárního nanoželeza je především vysoká reaktivita a velký měrný povrch nanočástic, které zvyšují účinnost záchytu kontaminantů.

Cílem studie bylo (i) zjistit vyluhovatelnost rizikových prvků ze dvou kontrastních půd v závislosti na pH a na čase a (ii) posoudit účinnost chemické stabilizace kontaminovaných půd pomocí nZVI. Pro testy byla zvolena půda z aluvia řeky Litavky (Příbram) silně kontaminovaná prvky jako Pb, Zn, Cd a As následkem intenzivní metalurgické činnosti v minulosti a kontrastní půda přirozeně kontaminovaná arsenem z lokality Mokrsko.

Experimenty byly prováděny v laboratorních podmínkách v kontaminované půdě (dle metodiky CEN/TS 14997 – pH-statický loužicí test) ve dvou variantách: (i) půda s přídatkem nZVI a (ii) kontrolní půda bez přídatku nZVI. Pro všechny experimenty bylo použito nanoželezo NANO FER STAR od společnosti NANO IRON s.r.o. Experiment probíhal při pH 4, 5, 6, 7, 8 a v přirozeném pH půdy v časech 48 a 192 hodin, aby bylo zaručeno rovnovážné pH.

Kadmium, olovo i zinek vykazovaly podobný charakter loužení. Maximální koncentrace těchto prvků byly v kyselém prostředí, směrem k neutrálnímu pH klesaly a opět se zvyšovaly v alkalickém prostředí. Naopak nejvíce arsenu se uvolnilo právě v zásaditém prostředí. V této práci byl dokázán vliv aplikace nZVI na stabilizaci As. Významný pokles v koncentraci As v obou experimentálních půdách byl patrný pro obě varianty času (48h a 192h), přičemž pravděpodobné minerály řídící rozpustnost a sorpci As jsou skorodit ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a goethit ( $\text{FeOOH}$ ). Pro půdu Litavka byly prokázány statisticky významné rozdíly v koncentraci Pb a Zn v půdě ošetřené nZVI a kontrolní půdě pouze pro pH 4 a variantu 48h, nicméně v půdě Mokrsko došlo k poklesu koncentrace a stabilizaci Pb (pH 5 a 6, 192h test) a Zn (pH 6, 192h test), kdy pravděpodobně docházelo k adsorpci na povrchy oxyhydroxidů Fe, popř. s oxidy a uhlíčitany. Pro obě půdy byl patrný trend ve vyluhování prvků v závislosti na čase, kdy výluhy testované 192h obsahovaly obecně více zkoumaného prvku, než výluhy testované 48h. Statisticky významný rozdíl byl však prokázán jen pro určité varianty.

Vyluhovatelnost rizikových kovů v půdě závisí na typu kontaminace a obecně se uvolňování kationtů kovů zvyšuje s klesajícím pH a rostoucím časem, zatímco loužení aniontových forem se s klesajícím pH snižuje. Aplikace nZVI do půdy je inovativní metoda, vyžadující detailní výzkum chování nanoželeza v čase a v různých podmínkách prostředí.

## Klíčová slova

- nanoželezo, chemická stabilizace, kontaminace půd, pH-stat

## **Abstract**

Application of nano-sorbent materials is a new and fast developing technique for remediation (or immobilization) of the risk elements in the environment. This study is focused on the use of nanoiron (nZVI) as a potential sorbent of the risk elements in soils. The advantage of the application of nano zero-valent iron is especially high reactivity and large specific surface area of nanoparticles, which increase the efficiency of the contaminant stabilisation.

Objectives of this study were (i) to determine the leaching behaviour of risk elements in two contrasting soils as a function of pH and time and (ii) to assess the efficiency of the chemical stabilization of contaminated soils by using nZVI. The following experimental materials were chosen: a soil from the alluvium of Litavka river (Příbram, Czech Republic), heavily contaminated by elements such as Pb, Zn, Cd and As as a result of intensive metallurgical activity in the past and contrasting soil naturally contaminated with arsenic from the area of Mokrsko (Czech Republic).

Experiments were performed under laboratory conditions with contaminated soil (according to methodology CEN/TS 14997 - pH-static leaching test) in two variants: (i) soil with application of nZVI and (ii) a control soil without the application of nZVI. Nanoiron NANOFER STAR by the NANO IRON Ltd. company (Czech Republic) was used for all experiments. The experiment was performed at pH 4, 5, 6, 7, 8 and at the natural soil pH for 48 and 192 hours to maintain the equilibrium pH.

Cadmium, lead and zinc showed a similar leaching pattern. The maximum concentrations of these elements were observed in the acidic environment, decreasing towards neutral pH and increased again in the alkaline conditions. In contrast, arsenic was released under alkaline conditions. In this study, the influence of nZVI application to stabilize As was demonstrated. A significant decrease in the concentration of As was observed in both experimental soils for both contact times (48h and 192h), with scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and goethite ( $\text{FeOOH}$ ) as potential mineral phases controlling the solubility and sorption of As. Changes in leaching behaviour of Pb and Zn for Litavka soil (with nZVI and control soil) was statistically significant for pH 4 and test 48h only; however, decreasing concentration and stabilisation of Pb (pH 5 and 6, 192h test) and Zn (pH 6 192h test) was observed in the Mokrsko soil, which are likely to adsorb on Fe oxyhydroxide surfaces or co-precipitate with the oxides and carbonates.

Noticeable trend in the leaching of specific elements was observed as a function of time (solution treated 192h contained higher concentrations of the element than solution treated 48h) but statistically proved only in certain tests.

The leaching behaviour of the risk metals in the soil depends on the type of contamination, and generally increases with decreasing pH and increasing time. Application of nZVI to the soil is an innovative method, requiring detailed research of nanoiron behaviour over time and under different conditions.

## **Key words**

- nanoiron, chemical stabilisation, soil contamination, pH-stat

## Obsah

1.	ÚVOD .....	10
2.	CÍLE A HYPOTÉZY .....	11
2.1	Hypotézy .....	11
2.2	Cíle .....	11
2.3	Přínosy .....	11
3.	KONTAMINACE PŮD KOVY A METALOIDY .....	12
3.1	Metalurgická činnost .....	12
3.2	Procesy .....	12
3.3	Kovy/metaloidy .....	13
3.3.1	Arsen .....	13
3.3.2	Olovo .....	13
3.3.3	Zinek .....	14
3.3.5	Kadmium .....	14
4.	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ MOBILITU RIZIKOVÝCH PRVKŮ .....	15
4.1	pH .....	15
4.2	Čas .....	15
4.3	Ostatní parametry .....	16
5.	IMOBILIZACE PŮDNÍCH KONTAMINANTŮ .....	17
5.1	PŮDNÍ STABILIZAČNÍ ČINIDLA .....	17
5.1.1	Vápnění .....	18
5.1.2	Oxidy kovů .....	18
6.	APLIKACE NANOČÁSTIC PŘI REMEDIACI PŮD .....	19
6.1	Remediace .....	19
6.2	Metody <i>in situ</i> .....	19
6.3	Nanočástice .....	20
6.3.1	Agregace nanočástic .....	20
6.4	Nanoželezo (nZVI, nFe <sup>0</sup> ) .....	21
6.4.1	Povrchové modifikátory .....	22
7.	MOŽNOSTI TESTOVÁNÍ ÚČINNOSTI STABILIZAČNÍCH METOD .....	23
7.1	pH – statické loužící experimenty .....	23
7.2	Metoda sekvenční extrakce .....	23
7.3	Kolonové experimenty .....	24
8.	METODIKA .....	25
8.1	Nanoželezo (nZVI) .....	25
8.2	Příprava půd .....	25
8.3	pH-statické loužící testy .....	27
8.3.1	Stanovení kyselinové/bazické neutralizační kapacity .....	27
8.3.2	pH-statické experimenty .....	28
8.4	Sběr dat a ředění .....	30
8.5	Statistické testování .....	31
8.6	Geochemické modelování .....	31
9.	VÝSLEDKY .....	33
9.1	Litavka .....	33
9.1.1	Neutralizační kapacita půdy .....	33
9.1.2	Fyzikálně-chemické parametry .....	33
9.1.3	Vyluhování organické hmoty .....	34
9.1.4	Loužící charakteristiky vybraných prvků .....	35
9.1.5	Rozpusťnost kontaminantů a saturační indexy fází .....	40
9.2	Mokrsko .....	42
9.2.1	Neutralizační kapacita půdy .....	42
9.2.2	Fyzikálně-chemické parametry .....	42
9.2.3	Vyluhování organické hmoty .....	43
9.2.4	Loužící charakteristiky vybraných prvků .....	44



9.2.5	Rozpustnost kontaminantů a saturační indexy fází .....	48
10.	DISKUSE .....	50
10.1	Vliv experimentálních podmínek na vyluhovatelnost kontaminantů 50	
10.2	Posouzení stabilizace půd nanoželezem .....	51
11.	ZÁVĚR.....	54
12.	PŘEHLED LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	55
13.	PŘÍLOHY .....	i

# 1. ÚVOD

Znečištění půd rizikovými prvky je stále aktuálním problémem. Mezi běžné kontaminanty patří např. As, Cr, Cu, Cd, Zn a Pb (např. Kumpiene et al., 2008). Významným zdrojem antropogenní kontaminace půd rizikovými prvky je těžba a zpracování rud. Do prostředí se tak kromě zpracovávaného kovu dostává obvykle celá škála potenciálních kontaminantů přítomných ve zdrojové rudě. Příkladem je znečištění půd olovem, doprovázené zvýšenými obsahy zejména Zn v oblasti Příbramska (Trakal et al., 2011).

Na rozdíl od organických polutantů se kovy či metaloidy v půdě nedají odbourat. Tradiční postupy používané k remediaci půdy (odtěžení a následné zpracování) jsou finančně i prostorově velmi nákladné, což vedlo k rozvoji alternativních přístupů šetrných k životnímu prostředí a zároveň finančně efektivních. Jedná se o metody *in situ* stabilizace za účelem zastavení šíření kontaminantu půdou. Jedním z postupů je chemická stabilizace prostřednictvím přidavku účinných sorbentů (Komárek et al., 2013; Kumpiene et al., 2008; Mench et al., 2006). Aplikovaná stabilizační činidla omezují vyluhování rizikových prvků, snižují jejich mobilitu a biologickou dostupnost prostřednictvím sorpčních procesů, jako jsou např. adsorpce na minerální povrchy, formování stabilních komplexů s organickými ligandy či iontová výměna. Výběr vhodného sorbentu závisí na typu kontaminantu a prostorové variabilitě znečištění (Kumpiene et al., 2008). Jako perspektivní činidla pro chemickou stabilizaci kontaminovaných půd se zkoumají zejména oxidy Fe či jejich prekurzory (např. Fe<sup>0</sup>) díky svým sorpčním vlastnostem (Komárek et al., 2013). Kromě běžných oxidů se do popředí zájmu dostaly i přírodní nanooxidy, které dokáží kontaminanty v půdě zachytit díky jejich velké specifické reakční ploše (Mueller et Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005).

Sorpce a míra imobilizace kovů/metaloidů v půdě je silně ovlivněna hodnotou pH, která je klíčovým faktorem určujícím mobilitu těchto prvků v prostředí. Loužicí charakteristiky potenciálních kontaminantů je možné zkoumat pomocí pH-statického loužicího testu (CEN/TS 14997), který umožňuje testovat různé typy materiálů včetně půdy v závislosti na různých podmínkách pH. Zároveň poskytuje informaci o neutralizační kapacitě studovaného materiálu (Adriano, 2001; Cappuyns et Swennen, 2008).

Tato diplomová práce se zaměřuje na studium nanoželeza jako potenciálního sorbentu a jeho chování v půdách, neboť informace o mechanismech stabilizace a zachytu různých forem kontaminantů v půdním prostředí jsou dosud omezené. Prostřednictvím pH-statických laboratorních experimentů a s využitím moderních analytických metod bude testována účinnost aplikace nZVI pro stabilizaci As, Pb a Zn v kontaminovaných půdách v závislosti na pH a čase.

## 2. CÍLE A HYPOTÉZY

### 2.1 Hypotézy

Nanoželezo je silné redukční činidlo, které v kontaktu s vodou rychle oxiduje za vzniku sekundárních oxidů, které účinně zachytávají redox-senzitivní prvky jako je např. As a Cr. Vyluhovatelnost rizikových kovů v půdě závisí na typu kontaminace a obecně se uvolňování kationtů kovů zvyšuje s klesajícím pH a rostoucím časem, zatímco loužení aniontových forem se s klesajícím pH snižuje. Hlavní osou této práce je předpoklad, že aplikací nZVI dojde k sorpci rizikových prvků a poklesu jejich koncentrací v roztoku.

### 2.2 Cíle

Na základě uvedených hypotéz byly stanoveny následující dílčí **cíle práce**:

- i) Určit vyluhovací charakteristiky rizikových prvků (zejm. As, Pb, Zn) ve dvou kontrastních půdách (lokality Mokrsko, Příbram - Litavka) v závislosti na pH a čase
- ii) Posoudit účinnost chemické stabilizace kontaminantů vlivem použití nanoželeza.

Jednotlivé cíle projektu zapadají do širšího kontextu studia geochemických transformací nanoželeza při interakci s rizikovými prvky a vlivu různých podmínek prostředí (pH/Eh) na vyluhovatelnost kovů/metaloidů z kontaminovaných půd.

### 2.3 Přínosy

Částice nZVI představují vysoce perspektivní materiál hojně studovaný pro sanaci znečištěných odpadních vod. Jejich aplikace do kontaminovaných půd je dalším logickým krokem a vzhledem k účinnosti nZVI při odstraňování rizikových prvků z kontaminovaných vod lze předpokládat významné výsledky. Laboratorní loužicí experimenty se snaží simulovat průběh reakcí v přírodních systémech, kde ovšem procesy probíhají mnohem pomaleji a pod vlivem celé řady faktorů. Na základě pH-statického systému s kontaminovanou půdou bude posouzena účinnost aplikace nZVI jako redukčního činidla pro dekontaminaci půd. Klíčovým parametrem pro posouzení mobility potenciálních kontaminantů bude pH. Tato práce tak umožní zavedení metodiky pH-statických testů v laboratoři environmentální geochemie a výsledky přinesou cennou informaci o chování studovaných kontaminovaných půd v různých podmínkách prostředí a o vlivu pH na chování nZVI jako intenzivně studovaného sorbentu v oblasti dekontaminačních technologií.

### 3. KONTAMINACE PŮD KOVY A METALOIDY

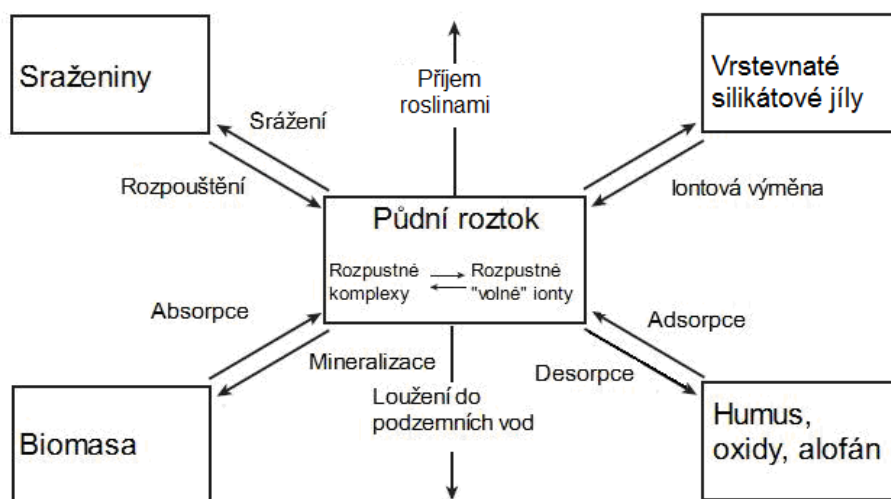
#### 3.1 Metalurgická činnost

Výskyt kovů v půdním prostředí je buď **geogenního** (půdotvorné procesy) nebo **antropogenního původu** (způsobené činností člověka) (Adriano, 2001; US EPA 1992). Přirozeně se kovy v prostředí vyskytují vlivem zvětrávání, eroze, či vulkanickou činností (Dixit et al., 2015). Vlivem antropogenních aktivit jako jsou zemědělství, průmyslová výroba, těžba a zpracování nerostných surovin je půda obohacována rizikovými kovy (Adriano, 2001; US EPA 1992). Kontaminace způsobená metalurgickou činností a těžbou většinou pochází z tuhých či kapalných odpadů, znečištěných důlních vod, jemnozrnných odpadních materiálů, nebo z prachu vznikajícího těžbou, drcením či přepravou rud a zejména při zpracování v hutích. Hlavním přirozeným procesem, vedoucím k šíření kontaminantu mimo oblast vzniku, je kromě větru šířícího prach, transport říčním systémem (Žák et al., 2009). Adriano (2001) tvrdí, že mobilita kovů z průmyslové výroby je ve skutečnosti 10–20 krát větší než ze zvětrávání hornin.

#### 3.2 Procesy

Ionty kovů jsou zachycovány v půdě několika biogeochemickými mechanismy. Zejména se jedná o **adsorpci, srážení, nebo komplexotvorné reakce** (Adriano, 2001; Bolan et al., 2003a; O'Carroll et al., 2013). Sorpční chování kationtů v půdě je přitom silně ovlivněno přítomností jiných kationtů (Cerqueira et al., 2011). Naopak uvolňování kovů probíhá **loužením, adsorpcí rostlinami a vypařováním** (těkáním) (Obr. č. 1). Většina látek v půdě není těkavá, ovšem As, Hg nebo Se dokážou tvořit plynné sloučeniny (Mahimairaja et al., 2005).

Mezi hlavní faktory ovlivňující průběh těchto reakcí se řadí pH, kationtová výměnná kapacita (CEC), či oxidačně-redukční potenciál (Eh) (Adriano, 2001; Cerqueira et al., 2011).



Obrázek č. 1- Schéma základních procesů v půdách ovlivňujících rozdělení kovů mezi vodnou a pevnou fází (upraveno dle Adriano, 2001).

### 3.3 Kovy/metaloidy

Většina kovů se přirozeně vyskytuje v mateřské hornině ve formě nedostupné pro rostliny (Adriano, 2001; Bolan et al., 2003a). Zvětrávání hornin je přirozený proces, který mění chemismus i strukturu půdy. Ovlivňuje uvolňování stopových prvků a jejich biologickou dostupnost. Výsledkem je nepřetržitá ztráta zásaditých kationtů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) a akumulace nerozpustných iontů (Si, Al, Fe). Biologická dostupnost je volně definována jako potenciál živých organismů přijímat chemické látky z jídla nebo z abiotického prostředí a následně je začleňovat do metabolismu organismu (Adriano, 2001).

Na rozdíl od organických látek, kovy ani metaloidy nepodléhají degradaci, obecně nejsou mobilní, a proto se v prostředí udržují relativně dlouhou dobu (Adriano, 2001). Osud kovových iontů je určován půdními vlastnostmi a environmentálními faktory (Bolan et al., 2003a).

Řada z půdních kovů představuje esenciální prvky, tj. prvky nezbytné pro správný vývoj živých organismů. Koncentrace esenciálních látek je charakterizována třemi stupni: nedostatečná, optimální a škodlivá až toxická (Adriano, 2001). Stopový prvek se stává toxický, pokud za daných podmínek koncentrace kovu překročí limitní hodnotu (např. US EPA, 1992). Škodlivost rizikových kovů souvisí více s mobilitou a biologickou dostupností kovu než s jeho celkovou koncentrací. Mobilita a biologická dostupnost jsou určujícími faktory, které závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech půdy, na speciaci kovu a na přítomných organismech (Gil-Díaz et al., 2014 ex. Vangronsveld et Cunningham, 2014).

#### 3.3.1 Arsen

Hlavním zdrojem As nacházejícího se přirozeně v půdě je obvykle matečná hornina, přičemž se nejčastěji vyskytuje jako doprovodný prvek sulfidických rud (Adriano, 2001). Mezi antropogenní zdroje As v životním prostředí se řadí především důlní a hutní průmysl, odpady, aplikace pesticidů a havárie a úniky z chemického průmyslu (Duker et al., 2005). Toxicita a mobilita As v půdě je závislá na jeho speciaci. Arsen je v půdě přítomen převážně v anorganických formách As(III) a As(V), považovaných za toxičtější než formy organické (Styblo et al., 2000). Obecně se As(V) vyskytuje při hodnotách pH 6–8 ve formě oxyaniontů  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , představující převažující formu As v oxidačních podmínkách. Trojmocná forma As(III) se vyskytuje jako  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  v redukčním prostředí (<100 mV) při pH nižším než 9,2 (Manning et Goldberg, 1997). Obecně byl As(III) shledán jako toxičtější a v půdním prostředí mobilnější než As(V). K imobilizaci As v půdě dochází adsorpcí na oxidy nahrazením hydroxylové skupiny ionty As a tvorbou amorfních Fe(III) arzeničnanů a nerozpustných sekundárních minerálů (Gräfe, 2004; Kumpiene et al., 2008).

#### 3.3.2 Olovo

Olovo se akumuluje v horní vrstvě půdy s vyšším obsahem organického materiálu (Adriano, 2001), obecně je jeho mobilita v půdách nízká (US EPA, 1992). Za působení organismů, nižšího pH a vlivem rozpuštěného organického uhlíku (DOC) a chloridových iontů je olovo v této podobně mobilní. Volné ionty a karbonátové a hydroxidové soli olova jsou

nerozpustné ve vodě (Adriano, 2001). Zpravidla půdy s vyšším pH, vysokou kationtovou výměnnou kapacitou (CEC) a vyšší koncentrací oxidů Fe/Mn jsou charakteristické vysokou sorpcí  $Pb^{2+}$  iontů (Cerqueira et al., 2011), ovšem při pH 11–12 se tvoří opět rozpustné komplexy, obvykle s fosforečnany nebo fosforem. Při imobilizaci Pb hraje významnou roli srážení sekundárních fází, iontová výměna a tvorba komplexů v důsledku interakce s organickým materiálem (Kumpiene et al., 2008).

### **3.3.3 Zinek**

Zinek byl v minulosti produkován do prostředí při těžbě sulfidických minerálů Zn, zinek je v přírodě vázán na minerály bohaté na železo (např. magnetit) (Adriano, 2001) a často se vyskytuje v prostředí s kadmii (US EPA, 1992). Sorpce zinku v půdě je primárně řízena pH, jílovými minerály, CEC, organickou hmotou a půdním typem. Díky svému amfoternímu charakteru tvoří mnoho sloučenin – chloridy a sulfidy jsou rozpustné ve vodě (a rostlinám dostupné), zatímco oxidy, karbonáty a fosfáty tvoří nerozpustné formy. Do pH 7,7 je prostředí nasyceno volnými kationty zinku, od této hodnoty tvoří  $ZnOH^+$  (Adriano, 2001).

### **3.3.5 Kadmium**

Kadmium se do prostředí dostává jako vedlejší produkt při výrobě zinku. Svými chemickými vlastnostmi se velice podobá právě zinku (Adriano, 2001; US EPA, 1992). Kadmium je obecně imobilní v půdě, jeho mobilita a biologická dostupnost jsou závislé na příslušné chemické formě (Adriano, 2001) a na pH a Eh. Ve srovnání se zinkem je v acidním prostředí více mobilní (US EPA, 1992). Rozpustnost kadmia v půdách se snižuje se zvyšujícím se pH, při vyšších koncentracích Cd řídí srážení  $CdCO_3$  (Adriano, 2001).

## 4. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ MOBILITU RIZIKOVÝCH PRVKŮ

Dynamika pohybu prvku v prostředí je určena jeho speciací (která je determinována složením půdy a pH (Barna et al., 2007), a je významně ovlivněna chemickými parametry prostředí jako je pH, Eh, přítomnými mikrobiálními organismy (Mahimairaja et al., 2005), obsahem rozpuštěného organického uhlíku (DOC), přítomností organického materiálu (Beesley et al., 2014; Cerqueira et al., 2011) a časem (Cappuyns et Swennen, 2008). Obecně platí, že rozpustnost DOC vzrůstá s rostoucí hodnotou pH (Cappuyns et Swennen, 2008).

### 4.1 pH

**pH** je klíčovým parametrem ovlivňujícím průběh veškerých půdních reakcí. Ovlivňuje povrchový náboj silikátových jíílů, organických materiálů a oxidů Fe/Al, ale také sorpci kationtů (zvyšuje se s rostoucím pH), komplexaci s organickou hmotou, srážecí a redoxní reakce, a tím celkovou mobilitu a loužení a také biologickou dostupnost kovových iontů (Adriano, 2001; Gil-Díaz et al., 2014; Keran et al., 2013; Kumpiene et al., 2008; Sastre et al., 2004; Shaheen et al., 2013).

V praxi jsou půdy neustále vystavovány změnám pH, ať jde o zemědělské praktiky (vápnění), průmyslový vliv (kyselá dešť) či přírodní procesy (zvětrávání) (Adriano, 2001; Cappuyns et Swennen, 2008; Naidu et al., 1994).

Důvody podporující význam pH při imobilizaci kovů v půdě:

- zvýšení hodnoty pH v půdách s proměnlivým nábojem způsobí zvýšení pravděpodobnosti negativního náboje povrchu, což vede ke zvýšení adsorpce kationtů (Naidu et al., 1994);
- zvýšením hodnoty pH se pravděpodobně zformují přednostně absorbované hydroxylové skupiny kovových kationtů (Bolan et al., 2003b)

Vyluhovatelnost většiny kovů vyskytujících se v půdě jako kationty (tj. Cd, Cu, Pb, Fe, Zn atd.) obvykle výrazně stoupá s klesající hodnotou pH, klesá směrem k pseudoneutrálnímu pH a opět více či méně stoupá až v silně alkalických podmínkách pH. Naproti tomu prvky tvořící anionty (tj. As, Cr atd.) vykazují odlišný loužící trend s nejvyšší vyluhovatelností právě při vyšších hodnotách pH (Adriano, 2001; Cappuyns et Swennen, 2008).

### 4.2 Čas

Pouze malé množství studií se zabývalo změnou stability imobilizovaných látek v čase. Dynamiku rizikových prvků v čase 2 měsíců a 2 let zkoumali Sastre et al. (2004). Gil-Díaz et al. (2014) ve své studii vyhodnocovali změny mobility a distribuce Pb a Zn v čase. Na základě jejich výsledků nebyly pozorovány žádné významné rozdíly ve vzorcích po 72 hodinách a po 1 měsíci. Z toho lze usuzovat, že imobilizace Pb a Zn za daných podmínek byla stabilní nejméně po dobu 1 měsíce.

Cappuyns et Swennen (2008) ve svém pokusu vyhodnotili několik odlišných chování vyluhování kovů v závislosti na čase:

- rychlé uvolňování prvků na začátku experimentu (Mg, Na, K)
- rychlé uvolňování prvků na začátku experimentu, následované pomalým, ale nezanedbatelným uvolňováním v poslední fázi experimentu (mobilní prvky v půdách jako Zn, Cd, Ni)
- prvky jsou uvolňovány pomalu (u silněji vázaných prvků jako Pb, Cr, Cu, Co, nebo u Fe-oxidů, jejichž pevné fáze jsou pomalu rozpouštěny)
- prvky jsou re-adsorbovány (anionty As, P) nebo sráženy (Ba)
- prvky jsou uvolňovány až po určitém čase v důsledku pomalé oxidační kinetiky sulfidů některých kovů

### 4.3 Ostatní parametry

Kationtová výměnná kapacita (CEC) je schopnost půdních částic vyměňovat kationty (US EPA, 1992) a je závislá na kompozici a typu obsaženého jílového minerálu, na organické hmotě a přítomných Fe, Al a Mn oxidech. Obecně platí, že čím vyšší CEC půd, tím více kovů může půda udržet bez významného rizika (Adriano, 2001). Nejvyšší CEC mají obvykle jíly (US EPA, 1992).

Vlhkost půdy pomocí redoxních reakcí ovlivňuje schopnost půd k zachycení kontaminantů. Redoxní potenciál (Eh) u oxidovaných půd je v rozmezí 400–700 mV (Adriano, 2001).

Biochemické reakce jsou v půdách řízeny vlastnostmi prvků, jako elektronegativita a iontová síla. Elektronegativita udává schopnost sorpce na půdní částičky, s čímž souvisí i hodnota oxidačního čísla jednotlivých atomů. Biochemická speciace je důležitým faktorem mobility a reaktivity prvků. Ty se mohou vyskytovat jako volné ionty, nebo tvoří komplexy s (an)organickými ligandy (Adriano, 2001).



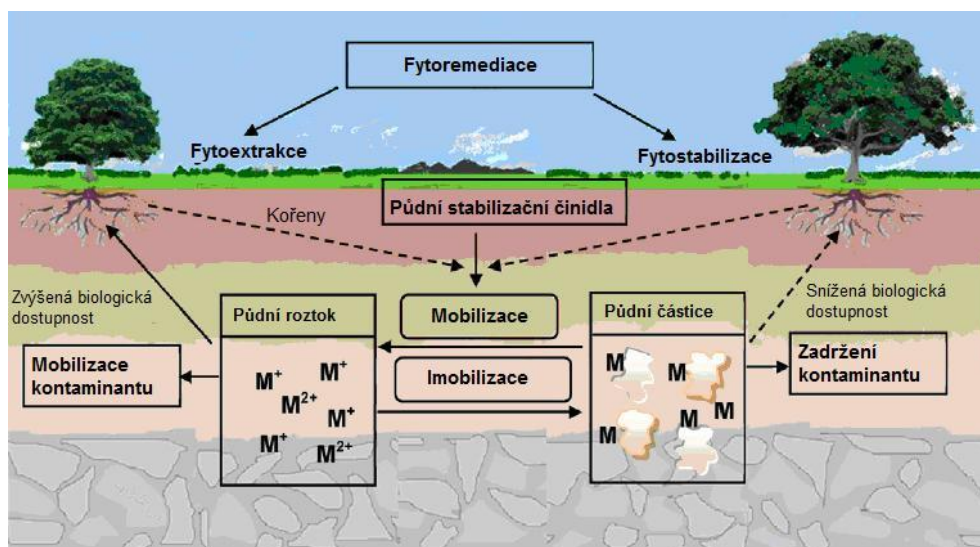
## 5. IMOBILIZACE PŮDNÍCH KONTAMINANTŮ

**Imobilizace (stabilizace) kontaminantů** je založena na stabilizaci neboli ustálení kontaminantu v půdním prostředí pomocí adsorpce, nebo komplexotvorných či srážecích reakcí, čímž se látka stane nedostupná pro rostliny a člověka, a zároveň se nevyloží do podzemních vod (Obr. č. 2) (Bolan et al., 2003a). Díky vlastnostem uvedeným v kapitole 3.2 *Procesy* lze uměle podpořit stabilizaci látky v půdě. Za tímto účelem se do půdy přidávají různá stabilizační činidla (Gil-Díaz et al., 2014).

### 5.1 Půdní stabilizační činidla

Pro i/mobilizaci kovů/metaloidů se používá řada půdních přídatků jako například:

- Sloučeniny fosforu (imobilizace kovů jako Pb, Zn) (Hong et al., 2008; Hong et al., 2010; Liu et Zhao, 2007).
- Vápnité materiály (snižování koncentrace Cd, Pb) (Bolan et al., 2003b; Hong et al., 2007).
- Organické materiály jako biomasa a živočišná hnojiva (snížení koncentrace Cu, Zn, As, Cr, Se) (Barajas-Aceves et Rodríguez-Vázquez, 2013; Beesley et al., 2014; Park et al., 2011).
- Oxidy kovů (Michálková et al., 2014).



Obrázek č. 2 - Schéma ilustrující vztah mezi i/mobilizací, biologickou dostupností a remediací kovů/metaloidů (upraveno podle Bolan et al., 2014).

Přítomnost více rizikových prvků (např. As, Pb, Zn, Cd) a různých forem těchto prvků v jednom místě komplikuje výběr vhodného stabilizačního činidla. Mobilita kovů je navíc ovlivněna přítomností P, Ca, oxidů Al, Mn a Fe a organického materiálu (Kumpiene et al., 2008). Navíc oblasti ovlivněné metalurgickou činností jsou obvykle kontaminovány právě širším spektrem prvků, což dokazuje ve své práci například Gäbler (1997), Žák et al. (2009) či Porter et al. (2004).

Většina studií zkoumá chování jednotlivých rizikových prvků v půdě, nikoli však současné působení několika prvků (Cerqueira et al., 2011). Jak upozorňuje Bolan et al. (2014), aplikace stabilizačních činidel přitom může

vyvolat uvolnění složek (např. Al, Mn), které mohou způsobit další problémy. Zejména při absenci rostlin hrozí vyluhování těchto látek do podzemních vod.

Existuje velké množství laboratorních experimentů zkoumajících účinnost i/mobilizačních činidel v ovlivňování biologické dostupnosti látek, ovšem pouze omezená část studií se věnuje aplikaci těchto technik v polních podmínkách (Bolan et al., 2014). Z pohledu ochrany životního prostředí je potřeba zvážit, zda je imobilizovaný kontaminant (adsorbovaný na pevnou složku půdy) dostatečně stabilní, aby nemohl být v přirozených podmínkách uvolněn do prostředí a zpřístupněn rostlinám a organismům (Kurek et Majewska, 2004). Je žádoucí provádět experimenty s činidly nejen v laboratoři, ale i v polních podmínkách a zároveň monitorovat dlouhodobou stabilitu imobilizovaných kovů/metaloidů (Bolan et al. 2014).

V následujících kapitolách bude popisován vliv vápnitých materiálů a oxidů kovů na stabilizaci prvku v půdě.

### 5.1.1 Vápnění

Bolan et al. (2003b) zkoumali účinek vápnění na imobilizaci kadmia v půdě za použití fytostabilizace pomocí rostlin hořčice. Přidáním činidla  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se zvýšilo pH půdy a množství  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v půdě. Při vysokých koncentracích  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v půdě docházelo ke kompetici s ionty  $\text{Cd}^{2+}$  o sorpční pozice a kadmium bylo adsorbováno rostlinami. Koncentrace kadmia v rostlinách se zvyšovala až do dosažení fytotoxicity, kdy rostliny přestaly růst. Přídavkem stabilizačního činidla se však zároveň snížila koncentrace rozpustné výměnné formy Cd, a zvýšila se koncentrace anorganicky vázaného Cd. Z jejich pokusu vyplývá, že imobilizaci Cd lze vyvolat zvýšením pH (za použití vápnitých materiálů). Tuto tezi potvrdili např. Hong et al. (2007), kteří zkoumali vliv vápnění pomocí  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na absorpci kadmia rostlinami ředkve. Alkalický vápnitý materiál zvýšil pH půdy, čímž se zvýšilo množství negativně nabitých míst na povrchu půdních koloidů a snížila biologická dostupnost kadmia (vyměnitelné a kyselé formy Cd). Změnou v náboji povrchu a kompeticí mezi  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  ionty se může redukovat adsorpce kadmia. Ve své studii potvrdili, že vápnění potlačuje biologickou dostupnost kadmia.

### 5.1.2 Oxidy kovů

Oxidy jsou přirozené složky všech typů půd (Sposito, 2008). Zejména oxidy Fe se staly díky svým sorpčním vlastnostem předmětem studia jako vhodná činidla pro chemickou stabilizaci kontaminovaných půd (zejména As). Oxidy Fe mohou být aplikovány do půdy přímo (např. maghemit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , goethit  $\text{FeO}(\text{OH})$ , ferrihydrit) nebo nepřímo (tj. prostřednictvím prekursorů – např. elementárního Fe). Elementární Fe se po aplikaci do půd oxiduje za vzniku amorfních či slabě krystalických oxidů železa (Komárek et al., 2013 a reference zde uvedené).

Michálková et al., 2014 zkoumali s pomocí (nano)oxidů Fe a Mn adsorpční kinetiku kontaminantů jako Cu, Cd a Pb s účelem určení adsorpčních izoterm. Zároveň vyhodnocovali vliv (nano)oxidů na speciaci a mobilitu kovů, pH a DOC a mikrobiální aktivitu půdy.

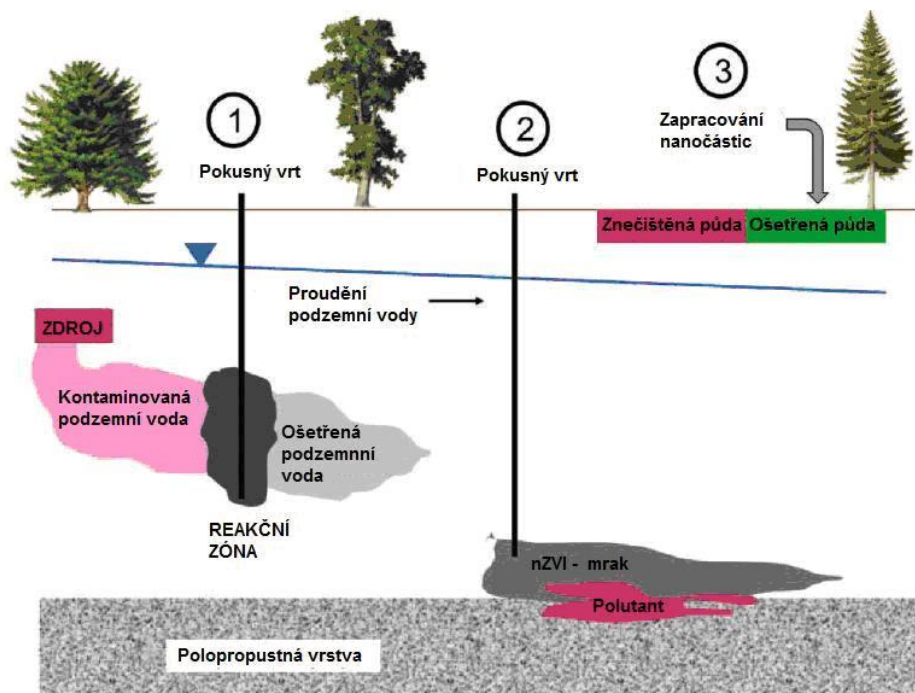
## 6. APLIKACE NANOČÁSTIC PŘI REMEDIACI PŮD

### 6.1 Remediacce

Podle způsobu aplikace nanočástic se definují typy běžných sanačních (remediacních) technologií: **adsorpční** nebo **reaktivní**, **ex situ** nebo **in situ**. Adsorpční technologie odstraňují kontaminant jeho zachycením, reaktivní technologie ovlivňují degradaci kontaminantu na jeho méně škodlivou formu. *In situ* metody ošetřují půdu přímo na místě, zatímco *ex situ* metody spočívají v přemístění kontaminovaného materiálu na jiné, např. laboratorně vybavené místo (Tratnyek et Johnson, 2006). V následující kapitole jsou *in situ* techniky popsány detailněji.

### 6.2 Metody *in situ*

Hlavním cílem *in situ* remediacce je snížit biologickou dostupnost kontaminantu v půdě (Gil-Díaz et al., 2014), jehož koncentrace však zůstává neměnná. Imobilizovaný kov časem podléhá zvětrávání nebo dekompozici, čímž se může stát znovu dostupným (Bolan et al., 2014). Sanace podzemních vod a půd jsou úzce spjaty. Postupy aplikované do půdního prostředí nepřímo ovlivňují i podzemní vody a naopak (Mueller et Nowack, 2010).



Obrázek č. 3 – *In situ* metoda (upraveno dle Mueller et Nowack, 2010).

Samotná aplikace *in situ* může probíhat třemi způsoby (Obr. č. 3) (Mueller et Nowack, 2010):

- aplikace nanočástic pro formaci reakční zóny (1)
- aplikace mobilních částic tvořící „mrak“, který se posouvá směrem ke kontaminované oblasti (2)
- zapracování nanočástic do ornice za účelem adsorpce nebo degradace polutantů (3)

## 6.3 Nanočástice

Remediační metody využívající umělé nanočástice se staly populárnější než klasické konvenční metody, zejména díky vyšší účinnosti a nižším nákladům (Mueller et Nowack, 2010).

Mezi nejčastěji používané nanočástice pro půdní sanaci lze zařadit (Mueller et Nowack, 2010):

- nanočástice železa
- nanočástice peroxidu vápníku
- nanočástice oxidů kovů

Nanočástice oxidů kovů (Fe, Mn, Al, Ti a jiné) jsou díky svým vlastnostem akceptovány jako perspektivní absorbenty pro dekontaminaci prostředí (Hua et al., 2012; Mueller et Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005).

Částice v nano-měřítku se liší ve svých vlastnostech od větších částic. Malá velikost částic (1–100 nm, pro srovnání bakteriální buňka má průměr zhruba 1000 nm) je zásadní charakteristikou, díky které mohou být transportovány proudem podpovrchové vody (Zhang, 2003). Dále mají velkou reakční plochu povrchu v poměru k objemu (reakční povrch je nepřiměřeně velký) a mají pozměněnou strukturu povrchu, která ovlivňuje jejich reaktivitu i chemismus (Mueller et Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005). Reakce u nanočástic probíhá výrazně rychleji než u částic v mili a mikro velikosti a jsou proto nadějným řešením v oblasti dekontaminace prostředí (Li et al., 2006). Další výhodou jejich použití je flexibilita aplikace jak pro *in situ*, tak pro *ex situ* technologie (Zhang, 2003).

Vliv nanočástic na mobilitu kontaminantů a na životní prostředí se liší podle mobility vlastních nanočástic v různých fázích, jejich stárnutí a podle velikosti zdroje kontaminace. Je zapotřebí detailní výzkum pro reálné posouzení rizik na životní prostředí (Mueller et Nowack, 2010; Nowack et Bucheli, 2007).

### 6.3.1 Agregace nanočástic

Díky své velké specifické reakční ploše vzrůstá tendence nanočástic tvořit agregáty, což může zásadně ovlivňovat průběh přírodních geochemických procesů. Nanočástice jsou často médiem nesoucím znečišťující látky a živiny vodním roztokem. Na rozdíl od větších sypkých látek, které se nakonec usazují, jsou nanočástice unášeny proudem vody po neurčitě dlouhou dobu. Pro pochopení rozptylu kontaminantu po aplikaci nanočástic je nutné znát nejen chemismus, povrchovou strukturu a

reaktivitu, ale i faktory řídící nebo bránící jejich agregaci (Waychunas et al., 2005).

Waychunas et al. (2005) popsal účinky agregace nanočástic na retenci sorbovaných látek několika způsoby:

- přetrvávající povrchově sorbované druhy
- druhy zapouzdřené do struktury agregátu
- druhy začleněné do pórů nanočástic nebo nově formovaného agregátu
- druhy začleněné do nově formovaných agregátů jako strukturální příměsi
- druhy tvořící sraženiny v rámci agregujících částic
- sorbované druhy znovu uvolněné zpět do roztoku

Mechanismy růstu nanočástic jsou nezbytné pro pochopení agregačního procesu těchto částic a tím pro podmínky uvolňování kontaminantu. Růstová kinetika nanočástic je určující pro osud kontaminantu (Waychunas et al., 2005).

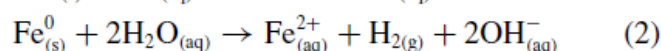
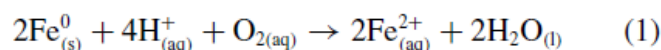
Gil-Díaz et al. (2014) ve své práci s kontaminovanými půdami Pb a Zn ošetřenými nanočásticemi železa odhalili změnu tvaru půdních částic způsobenou formováním agregátů. Částice měly kulovitý tvar (nejnižší energetické formy). Další analýzy potvrdily, že agregáty obsahovaly vysoké množství Fe a ojediněle Pb nebo Zn, což souhlasilo s jejich původní tezí o imobilizaci kovů pomocí sorpce Fe nanočástic.

Waychunas et al. (2005) prováděl pokusy s nanočásticemi goethitu, do kterých zavedl kov a suspenzi nechal stárnout při určité teplotě. Z výsledků je patrné, že kov (v tomto případě Zn) se začlenil do struktury goethitu, nebo vytvořil sekundární sraženinu v důsledku podmínek růstu nanočástic. Tyto pozorované změny se považují za vedlejší produkt agregačního růstového procesu nanočástic v přítomnosti kovů. V přírodních podmínkách, kde se vyskytují oxyhydroxidy železa společně s organickými a anorganickými látkami i kovy, je toto zjištění zásadní. Tyto doprovodné látky mohou ovlivnit růstové rychlosti, mechanismy i osud kontaminantu během růstového procesu.

## 6.4 Nanoželezo (nZVI, nFe<sup>0</sup>)

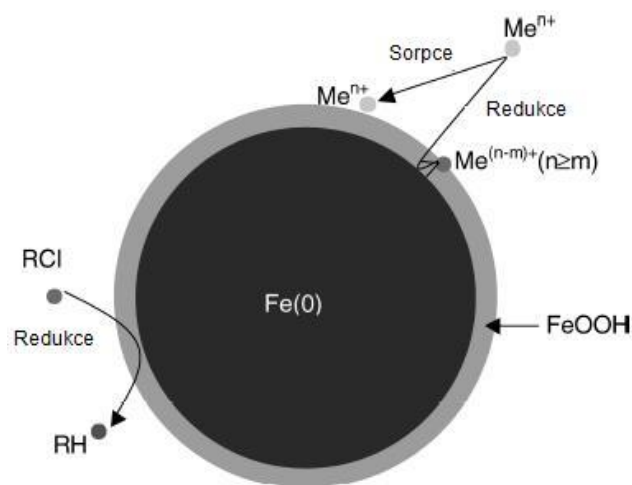
Nanočástice elementárního železa (nZVI – „nano zero-valent iron“) jsou vysoce reaktivní a rychle oxidují při reakci s kyslíkem či vodou (Li et al., 2006). Jak uvádí Zhang (2003), nZVI částice jsou efektivními reduktanty a katalyzátory pro širokou škálu kontaminantů. Vzhledem k redukčním vlastnostem nZVI je nutné detailní studium chování zejména redox-senzitivních prvků jako je As a Cr.

Nanočástice železa jsou 5–40 nm velké (Obr. č. 4). Jsou schopny rychlé přeměny polutantů na neškodné sloučeniny (Phenrat et al., 2008). Nanoželezo je středně redukční činidlo. Může reagovat s rozpuštěným kyslíkem, popřípadě s molekulou vody dle následujících rovnic (Zhang, 2003):



Jedná se o korozní reakce, při kterých je železo oxidováno za působení kyslíku a vody. Rychlost těchto reakcí je možné ovlivňovat manipulací s chemismem roztoku nebo skladbou pevné složky. Dekontaminace spočívá v tom, že kontaminanty přijímají elektrony z oxidace železa a tím jsou redukovány na jednodušší látky (Zhang, 2003).

Reakční rychlosti nZVI jsou 25–30 krát vyšší než u granulovaného železa (Li et al., 2006). Účinnost metody ošetření nanočásticemi železa závisí na několika faktorech. Liu et Lowry (2006) zdůrazňují klíčové parametry ovlivňující reaktivitu a životnost nZVI, jako jsou pH a věk částic (tzn. obsah  $\text{Fe}^0$ ). Nanočástice železa také mohou reagovat s jinými než cílovými látkami (Bolan et al., 2014). Pokud se tak stane, zkrátí se životnost nanoželeza v prostředí, což by mohlo vést k nutnosti opakovaného ošetření nZVI a tím ke zvýšení nákladů na remediaci (Gillham, 2003).



Obrázek č. 4 – Model částice nanoželeza s vyznačeným jádrem (redukční schopnost) a jeho obalem tvořeným oxidy popř. hydroxidy Fe (tvorba komplexů) (upraveno dle Li et al., 2006).

#### 6.4.1 Povrchové modifikátory

Agregované nZVI částice mají omezenou schopnost pohybu a proto se nemusí dostat až k místu kontaminace (Mueller et Nowack, 2010; O'Carroll et al., 2013; Phenrat et al., 2008). Tvorba agregátů zároveň znamená významné snížení specifické reakční plochy (O'Carroll et al., 2013). Aby se zabránilo nežádoucí agregaci nZVI částic, bylo vyvinuto několik povrchových modifikátorů.

Například Soukupová et al. (2015) se ve své studii zabývala podmínkami vzniku agregátů nZVI v čase. Prováděla pokusy s vysoce koncentrovaným roztokem neupravených nZVI částic ve srovnání s upravenými (neiontovým povrchovým modifikátorem Tween 80). Výsledky naznačují, že průměr agregátů v upraveném nZVI roztoku zůstal v čase neměnný, zatímco v neupraveném roztoku se průměr zdvojnásobil. Upravená verze nZVI částic se v tomto případě jevila jako vhodné činidlo v lokalitě bývalého průmyslového areálu v Hořicích v Podkrkonoší kontaminované hlavně PCE (perchloroethylen). Po aplikaci činidla byla kontaminovaná plocha snížena až do 80%, v závislosti na konkrétní koncentraci.

## 7. MOŽNOSTI TESTOVÁNÍ ÚČINNOSTI STABILIZAČNÍCH METOD

### 7.1 pH – statické loužící experimenty

pH-statické loužící experimenty (pH-stat) jsou jednou z možností testování mobility prvků v půdě. Umožňují posoudit změny v rozpustnosti v závislosti na změnách hodnot pH. Zároveň poskytnou informaci o pufrací kapacitě půdy v odezvě na externí stresové faktory (Cappuyns et Swennen, 2008).

Houben et al. (2013) prováděli pH-stat experimenty podle normy CEN/TS 14429. Zjišťovali trend v uvolňování kovu a změně biologické dostupnosti prvků při různých pH a při aplikaci biocharu. Půdu kontaminovanou Pb, Zn a Cd z atmosférické depozice nejprve inkubovali po dobu 56 dní (s aplikací biocharu i kontrolní případ bez přídatku činidla). Po přidavku činidla se zvýšilo pH půdy a významně snížila biologická dostupnost Pb, Zn a Cd. Mobilitu rizikových prvků v závislosti na pH zkoumal ve své studii také Gäbler (1997). Použil materiál z říčního sedimentu kontaminovaný prvky těžebního průmyslu (Pb, Cu, Zn, Cd). Metodou experimentů s automatickou titrací pomocí přístroje TITRO-8 bylo měřeno a udržováno konstantní pH. Ve své studii potvrdil závislost mobility prvků na pH a význam pufrací kapacity materiálu při určité hodnotě pH, ale také rozdílné tendence v i/mobilizaci Pb v závislosti na pH a hloubce profilu. Ve svrchním horizontu s nízkým pH a vysokým obsahem organického materiálu bylo Pb imobilní, zatímco ve středním horizontu při současném zvýšení pH bylo Pb mobilní, a v nejhlubším horizontu v celém rozsahu pH bylo Pb opět imobilní (Gäbler, 1997).

### 7.2 Metoda sekvenční extrakce

Metoda sekvenční extrakce (MSE) je založena na určení obsahu kovu vázaného na určitou pevnou fázi půdy či sedimentu, a to v postupných extrakčních krocích. Použitím této metody se získá informace o formě přítomného kovu ve vztahu k jeho mobilitě či potenciální toxicitě (Fernández-Martínez et Rucandio, 2013). Sekvenční extrakční procedura probíhá v několika krocích. Roztoky se vzrůstající silou jsou postupně přidávány do půdního vzorku, posloupnost reakcí a získaných půdních frakcí je následující: výměnná (EX, exchangeable) > vázaná na uhličitán (CB, carbonate) > vázaná na Fe/Mn oxidy (OX, oxides) > vázaná na organické látky (OM, organic matter) > zbytková (RS, residual). Koncentrace kovu jsou měřeny ve všech extraktech MSE.

Metodu sekvenční extrakce použili Gil-Díaz et al. (2014) pro testování účinnosti aplikace nZVI do půdy. Použili dvě různé půdy (kyselou a vápnitou) z lokalit ve Španělsku. Do obou půd přidali roztoky  $Pb(NO_3)_2$  nebo  $Zn(NO_3)_2$ , vzorky půd homogenizovali a ponechali 30 dní inkubovat. Po této době byl změřen počáteční obsah kovů v půdě a bylo aplikováno nZVI. Vzorky byly míchány po dobu 72 hodin nebo 30 dní. Byly pozorovány rozdíly v distribuci kovu v různých půdních frakcích a také mezi ošetřenými a neošetřenými půdami. Byl pozorován zejména nárůst imobilizace kovu ve všech frakcích po přidání nZVI. Neošetřené kyselé půdy vykazovaly nejvyšší procenta Pb a Zn v první frakci (EX), zatímco po ošetření nZVI byla tato frakce redukována téměř o 100%. Původní vápnitá půda

obsahovala kovy v méně dostupných frakcích než kyselá půda, což je způsobeno zejména vlivem pH. Výsledky této studie podporují použitelnost aplikace nZVI pro sanaci půd znečištěných Pb nebo Zn (Gil-Díaz et al., 2014).

### 7.3 Kolonové experimenty

Kolona obsahuje pevnou stacionární fázi, která zůstává v kontaktu s mobilní kapalnou fází. Kontinuální kolonové experimenty jsou prováděny v několika krocích (Barna et al., 2007):

- plnění kolony testovaným materiálem (např. půdou) a syčení půdy modelovým roztokem (např. s obsahem kontaminantem) až k dosažení rovnováhy;
- udržování nepřetržité a konstantní dodávky roztoku do kolony, pravidelný odběr roztoku na dně kolony a měření pH, konduktivity a koncentrace zkoumaného kontaminantu až do okamžiku, kdy výstupní koncentrace kontaminantu se rovná vstupní koncentraci látky v roztoku; hodnocení hydrodynamiky a hydrogeochemie podle doby zdržení kontaminantu v koloně.

Kolonové experimenty jsou vhodné pro posuzování šíření kontaminantů v zóně mezi půdou a podzemní vodou a zohledňují půdní strukturu. Poskytují spolehlivé výsledky, ale jsou náročnější na čas i materiál ve srovnání například s běžnými vsádkovými experimenty (Meza et al., 2010).

Barna et al. (2007) zkoumali pomocí kolonových experimentů dynamiku a zadržování  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  v syntetické půdě. Ve své studii se snažili simulovat reálné změny podmínek v prostředí (různé koncentrace prvků ve vstupních roztocích). Na konci experimentu bylo pozorováno vytěsnění  $\text{Zn}^{2+}$  kationtem  $\text{Cu}^{2+}$ , což bylo vysvětleno vyšší stabilitou  $\text{Zn}^{2+}$  iontů v neutrálních roztocích. Zadržování zkoumaných kovů bylo odlišné pro různé vstupní modelové roztoky.

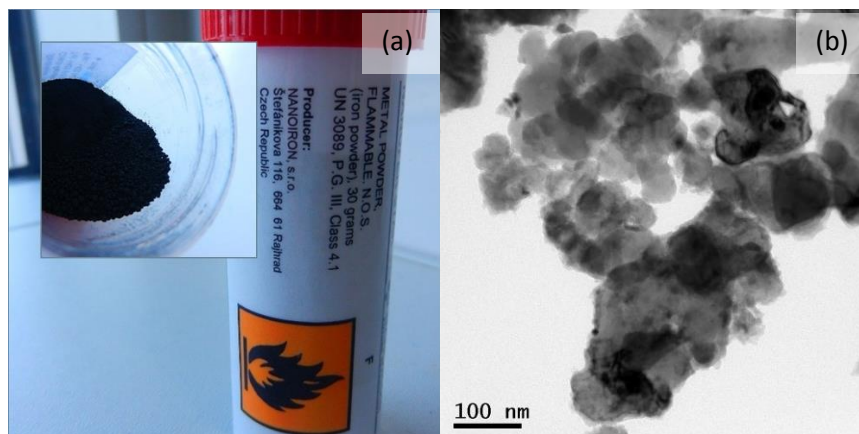
El-Temsah et al. (2013) prováděli kolonové experimenty s aplikací nanoželeza do písčito-hlinité půdy kontaminované DDT. Výsledky prokázaly, že po aplikaci nZVI a následném loužení vodou se koncentrace DDT v půdě snížila o téměř 50% ve srovnání s kontrolními variantami bez přídavku nZVI. Distribuce DDT v rámci kolony ukázala na nízkou mobilitu této sloučeniny. Tato studie prokázala, že i nízká koncentrace nanoželeza (1g nZVI/l) má efektivní účinek na stabilizaci kontaminantu. Při polních testech je potřeba zohlednit druh půdy a environmentální faktory. Aplikace nZVI v aerobních podmínkách (horní vrstvy půdy) by nemusela být tak účinná vzhledem k přítomnosti kyslíku a organických materiálů, které by mohly ovlivňovat reakci nZVI s kontaminanty.



## 8. METODIKA

### 8.1 Nanoželezo (nZVI)

Všechny experimenty byly prováděny s nanoželezem NANOFER STAR od společnosti NANO IRON, s.r.o (Obr. č. 5). Tento produkt obsahuje povrchově stabilizované nanočástice Fe(0), které jsou stabilní na vzduchu. Částice nanoželeza je pokryta vrstvou oxidů, které se odstraní při reakci s vodou, a tím se částice aktivuje. Před samotnou aplikací do půdy byla vždy provedena aktivace nZVI mícháním s vodou v poměru 1:4 dle doporučení výrobce.



Obrázek č. 5 – Nanoželezo (a) Nanoželezo od společnosti NANOIRON s.r.o. (foto Rákosová 2014); (b) Zobrazení nanočástic železa pomocí transmisní elektronové mikroskopie (Vítková et al., nepublikovaná data).

### 8.2 Příprava půd

Pro experiment byly použity dva typy půd. Půda z lokality Litavka je silně kontaminovaná zejména Pb a Zn (Tab. č. 1) následkem intenzivní metalurgické činnosti v minulosti. Vzorky byly odebrány v nivě řeky Litavky severně od obce Trhové Dušníky na Příbramsku. Přesná poloha odběrového místa je znázorněna na obrázku č. 6.

Druhou testovanou půdou je půda přirozeně kontaminovaná As (Tab. č. 1) z lokality Mokrsko (Obr. č. 6). Arsen pochází z horninového podloží s obsahem arsenopyritů. Tato půda byla zvolena jako kontrastní pro porovnání loužicích charakteristik.

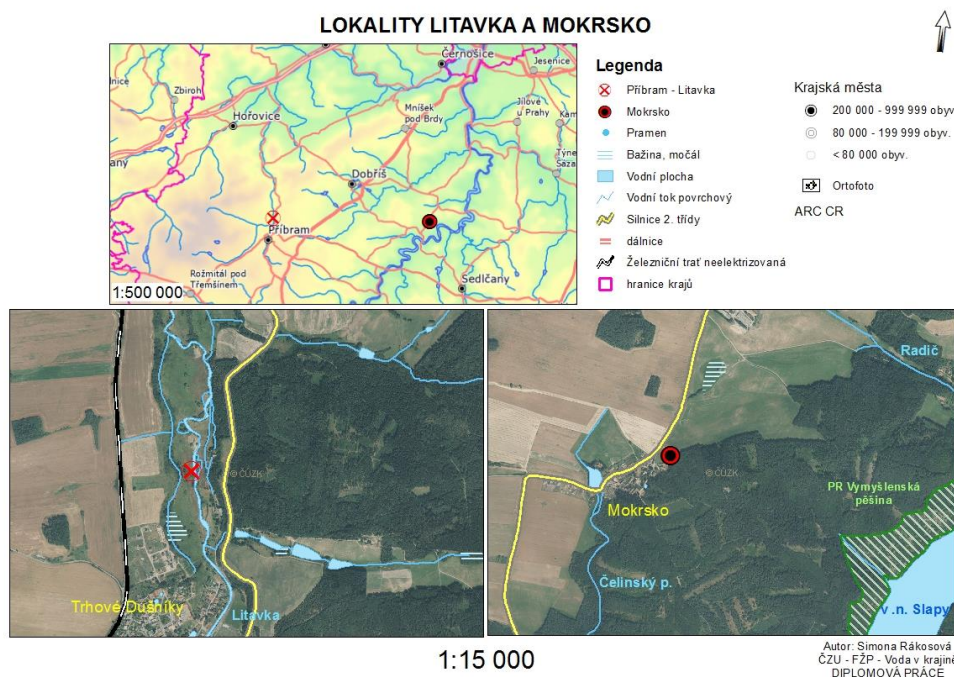
Obě půdy byly odebrány ze svrchního horizontu 0–25 cm, vzorky půd byly homogenizovány, vysušeny na vzduchu při pokojové teplotě a prosety přes laboratorní síto (2 mm).

Pro pH-statické loužicí experimenty s oběma typy půd byly použity následující varianty: (i) půda s přídatkem nZVI a (ii) kontrolní půda bez přídatku nZVI. Před začátkem vlastních experimentů proběhla nejprve inkubace nZVI ve studovaných půdách. Půda byla smíchána s odpovídajícím množstvím aktivovaného nZVI s podílem 1 hm. %, respektive v kontrolní variantě ponechána bez přídatku. Všechny varianty půdních vzorků byly udržovány při vlhkosti 60–70% retenční vodní kapacity půdy pravidelným zavlažováním demineralizovanou vodou po dobu jednoho měsíce. Toto opatření mělo zajistit ekvilibraci podmínek v půdě, respektive po přídatku nZVI. Následně byla půda vysušena a vzniklé

agregáty rozduženy v třecí misce. Takto připravené půdní vzorky byly použity pro pH-statické experimenty.

	<b>Litavka (L)</b>	<b>Mokrsko (M)</b>
	koncentrace [mg/kg]	koncentrace [mg/kg]
<b>Al</b>	8191 ± 1542	6214 ± 251
<b>As</b>	296 ± 5	817 ± 43
<b>Ba</b>	494 ± 32	480 ± 38
<b>Ca</b>	1099 ± 99	13434 ± 5214
<b>Cd</b>	39 ± 0,90	2 ± 0.14
<b>Cr</b>	61 ± 1,59	15 ± 1.39
<b>Cu</b>	68 ± 2,58	13 ± 0.23
<b>Fe</b>	37408 ± 159	43198 ± 1609
<b>K</b>	6583 ± 239	8102 ± 589
<b>Mg</b>	675 ± 142	1298 ± 111
<b>Mn</b>	4276 ± 28	893 ± 30
<b>Na</b>	5571 ± 306	15550 ± 2191
<b>Ni</b>	24 ± 1,36	10 ± 1.50
<b>Pb</b>	3539 ± 306	29 ± 1.50
<b>S</b>	490 ± 5	164 ± 15
<b>Si</b>	1173 ± 641	2628 ± 1553
<b>Ti</b>	4459 ± 67	3092 ± 125
<b>V</b>	70 ± 1,06	86 ± 3
<b>Zn</b>	4002 ± 55	101 ± 5

Tabulka č. 1 - Celkový chemismus půd (průměr ± směrodatná odchylka) z lokality Litavka a Mokrsko.



Obrázek č. 6 – Znárodnění lokalit Litavka a Mokrsko na mapě (Rákosová 2015).

### 8.3 pH-statické loužicí testy

Vliv aplikace nZVI na mobilitu vybraných rizikových prvků v kontaminovaných půdách byl sledován v závislosti na pH a čase pomocí pH-statických loužicích testů (CEN/TS 14997, 2006). Experimenty byly provedeny v Laboratoři environmentální geochemie na ČZU.

#### 8.3.1 Stanovení kyselinové/bazické neutralizační kapacity

- Činidla a laboratorní zařízení

Bylo použito následující laboratorní vybavení:

- Zkumavky z PP nebo PE
- Digitální analytické váhy, Mettler toledo
- Automatické pipety, Eppendorf
- Třepačka, GFL 3006
- pH metr 3310, WTW
- Kombinovaná pH elektroda SenTix® 41, WTW

Byly použity následující laboratorní chemikálie:

- Kyselina dusičná HNO<sub>3</sub> p.a., 0.1 mol/l až 1 mol/l
- Hydroxid sodný NaOH p.a., 0.1 mol/l až 1 mol/l
- Demineralizovaná voda, IWA 120 iol, WATEK
- Nanoželezo: NANOFER STAR
- Pufrační roztok pro kalibraci pH elektrody (pH 7 a 4,01), WTW

- Průběh experimentu

Podle normy CEN/TS 14997 (2006) byla nejprve určena předběžná spotřeba kyseliny/báze (tzv. kyselinová a bazická neutralizační kapacita, neboli acid/base neutralisation capacity, ANC/BNC) pomocí titrace HNO<sub>3</sub> a NaOH. Ke 2 g půdy bylo přidáno 20 ml demineralizované vody tak, aby byl zachován poměr kapalné fáze ku pevné fázi (**L/S**) = **10 L/kg**. Experiment byl pro každou kapacitu proveden ve dvou opakováních pro kontrolní variantu půdy Litavka a Mokrsko.

Vzorky byly třepány 1 hodinu na třepačce (200 RPM) a poté se změnilo tzv. přirozené pH vzorku (tedy pH půdy po interakci s demineralizovanou vodou, bez titrace). Postupnou titrací a měřením pH roztoků v časovém intervalu 30 min (za kontinuálního třepání; Obr. č. 7) byly získány body titrační křivky (spotřeba činidla vs. měřené pH) až do pH < 4 (ANC) a pH > 8 (BNC). Objem spotřebovaného titračního činidla byl podle vzorce (1) přepočítán na ANC/BNC hodnoty vyjadřující neutralizační kapacitu studovaného materiálu (CEN/TS 14997, 2006).

$$V_{pHX} = 1000 * ANC_{pHX} * m / N_{pHX} \quad (1)$$

$V_{pHX}$  ... množství kyseliny/báze v ml potřebné pro dosažení pH = X pro vzorek o hmotnosti m;

$ANC_{pHX}$  ... kyselinová neutralizační kapacita v mol/kg při pH = X;

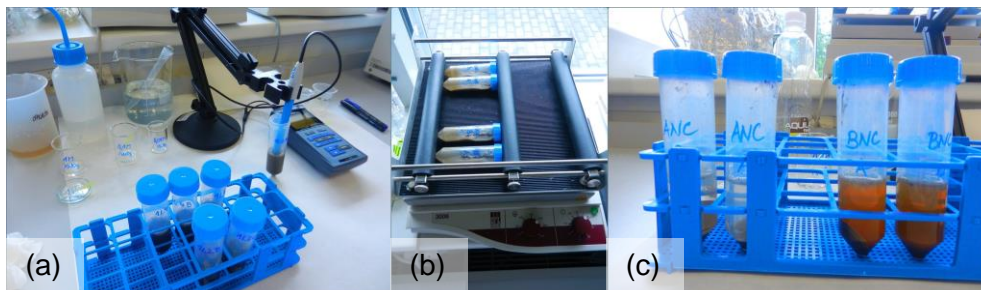
$N_{pHX}$  ... normalita kyseliny vybraná na základě pufrační kapacity při pH = X v mol/l;

m ... hmotnost vzorku v kg.

Pro výpočet ANC tedy lze odvodit vzorec (2) (upraveno dle CEN/TS 14997, 2006). Analogicky byl odvozen a použit vzorec pro výpočet BNC.

$$ANC_{pHX} = \frac{V_{pHX} * c}{m} \quad (2)$$

*c ... koncentrace přidané HNO<sub>3</sub> v mol/l*



Obrazek č. 7 – Postup stanovení ANC/BNC: (a) kontrola pH a titrace; (b) kontinuální třepání; (c) výsledné zásobní roztoky (foto Rákosová 2014).

### 8.3.2 pH-statické experimenty

- Činidla a laboratorní zařízení

Bylo použito následující laboratorní vybavení:

- Zkumavky z PP nebo PE
- Digitální analytické váhy, Mettler toledo
- Automatické pipety, Eppendorf
- Třepačka, GFL 3006
- pH metr 3310, WTW
- Kombinovaná pH elektroda SenTix® 41, WTW
- Digitální Multimetr 3420, WTW s kombinovanou IDS elektrodou SenTix® ORP 900, WTW a s vodivostní celou TetraCon® 925, WTW
- Filtry nylon (0.20 µm a 0.45 µm)
- Centrifuga Universal 320, Hettich Zentrifuge
- ICP-OES (optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem), Agilent Technologies (operátor: Mgr. Sylva Číhalová, FŽP ČZU)
- HPLC (vysokoúčinná kapalinová chromatografie), ICS-2000, Dionex, USA (operátor: Lenka Jílková, PřF UK)
- IC (iontová chromatografie), ICS 1600, Dionex, USA (operátor: RNDr. Václav Tejnecký, Ph.D., FAPPZ ČZU)
- Analyzátor uhlíku, TOC-L CPH, Shimadzu, Japonsko (operátor: Ing. Marie Králová, FŽP ČZU)
- Sušárna, Memmert GmbH & Co. KG

Byly použity následující laboratorní chemikálie:

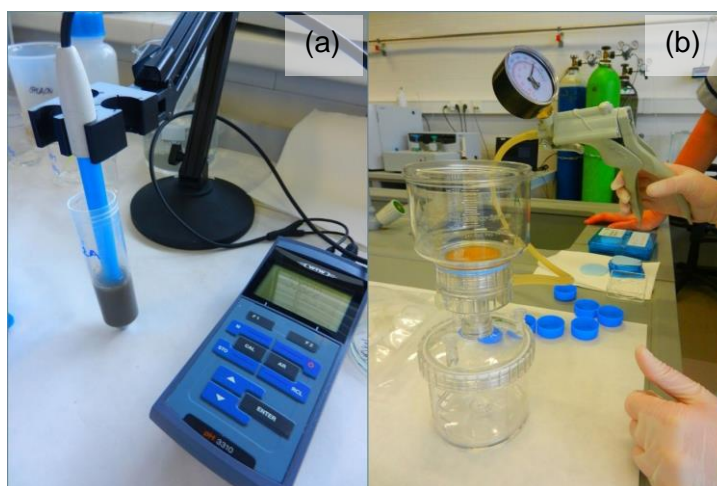
- Kyselina dusičná HNO<sub>3</sub> p.a., 0.1 mol/l až 1 mol/l
- Hydroxid sodný NaOH p.a., 0.1 mol/l až 1 mol/l
- Demineralizovaná voda, IWA 120 iol, WATEK
- Nanoželezo: NANO FER STAR
- Pufrační roztok pro kalibraci pH elektrody (pH 7 a 4,01), WTW
- 65% kyselina dusičná HNO<sub>3</sub> p.a. (pro ICP-OES analýzu)

- Průběh experimentu

Experiment byl proveden při poměru L/S = 10 L/kg, tj. ke 2 g půdy (Litavka) bylo přidáno 20 ml demineralizované vody, respektive ke 3 g půdy bylo přidáno 30 ml demineralizované vody (Mokrsko). Experiment probíhal při pH 4, 5, 6, 7, 8 a v přirozeném pH půdy. Pro každou hodnotu pH byly testovány 2 varianty půdních vzorků (tj. s přidavkem nZVI a kontrolní vzorek bez nZVI), a to ve třech opakováních (A, B, C). Pro každou variantu bylo tedy v jedné sadě celkem 18 vzorků. Na základě předběžné titrace (ANC/BNC) bylo možné odhadnout, kolik je potřeba přidat kyseliny/báze do roztoku pro dosažení daného pH. Hodnota pH byla následně kontinuálně udržována pomocí NaOH a/nebo HNO<sub>3</sub> o síle 0,01 M a 0,1 M.

Experimenty probíhaly v časech 48 a 192 hodin tak, aby bylo zaručeno rovnovážné pH. V době experimentu byly vzorky průběžně odebírány z třepačky a postupně titrovány s cílem udržet požadované pH (Obr. č. 8a).

Po skončení experimentu (tzn. po 48h nebo 192h) byly v odstáté suspenzi stanoveny fyzikálně chemické parametry (pH, Eh a konduktivita), vzorek byl následně centrifugován (5000 rpm, 10min) a zfiltrován (0,45 μm nebo 0,20 μm, Obr. č. 8b). Roztoky byly dále naředěny a připraveny pro následná analytická stanovení (viz *kap. 8.4 Sběr dat a ředění*).



Obrázek č. 8 – pH-statický experiment: (a) kontrola pH a titrace; (b) filtrace (foto Rákosová 2014).

Cílem těchto experimentů bylo udržet půdní suspenzi při určitém pH po celou dobu experimentu (s výjimkou počáteční fáze ustalování pH) a simulovat různé pH podmínky odpovídající různým scénářům v daném půdním prostředí. Dále byl sledován vliv času na rovnovážné loužicí charakteristiky. Zároveň byl proveden tzv. slepý pokus (blank test; tj. stejný experimentální postup, ale bez vzorku půdy) pro kontrolu výsledků a možné chyby v postupu.

Rozpis a značení vzorků jednotlivých půd a jejich přípravy je pro přehled uveden v tabulce č. 2. Vzorky X a Y představují experiment s aktivovaným nZVI bez inkubace za účelem posouzení vlivu inkubační doby na loužicí charakteristiky (testováno pouze pro loužení v přirozeném pH).

<b>(a) Litavka</b>				
Označení vzorku	Materiál	Inkubace (čas)	Doba (hod)	Přirozené pH
<b>1L</b>	půda + nZVI	1 měsíc	48	6,02
<b>2L</b>	půda + nZVI	1 měsíc	192	6,07
<b>3L</b>	kontrolní půda	1 měsíc	48	6,07
<b>4L</b>	kontrolní půda	1 měsíc	192	6,06
<b>XL</b>	půda + nZVI (přirozené pH)	aktivace	48	6,03
<b>YL</b>	půda + nZVI (přirozené pH)	aktivace	192	6,09

<b>(b) Mokrsko</b>				
Označení vzorku	Materiál	Inkubace (čas)	Doba (hod)	Přirozené pH
<b>1M</b>	půda + nZVI	1 měsíc	48	6,30
<b>2M</b>	půda + nZVI	1 měsíc	192	6,24
<b>3M</b>	kontrolní půda	1 měsíc	48	6,07
<b>4M</b>	kontrolní půda	1 měsíc	192	6,00
<b>XM</b>	půda + nZVI (přirozené pH)	aktivace	48	6,55
<b>YM</b>	půda + nZVI (přirozené pH)	aktivace	192	6,52

Tabulka č. 2 – Rozpis a příprava vzorků: (a) Litavka; (b) Mokrsko.

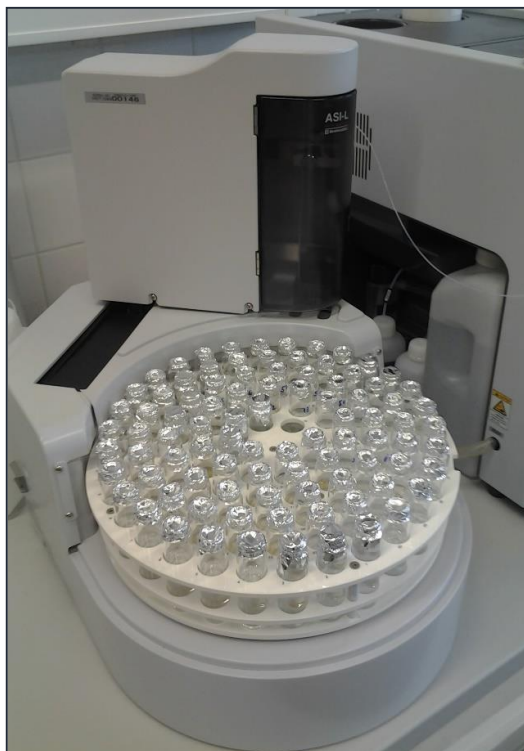
## 8.4 Sběr dat a ředění

Připravené zásobní roztoky (tj. filtráty) byly naředěny pro jednotlivé analýzy dle potřeby.

Obsah kovů/metaloidů a hlavních prvků byl analyzován pomocí metody ICP-OES. Pro tuto analýzu byly vzorky vždy nejprve okyseleny (65% HNO<sub>3</sub>, tzn. do 10 ml v poměru 9,7 ml vzorku + 0,3 ml HNO<sub>3</sub>).

Koncentrace aniontů byly stanoveny pomocí metody HPLC (případně IC). Vzorky byly naředěny demineralizovanou vodou na základě konduktivity tak, aby bylo dosaženo max. 120 μS/cm.

Obsah rozpuštěného organického/anorganického uhlíku (DOC/DIC) byl stanoven s využitím TOC analyzátoru. Vzorky byly 10x ředěny demineralizovanou vodou do speciálních skleněných vialek a překryty alobalem (Obr. č. 9). Zbýlý tuhý podíl půdy po loužení byl usušen při 40°C a zvážen pro možnost posouzení úbytku hmotnosti během loužení.



Obrázek č. 9 – Analýza DOC/DIC (foto Rákosová 2014).

## 8.5 Statistické testování

Průměrné koncentrace jednotlivých prvků a směrodatné odchylky byly testovány metodou matematické statistiky – analýzou rozptylu (ANOVA) v programu SigmaPlot, verze 12.0 pro Windows, s cílem zjistit statisticky významné rozdíly v koncentracích rizikových prvků mezi odlišnými vzorky půdy.

*Hypotéza  $H_0$ : Existuje statisticky významný rozdíl v koncentraci prvků mezi půdou ošetřenou nZVI a kontrolní půdou v závislosti na pH, popř. mezi variantou 48h a 192h.*

Pro posouzení byl zvolen jednocestný parametrický test ANOVA, s pravděpodobností nesprávného výsledku  $p = 0,05$ . Pro srovnání v rámci celku byl použit Tukey test. Statisticky významný rozdíl nastane při hodnotě  $P < 0,05$ . Testovány byly pouze hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků a železa.

## 8.6 Geochemické modelování

Geochemické modelování bylo provedeno za použití programu PHREEQC, verze 3.0 pro Windows (Parkhurst et Appelo, 2013), pomocí kterého lze na základě známého chemismu roztoku a fyzikálně-chemických parametrů zjistit jednotlivé formy prvků a jejich distribuci ve výluhu. Dále byly vypočítány saturační indexy (SI), které indikují stupeň nasycení roztoku vůči dané minerální fázi. Hodnota SI udává, zda se bude minerální

fáze srážet nebo rozpouštět; pokud je hodnota SI kladná, lze předpokládat srážení dané fáze, pokud je záporná, fáze se bude rozpouštět.

Vstupní data do programu tvořily hodnoty pH, pe, průměrné hodnoty koncentrace kationtů a aniontů ve výluzích, a přepočtené hodnoty C(IV). pH vyjadřuje aktivitu H<sup>+</sup> iontů (vzorec (3)), zatímco pe, analogicky, vyjadřuje aktivitu elektronů (vzorec (4)). Ve Phreeqc se pro výpočet pe používá zjednodušená Nernstova rovnice vyjádřená ve vzorci (5). Přepočtené hodnoty C(IV) byly získány z naměřených koncentrací anorganického uhlíku (DIC) přepočtených na HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (při pH 4–8 převažující karbonátová specie). Pro všechny kalkulace byla použita termodynamická databáze Minteq.V4.dat, která obsahuje všechny sledované kontaminanty. Účelem modelu bylo co nejlépe simulovat reálné podmínky pro pochopení chování sledovaných prvků v komplexním systému.

$$pH = -\log[H^+] \quad (3)$$

$$pe = -\log[e^-] \quad (4)$$

$$pe = \frac{Eh(V)}{0,05916} \quad (5)$$

Vzorec (3), (4), (5) dle Šrámek et. Zeman (2004) a Vítková et al. (2015).

Geochemické modelování je účinným nástrojem pro predikci dějů v půdním prostředí. Použití a interpretace je však silně závislá na kvalitě vstupních dat, znalosti dějů probíhajících v půdách, a fyzikálně-chemických podmínkách prostředí. Výsledky není možné generalizovat a ve vyhodnocování hrají důležitou roli determinující faktory prostředí.

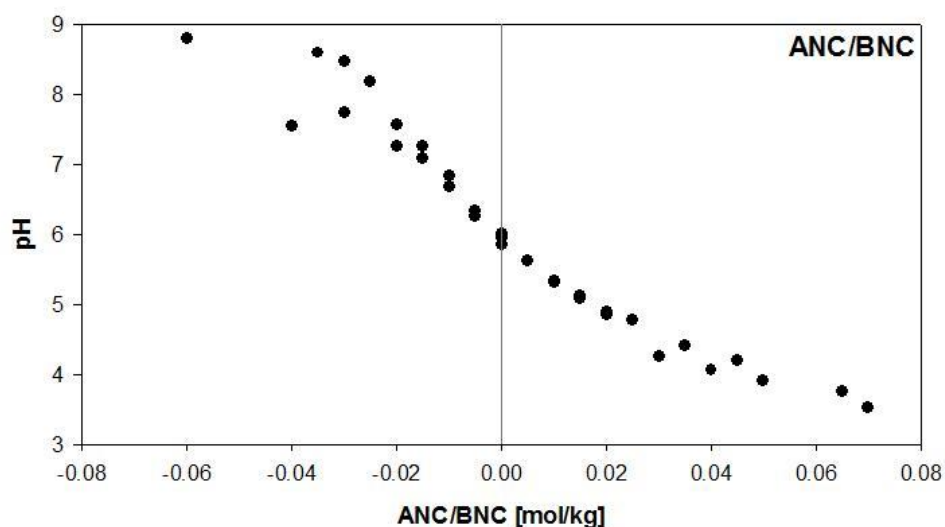


## 9. VÝSLEDKY

### 9.1 Litavka

#### 9.1.1 Neutralizační kapacita půdy

Postupnou titrací bylo dosaženo požadovaných hodnot pH (4–8). Pro hodnoty pH v rozmezí 7–8 a 4–4,5 vzorek vykazoval vyšší variabilitu ve spotřebě titračního činidla (Obr. č. 10). Z toho lze usuzovat, že půda měla tendenci směřovat k přirozenému pH, a že má vysokou pufrací kapacitu (schopnost neutralizovat silné kyseliny a zásady). Pro titraci na pH 3,85 bylo průměrně spotřebováno 0,12 ml 1M HNO<sub>3</sub>, pro titraci na pH 8,35 bylo průměrně spotřebováno 0,08 ml 1M NaOH.



Obrázek č. 10 – Vývoj ANC/BNC pro půdu Litavka.

#### 9.1.2 Fyzikálně-chemické parametry

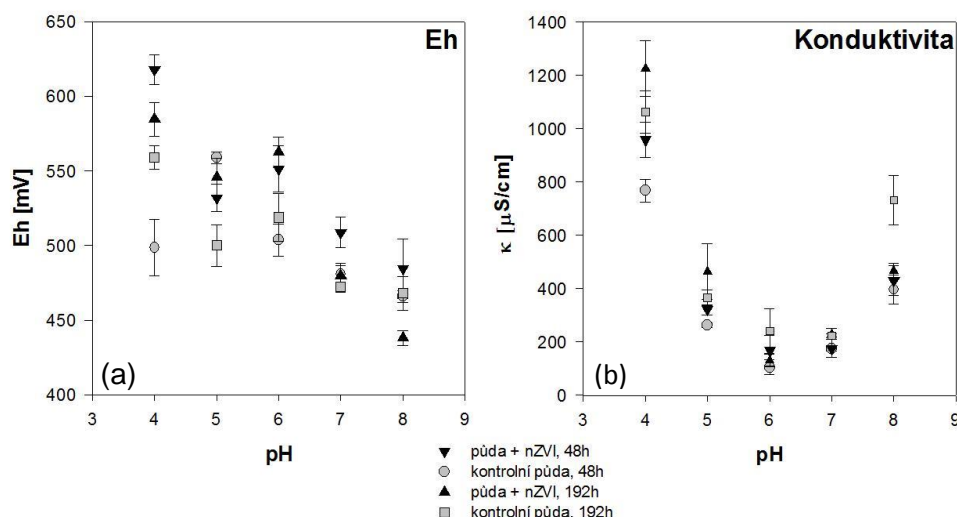
Přirozené pH roztoku bylo u všech variant v rozmezí 6,02–6,09 (Tab. č. 2a). Varianty s aktivací nanoželeza (tzn. bez inkubace pro ekvilibraci podmínek) vykazovaly stejné hodnoty pH jako varianty s inkubací 1 měsíc.

U všech variant byly maximální hodnoty Eh naměřeny v kyselých podmínkách (tj. při pH 4–6), a to v rozmezí 499 mV (pH 4, kontrolní půda, 48h) a 618 mV (pH 4, půda + nZVI, 48h); resp. 500 mV (pH 5, kontrolní půda, 192h) a 585 mV (pH 4, půda + nZVI, 192h). Oproti tomu v alkalických podmínkách (pH 7–8) hodnoty Eh klesaly s rostoucím pH z hodnoty 509 mV (pH 7, půda + nZVI, 48h) až na hodnotu 466 mV (pH 8, kontrolní půda, 48h); resp. z hodnoty 480 mV (pH 7, půda + nZVI, 192h) až na hodnotu 438 mV (pH 8, půda + nZVI, 192h). Hodnoty Eh byly průměrně vyšší u půdy s přidavkem nZVI než u půdy kontrolní (bez přidavku), což svědčí o více oxidických podmínkách. Nicméně nebyl pozorován žádný trend mezi hodnotami půd testovaných 48 a 192 hodin (Příl. č. 1, Obr. č. 11 a).

Při pH 4 byla konduktivita velmi vysoká, hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 768  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 48h) do 959  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 48h); resp. od 1062  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 192h) do 1225  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 192h). Tento trend souvisí zejména s přidavky titračního činidla (tj.

vysoká koncentrace  $\text{HNO}_3$ ), ale také s nejvyšším vyluhováním prvků v kyselých podmínkách. Směrem k pH 5 hodnoty prudce klesaly až na 262  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 48h) a 321  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 48h); resp. až na 366  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 192h) a 464  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 192h) s minimem při pH 6–7, a to v rozmezí 105  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (pH 6, kontrolní půda, 48h) a 176 (pH 7, půda + nZVI i kontrolní půda, 48h); resp. v rozmezí 131  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (pH 6, půda + nZVI, 192h) a 241  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (pH 6, kontrolní půda, 192h). Směrem k pH 8 hodnoty opět rostly, konkrétně na hodnoty 397  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (pH 8, kontrolní půda, 48h) a 430  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (pH 8, půda + nZVI, 48h); resp. 467  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (pH 8, půda + nZVI, 192h) a 732 (pH 8, kontrolní půda, 192h). Tento nárůst byl zapříčiněn zvýšeným obsahem přidaného NaOH v roztoku v zásaditých podmínkách. Nejnižší hodnoty konduktivity byly zaznamenány v roztoku při přirozeném pH.

Hodnoty vykazovaly vysokou variabilitu, což potvrzovaly i směrodatné odchylky. Opět i hodnoty konduktivity byly průměrně vyšší u půdy s přidavkem nZVI než u půdy bez přidavku (Příl. č. 2, Obr. č. 11 b). Zároveň bylo možné pozorovat vyšší hodnoty konduktivity u vzorků po 192 hodinách v porovnání se vzorky po 48 hodinách (u přirozeného pH půd s aktivovaným nanoželezem tento trend není patrný).

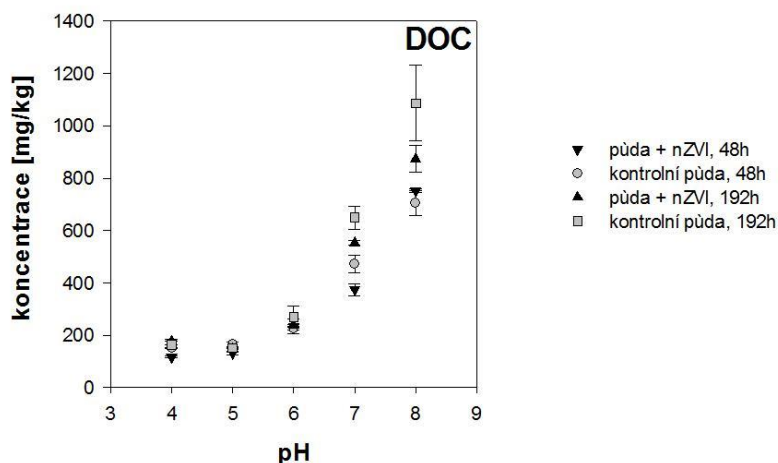


Obrázek č. 11 – Fyzikálně-chemické parametry v závislosti na pH: (a) závislost pH a Eh; (b) závislost pH a konduktivity.

### 9.1.3 Vyluhování organické hmoty

Obrázek č. 12 a příloha č. 3 ilustrují loužící charakteristiky organického uhlíku (DOC), který představuje přítomnost organické hmoty ve vzorku. Koncentrace DOC se zvyšovala se zvyšujícím se pH. V kyselých podmínkách (tj. při pH 4–6) se hodnoty pohybovaly v rozmezí 118 mg/kg (pH 4, půda + nZVI, 48h) a 234 mg/kg (pH 6, půda + nZVI, 48h); resp. v rozmezí 146 mg/kg (pH 5, půda + nZVI, 192h) a 270 mg/kg (pH 6, kontrolní půda, 192h), směrem k zásaditým podmínkám rostly. Maximální hodnoty DOC byly naměřeny při pH 8, a to 705 mg/kg (kontrolní půda, 48h) až 753 mg/kg (půda + nZVI, 48h); resp. 875 mg/kg (půda + nZVI, 192h) až 1086 mg/kg (kontrolní půda, 192h). Nebyl patrný trend v rozdílnosti půd ošetřených nZVI a půd bez přidavku pro variantu 48 hodin, avšak statistika prokázala významný rozdíl při pH 4, 5 a 7. U varianty 192 hodin byly

hodnoty pro půdu bez přídavku vyšší oproti půdě s nZVI, a tento rozdíl se zvětšoval směrem k hodnotám pH 7–8, kde byl rozdíl statisticky průkazný. Hodnoty DOC byly průměrně vyšší u půd testovaných 192 hodin, než u půd testovaných 48 hodin, což potvrdila statistika pro pH 4 a 7 pro variantu půda + nZVI, a pro pH 7 a 8 pro kontrolní půdu. V přirozeném pH a pH 6 nebyly pozorovány statisticky významné rozdíly.



Obrázek č. 12 – Vyluhování organické hmoty v závislosti na pH a čase.

#### 9.1.4 Loužící charakteristiky vybraných prvků

Koncentrace jednotlivých prvků převzaté z hodnot celkového chemismu půdy (Tab. č. 1) byly porovnány s indikativními hodnotami znečištění podle metodického pokynu Ministerstva životního prostředí (MŽP) – Indikátory znečištění. Tyto ukazatele udávají specifické koncentrace chemických látek v půdě; jejich překročení indikuje znečištění, které by mělo být dále zkoumáno a posuzováno z hlediska rizik (MŽP, 2013). Prvky, jejichž koncentrace překročila zadanou hraniční hodnotu, jsou As, Cr, Mn, Pb (Tab. č. 3). Jelikož pokyn udává mezní hodnoty pouze pro Cr(VI), a jelikož hodnoty vyluhovatelné koncentrace celkového Cr pro půdu Litavka byly nízké (minimální hodnota byla 0,05 mg/kg při pH 4, varianta kontrolní půda, 192h a maximální hodnota byla 0,19 mg/kg, při pH 8, varianta půda + nZVI, 192h; v žádném ze vzorků s přirozeným pH nebyl Cr detekován), nebyl v této práci zařazen Cr mezi rizikové prvky pro půdu Litavka. Ačkoli koncentrace Mn překročila zadané hodnoty, nebyl považován za rizikový prvek na této lokalitě. Naopak koncentrace Zn a Cd limitní hodnoty nepřevyšovaly, ale vzhledem k vyluhovacím charakteristikám těchto prvků byly do této práce zařazeny jako potenciální kontaminanty pro další výzkum.

### Porovnání hodnot indikátorů znečištění zemín a naměřených koncentrací

Prvek	Koncentrace dle MŽP [mg/kg]	Koncentrace půda Litavka [mg/kg]
As	0,61	296
Cd	70	39
Cr(VI)	0,29	61
Fe	55000	37408
Mn	1800	4276
Pb	400	3539
Zn	23000	4002

Tabulka č. 3 – Porovnání hodnot vybraných indikátorů znečištění zemín ve srovnání s hodnotami celkových koncentrací naměřených v půdě Litavka (upraveno dle MŽP, 2013).

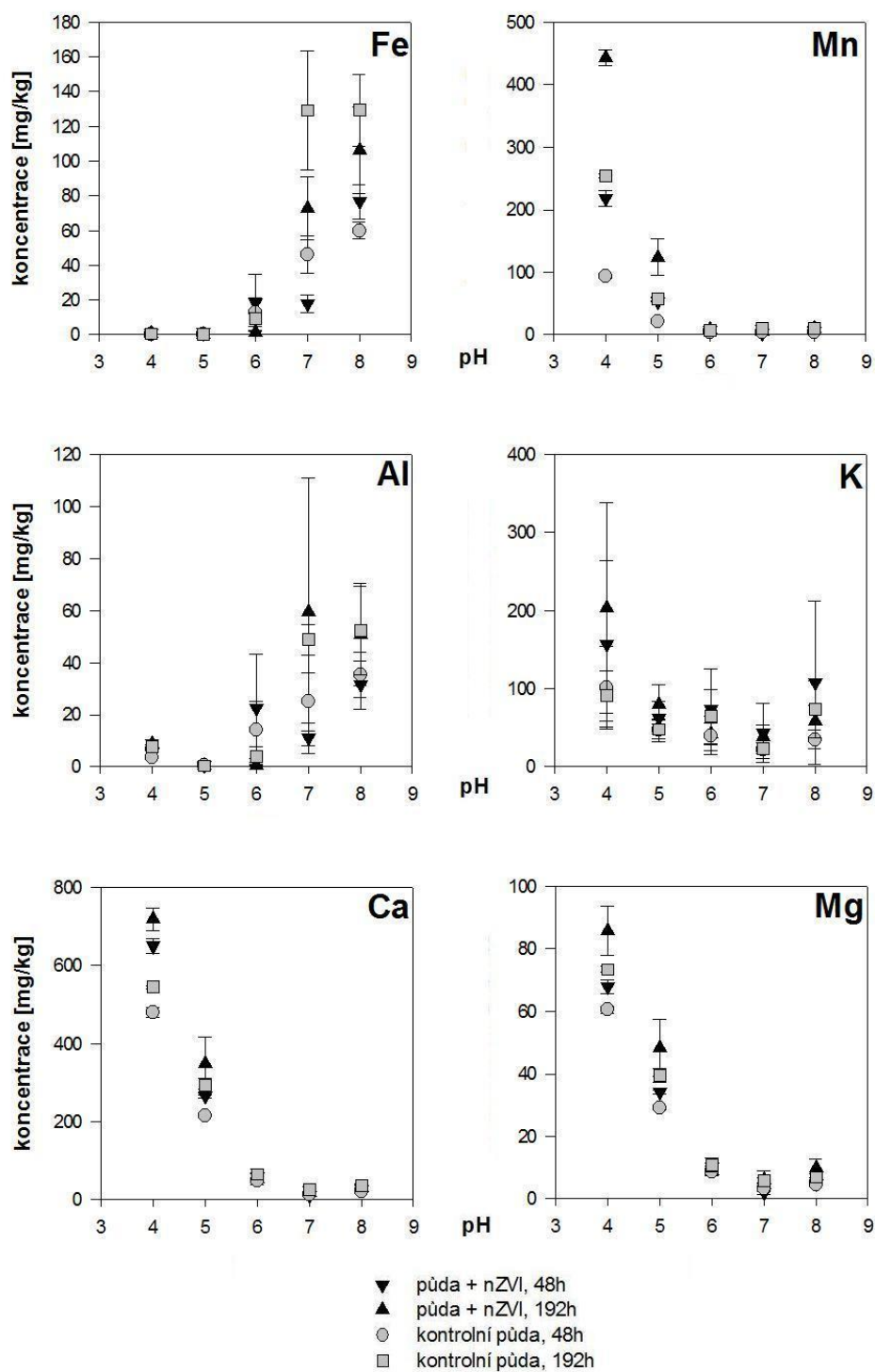
Z hodnot koncentrací získaných analýzou výluhů byly vykresleny grafy pro vybrané hlavní a rizikové prvky, znázorňující závislost loužení těchto prvků na pH a čase (Obr. č. 13 a 14). Zároveň byl sledován vliv přídavku nZVI na vyluhovatelnost prvků. Hodnoty koncentrací z analýzy výluhů všech měřených prvků jsou přiloženy (Příl. č. 4).

**Železo** (Obr. č. 13) se vyloužilo do roztoku v minimálních koncentracích při pH 5 (0,27 mg/kg, kontrolní půda, 48h až 1,19 mg/kg půda + nZVI, 48h; resp. 0,20 mg/kg, kontrolní půda, 192h až 0,24 mg/kg, půda + nZVI, 192h). Při tomto pH byl potvrzen statisticky významný rozdíl v koncentracích pro půdy ošetřené nZVI mezi variantou 48h a 192h. Maximální vyluhovatelnost Fe nastala při pH 8 (59,97 mg/kg, kontrolní půda, 48h až 76,6 mg/kg, půda + nZVI, 48h; resp. 106 mg/kg, půda + nZVI, 192h až 129 mg/kg, kontrolní půda, 192h), avšak statisticky průkazný rozdíl byl pouze při srovnání obou experimentálních časů pro kontrolní půdy. Loužící charakteristiky železa jsou obsaženy v příloze č. 4.

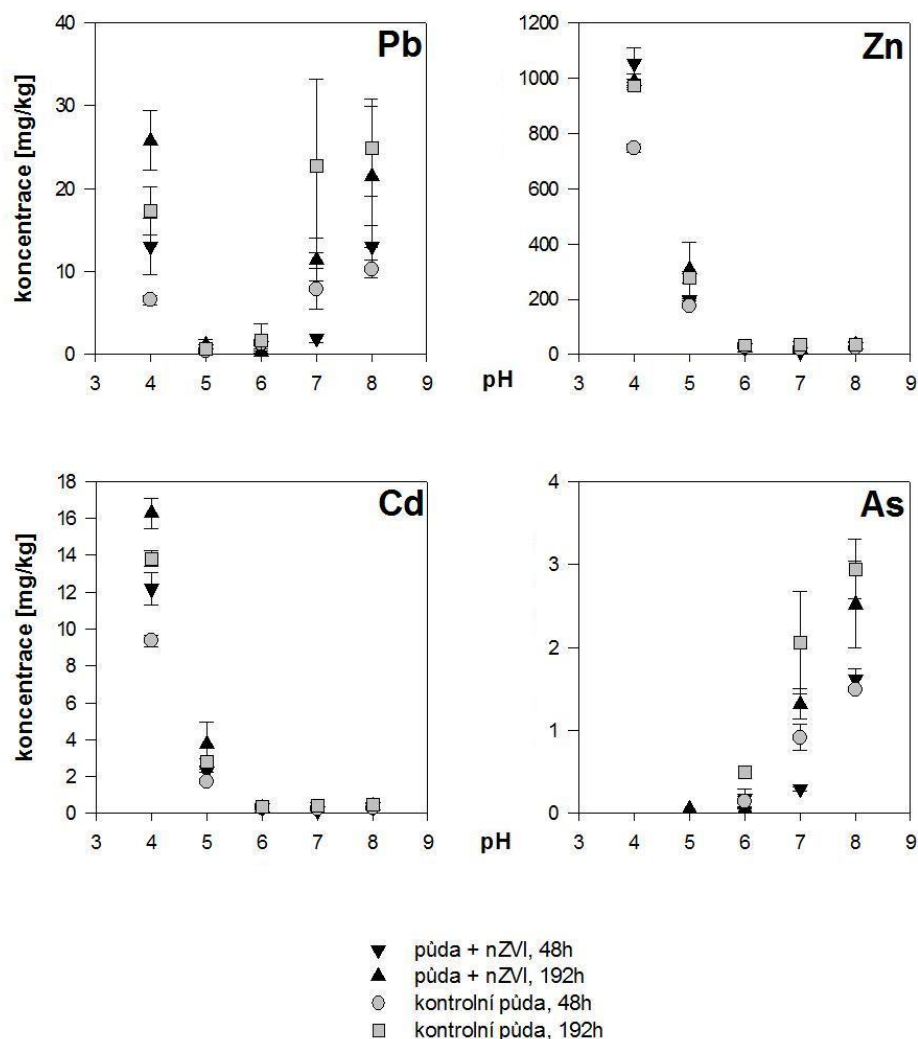
Ve všech vzorcích byl patrný významný trend při srovnání vyluhování v kyselém a zásaditém prostředí. V rozmezí pH 4–6 obsahovaly výluhy půd ošetřených nZVI více železa, než výluhy kontrolních půd, avšak tento rozdíl byl statisticky významný pouze při pH 4 a variantu 192h, a při pH 5 a variantu 48h. Pro pH 6 nebyly rozdíly statisticky významné. Vyšší vyluhovatelnost železa ve vzorcích s nZVI může být způsobena právě přídavkem nZVI. Na druhou stranu v rozmezí pH 7–8 obsahovaly vyšší obsah železa vzorky bez přídavku nZVI, avšak tento trend byl statisticky průkazný pouze v případě varianty 192h při pH 7. Při tomto pH byl statisticky prokázán také rozdíl mezi oběma variantami časů (48h vs. 192h; Obr. č. 13).

Nejvyšší koncentrace **hliníku** ve výluzích byly při pH 7 a 8 (pH 7, 59,4 mg/kg, půda + nZVI, 192h), minimální koncentrace při pH 5 (0,394 mg/kg, kontrolní půda, 192h). **Mangan** vykazoval podobné loužící vlastnosti jako zinek, s maximální koncentrací při pH 4 (pH 4, 443 mg/kg, půda + nZVI, 192h) a minimální při pH 6–7 (pH 7, 1,78 mg/kg, půda + nZVI, 48h). **Draslík** měl křivku vyluhovatelnosti mírně do tvaru písmene U, s maximem při pH 4 a minimem při pH 7 (min, pH 7, 21,5 mg/kg, kontrolní půda, 48h; max, pH 4, 204 mg/kg, půda + nZVI, 192h). Vyluhovatelnost **hořčíku** a **vápníku** se snižovala s rostoucím pH (Mg min, pH 7, 1,94 mg/kg, půda + nZVI, 48h; Mg max, pH 4, 85,9 mg/kg, půda + nZVI, 192h; Ca min, pH 7, 10,7 mg/kg, půda + nZVI, 48h; Ca max, pH 4, 718 mg/kg, půda + nZVI,

192h). Půdy testované 192h obsahovaly více Mn, Mg a Ca než půdy testované 48h.



Obrázek č. 13 – Vyluhovatelnost Fe, Mn, Al, K, Ca, Mg v závislosti na pH a čase.



Obrázek č. 14 – Vyluhovatelnost Pb, Zn, Cd, As v závislosti na pH a čase.

**Arsen** (Obr. č. 14) se v kyselém prostředí (pH 4) ve výluhu nevyskytoval, při pH 5 se vyloužil pouze v malé koncentraci (0,057 mg/kg, pouze u vzorku půda + nZVI, 192h), a směrem k zásaditému pH se jeho koncentrace zvyšovala. Nebyl však prokázán statisticky významný rozdíl v koncentracích As při pH 4–5. Maximální koncentrace byly naměřeny pro variantu 192h při pH 8 (2,52 mg/kg, půda + nZVI; 2,94 mg/kg, kontrolní půda). Půdy testované 192 hodin obsahovaly obecně více arsenu než půdy testované 48 hodin, což bylo statisticky prokázáno pro pH 7 a 8, pro pH 6 pouze pro variantu kontrolní půdy. Nebyly patrné významné rozdíly v koncentracích As pro půdu s nZVI a bez přídavku nZVI (48h), avšak pro 192h test bylo statisticky prokázáno vyšší množství As v kontrolní půdě bez přídavku nZVI. V přirozeném pH roztoku s přídavkem nZVI výluhy vůbec arsen neobsahovaly, na rozdíl od kontrolních půd bez nZVI. V půdách s aktivovaným nZVI pro přirozené pH byly naměřeny nízké koncentrace As, přičemž v půdě testované 192 hodin bylo více As (0,52 mg/kg) než v půdě testované 48 hodin (0,17 mg/kg), což bylo i statisticky potvrzeno (Příl. č. 4).

Maximální koncentrace **kadmia** (Obr. č. 14) ve výluhu byly naměřeny v kyselém prostředí a klesaly směrem k zásaditému. Pro Cd se maximální hodnoty koncentrace pohybovaly v rozmezí 9,36 mg/kg (pH 4, kontrolní půda, 48h) až 12,2 mg/kg (pH 4, půda + nZVI, 48h); resp. 13,9 mg/kg (pH

4, kontrolní půda, 192h) až 16,3 mg/kg (pH 4, půda + nZVI, 192h), což potvrzují i výsledky statistiky (statisticky významný rozdíl mezi všemi variantami). Minimální hodnoty Cd se nacházely v rozmezí pH 6–7 (minimální hodnota při pH 7, 0,13 mg/kg, půda + nZVI, 48h). Statisticky byl významný rozdíl při pH 6 ve variantě 48h mezi půdou ošetřenou nZVI a kontrolní, a také mezi oběma časovými variantami kontrolní půdy a při pH 7 mezi oběma časovými variantami půdy s nZVI i kontrolní půdy. V zásaditých podmínkách (tj. pH 8) koncentrace opět mírně rostla. Nebyly patrné významné rozdíly v koncentracích Cd pro půdu s nZVI a bez přídavku nZVI (48h), zatímco statisticky významné byly rozdíly mezi oběma časovými variantami půd s nZVI i kontrolních půd. Pro 192h test bylo pozorováno vyšší množství Cd v kyselém prostředí ve výluhu pro půdu s nZVI, avšak v zásaditém prostředí se trend měnil a více Cd se nacházelo ve výluhu kontrolní půdy (bez přídavku nZVI), což však nebylo statisticky prokázáno. Koncentrace Cd byly v přirozeném pH velice podobné u všech testovaných variant v rozmezí hodnot 0,33 mg/kg (půda + nZVI, 48h) až 0,39 (půda + nZVI, 192h), rozdíly tedy nebyly statisticky významné (Příl. č. 4).

**Olovo** vykazovalo podobný charakter loužení jako kadmium, avšak při pH 8 se ho uvolnilo do roztoku ztelně více. Maximální hodnoty Pb byly naměřeny při pH 4, a to v rozmezí 6,58 mg/kg (kontrolní půda, 48h) až 13,1 mg/kg (půda + nZVI, 48h); resp. 13,8 mg/kg (kontrolní půda, 192h) až 16,27 mg/kg (půda + nZVI, 192h). Při tomto pH byl však statisticky významný pouze rozdíl mezi půdou s nZVI a kontrolní půdou pro variantu 48h, a dále srovnání obou časových variant kontrolních půd. Minimální hodnoty Pb se pohybovaly v rozmezí pH 5–6 (minimální hodnota při pH 6, 0,352 mg/kg, půda + nZVI, 192h), přičemž nebyly prokázány žádné statisticky významné rozdíly. V zásaditých podmínkách (tj. pH 8) koncentrace opět rostla až na hodnoty 10,295 mg/kg (kontrolní půda, 48h) až 13,02 mg/kg (půda + nZVI, 48h); resp. 21,4 mg/kg (půda + nZVI, 192h) až 24,9 mg/kg (kontrolní půda, 192h) (Příl. č. 4). Pro pH 7 a 8 byly prokázány významné rozdíly mezi oběma časovými variantami kontrolních půd.

Vyluhovatelnost **zinku** v závislosti na pH vykazovala podobný trend jako kadmium, s nejvyšší koncentrací v kyselém prostředí, klesající směrem k zásaditému. Maximální koncentrace Zn byla naměřena při pH 4 (1052 mg/kg, půda + nZVI, 48h), v tomto pH byl statisticky prokázán rozdíl mezi půdou ošetřenou nZVI a kontrolní půdou (48h), a také v rámci kontrolní půdy rozdíl mezi oběma testovanými časy. Minimální koncentrace Zn byla naměřena při pH 7 (9,82 mg/kg, půda + nZVI, 48h) a směrem do alkalického prostředí (tj. pH 8) opět mírně rostla (22,7 mg/kg, kontrolní půda, 48h až 27,6 mg/kg, půda + nZVI, 48h; resp. 34,68 mg/kg, půda + nZVI, 192h, až 36,81 mg/kg, kontrolní půda, 192h). V těchto podmínkách nebyl prokázán žádný statisticky významný rozdíl v koncentraci Zn (Příl. č. 4).

Půdy s přídavkem nZVI obsahovaly v kyselém prostředí více olova, popř. zinku než půdy bez přídavku (statisticky prokázáno pro pH 4 a variantu 48h), tento trend byl však opačný v zásaditých podmínkách (nebylo statisticky prokázáno). V přirozeném pH roztoku byla vyšší koncentrace Pb popř. Zn ve výluzech půd neošetřených nZVI, a to v rozmezí hodnot Pb 0,93 mg/kg (půda + nZVI, 48h) až 1,65 (kontrolní půda, 48h); resp. 0,12 mg/kg (půda + nZVI, 192h) až 1,93 mg/kg (kontrolní půda, 192h), resp. v rozmezí hodnot Zn 27,6 mg/kg (půda + nZVI, 48h) až

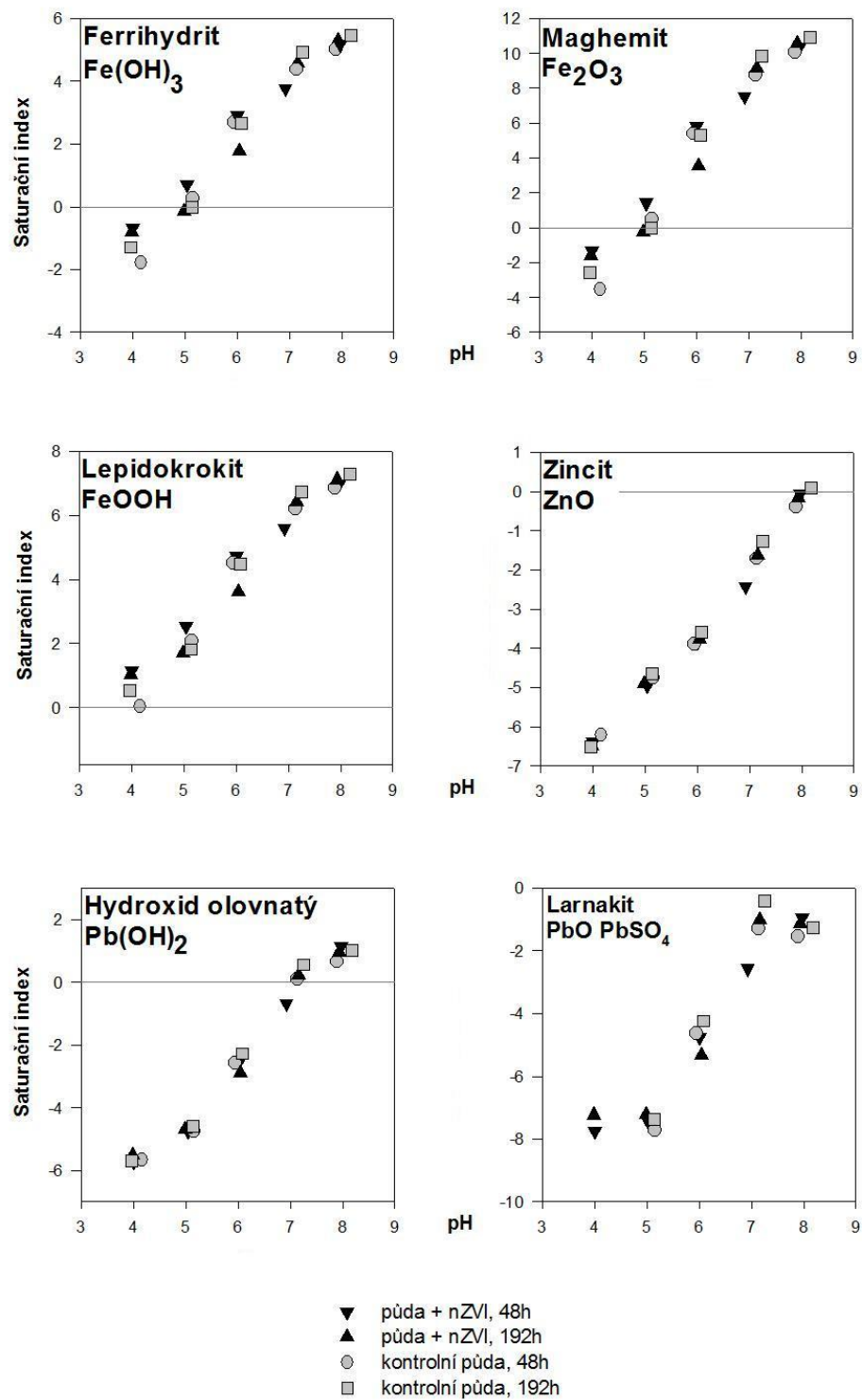
33,6 (kontrolní půda, 48h); resp. 30,4 mg/kg (půda + nZVI, 192h) až 34,09 mg/kg (kontrolní půda, 192h). Nebyly však prokázány žádné statisticky významné rozdíly pro loužení v přirozeném pH.

### 9.1.5 Rozpustnost kontaminantů a saturační indexy fází

Hodnoty saturačních indexů vybraných fází, podílejících se na rozpustnosti sledovaných prvků jsou uvedeny v příloze č. 5. Vývoj SI klíčových minerálních fází je znázorněn na obrázku č. 15. Saturační indexy (hydr)oxidů železa u všech vzorků rostly s rostoucím pH. Maximální hodnoty SI byly zaznamenány při pH 8. V alkalických podmínkách byly výluhy přesyceny vůči (hydr)oxidům železa a lze tedy předpokládat, že docházelo k jejich srážení. Jedná se o hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethit ( $\text{FeOOH}$ ) a dále magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnesianoferit ( $\text{Fe}_2\text{MgO}_4$ ). Ferrihydrit ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) se formuje v blízkosti pH 5. Stejně vlastnosti jako železo vykazoval i mangan, který se srážel ve slabě alkalickém prostředí ve formě pyrolusitu ( $\text{MnO}_2$ ), rhodochrositu ( $\text{MnCO}_3$ ), nebo hausmanitu ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Minerální fáze ovlivňující srážení hliníku byly podle modelu boehmit ( $\text{AlOOH}$ ) a gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), které byly při pH 4 rozpuštěny, ale s rostoucím pH se začínaly srážet.

Srážení kadmia bylo pravděpodobně řízeno uhličitany, konkrétně při pH 7 a 8 ( $\text{SI} > 0$ ) se formoval nerozpustný otavit ( $\text{CdCO}_3$ ). Fáze dalších rizikových prvků jako As, Pb a Zn byly v kyselých podmínkách rozpuštěny ( $\text{SI} < 0$ ). Hlavní minerální fáze ovlivňující loužící charakteristiky kontaminantů se podle modelu postupně začínaly srážet v blízkosti pH 7–8. Olovo ve formě hydroxidu olovnatého ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ), cerrusitu ( $\text{PbCO}_3$ ), hydrocerrusitu ( $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ), popř. tvořilo fázi se síranem (larnakit,  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ). Až v blízkosti pH 8 se srážel zinek, zejména pak ve formě zincitu ( $\text{ZnO}$ ), a hydroxidu zinečnatého ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), nebo se srážel s uhličitany a tvořil smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ). Vyluhovatelnost kontaminantů může být dále ovlivněna sorpcí na oxyhydroxidy železa či hliníku.



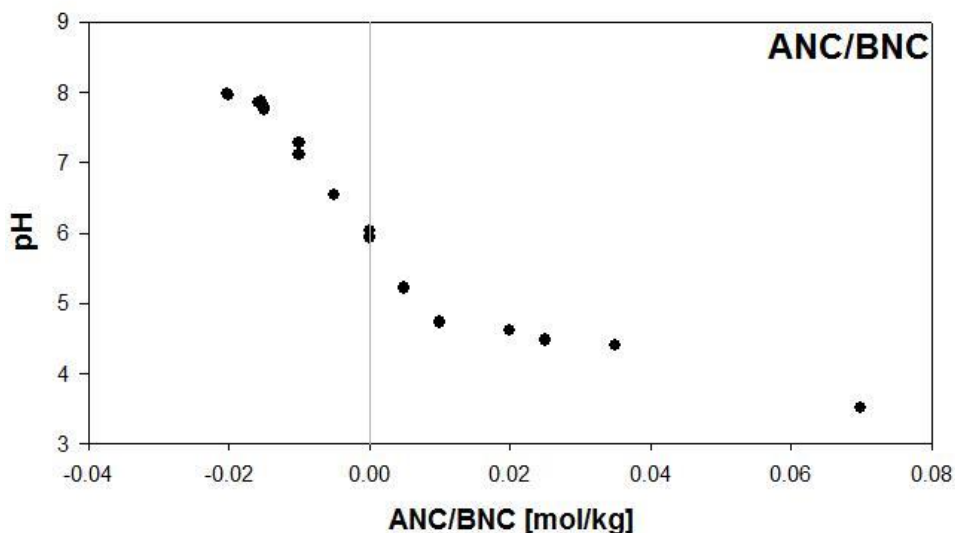


Obrázek č. 15 – Saturační indexy vybraných minerálních fází.

## 9.2 Mokrsko

### 9.2.1 Neutralizační kapacita půdy

Postupnou titrací bylo dosaženo požadovaných hodnot pH (4–8). Titrační křivka měla plynulý charakter, bez významných kolísání ve spotřebě titračního činidla (Obr. č. 16). Pro titraci na pH 4,20 bylo průměrně spotřebováno 0,05 ml 1M HNO<sub>3</sub>, pro titraci na pH 7,93 bylo průměrně spotřebováno 0,04 ml 1M NaOH. Tato půda nevykazovala vysokou variabilitu ve spotřebě titračního činidla, ani tendence k přiblížení směrem k přirozenému pH, což svědčí o nízké pufrovací kapacitě.



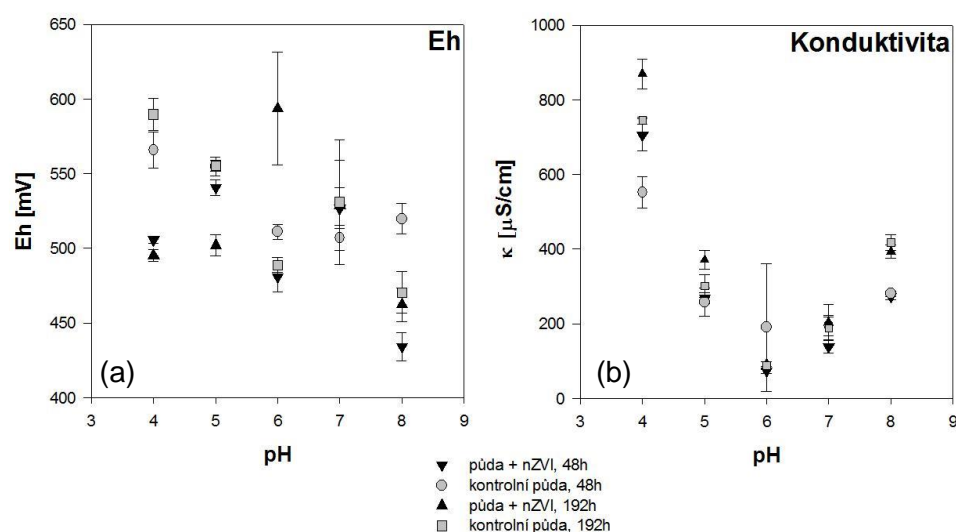
Obrázek č. 16 – Vývoj ANC/BNC pro půdu Mokrsko.

### 9.2.2 Fyzikálně-chemické parametry

Přirozené pH roztoku bylo u všech testovaných variant v rozmezí 6,00–6,55. Vzorčky s přidavkem nanoželeza měly vyšší přirozené pH než půdy bez přidavku (Tab. č. 2b). Varianty s aktivací nanoželeza (tzn. bez inkubace pro ekvilibraci podmínek) vykazovaly stejné hodnoty pH jako varianty s inkubací 1 měsíc.

U všech variant testovaných půd byly nejvyšší hodnoty Eh naměřeny při pH 4–5, a to v rozmezí 506 mV (pH 4, půda + nZVI, 48h) a 566 mV (pH 4, kontrolní půda, 48h); resp. v rozmezí 495 mV (pH 4, půda + nZVI, 192h) a 590 mV (pH 4, kontrolní půda, 192h). Směrem k pH 6 hodnoty dále klesaly, pouze pro variantu půdy s nZVI (192h) hodnoty rostly. V alkalických podmínkách (pH 7–8) hodnoty Eh klesaly s rostoucím pH z hodnoty 527 mV (pH 7, půda + nZVI, 48h) až na hodnotu 434 (pH 8, půda + nZVI, 48h); resp. z hodnoty 531 mV (pH 7, kontrolní půda, 192h) až na 462 mV (pH 8, půda + nZVI, 192h) (Příl. č. 6, Obr. č. 17 a). Při porovnávání různých variant nebyly pozorovány žádné trendy, pouze půdy s přidavkem nZVI měly obecně nižší Eh, než kontrolní půdy bez přidavku (výjimkou je pH 7 pro 48 test a pH 6 pro 192 h test, kde je tomu naopak).

Maximální hodnoty konduktivity byly naměřeny v silně kyselých podmínkách (pH 4), konkrétně tedy v rozmezí hodnot od 552  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 48h) až po 706  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 48h); resp. od 745  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 192h) až po 870  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 192h). Potom křivka klesala s minimem v pH 6 až do hodnot 74  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 48h) a 191 (kontrolní půda, 192h); resp. až do 88  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 192h) a 92  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 192h). Směrem k pH 7 a 8 hodnoty znovu rostly až do hodnot 273  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 48h) a 280  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 48h); resp. 394  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (půda + nZVI, 192h) a 418  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (kontrolní půda, 192h). Hodnoty vykazovaly vysokou variabilitu, což potvrzují i směrodatné odchylky. Vzorky s přirozeným pH roztoku měly vyšší hodnoty u 192h testů, než vzorky 48h (Příl. č. 7, Obr. č. 17 b). Nelze vypožorovat žádný další trend.

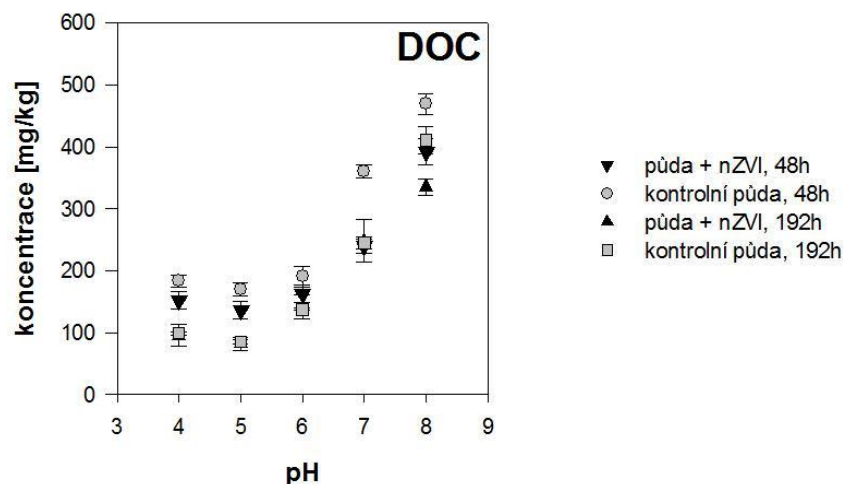


Obrázek č. 17 – Fyzikálně-chemické parametry v závislosti na pH: (a) závislost pH a Eh; (b) závislost pH a konduktivity.

### 9.2.3 Vyluhování organické hmoty

Obrázek č. 18 a příloha č. 8 ilustrují loužící charakteristiky organického uhlíku (DOC). Koncentrace DOC ve vyluzích se zvyšovala s rostoucím pH. Při pH 4–5 se hodnoty pohybovaly v rozmezí od 136 mg/kg (pH 5, půda + nZVI, 48h) do 184 mg/kg (pH 4, kontrolní půda, 48h); resp. od 82 mg/kg (pH 5, půda + nZVI, 192h) do 99 mg/kg (pH 4, kontrolní půda, 192h), směrem k zásaditým podmínkám hodnoty rostly. Maximální hodnoty rozpuštěného organického uhlíku byly naměřeny při pH 8, a to 392 mg/kg (půda + nZVI, 48h) až 469 mg/kg (kontrolní půda, 48h); resp. 335 mg/kg (půda + nZVI, 192h) až 411 mg/kg (kontrolní půda, 192h).

Kontrolní půda obsahovala vyšší množství DOC než půda s nZVI (pro test 48h), což bylo statisticky prokázáno pro pH 5, 7 a 8. Při porovnání kontrolních půd mezi sebou, půda s testem 48h obsahovala více DOC než půda s testem 192h, statisticky významné rozdíly byly detekovány pro všechna pH kromě přirozeného.



Obrázek č. 18 – Vyluhování organické hmoty v závislosti na pH a čase.

### 9.2.4 Loužicí charakteristiky vybraných prvků

Koncentrace jednotlivých prvků převzaté z hodnot celkového chemismu půdy (Tab. č. 1) byly porovnány s indikativními hodnotami znečištění podle metodického pokynu MŽP – Indikátory znečištění (MŽP, 2013). Prvky, jejichž koncentrace překročila zadanou hraniční hodnotu, byly As a Cr (Tab. č. 4). Jelikož pokyn udává mezní hodnoty pouze pro Cr (VI), a jelikož hodnoty vyloužené koncentrace celkového Cr pro půdu Mokrsko byly nízké (s maximální hodnotou 0,36 mg/kg při pH 8, půda + nZVI, 192h), při pH 4–5 vůbec detekován nebyl, a při přirozeném pH byl vyloužen v nízké koncentraci v půdě testované 192h (0,16 mg/kg, půda + nZVI; 0,09 mg/kg kontrolní půda), nebyl Cr zařazen mezi rizikové prvky pro půdu Mokrsko. Koncentrace Cr v testovaných vzorcích byly obecně nízké, přičemž se zvyšovaly se zvyšujícím se pH. Varianty testované 192h obsahovaly více Cr, než varianty 48h.

Porovnání hodnot indikátorů znečištění zemin a naměřených koncentrací

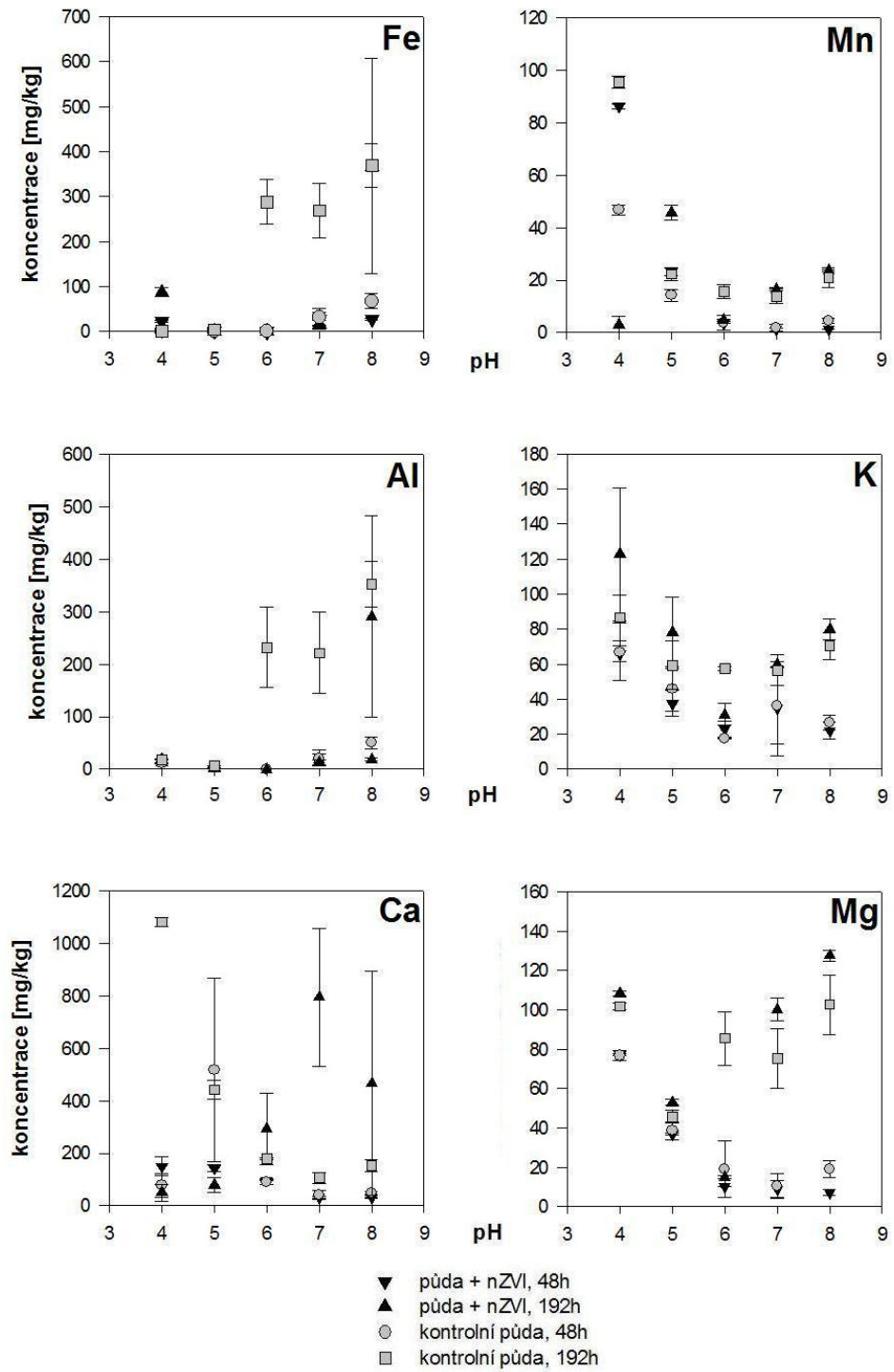
Prvek	Koncentrace dle MŽP [mg/kg]	Koncentrace půda Mokrsko [mg/kg]
As	0,61	817
Cr (VI)	0,29	15
Pb	400	29
Zn	23000	101

Tabulka č. 4 – Porovnání hodnot vybraných indikátorů znečištění zemin ve srovnání s hodnotami koncentrací naměřenými v půdě Mokrsko (upraveno dle MŽP, 2013).

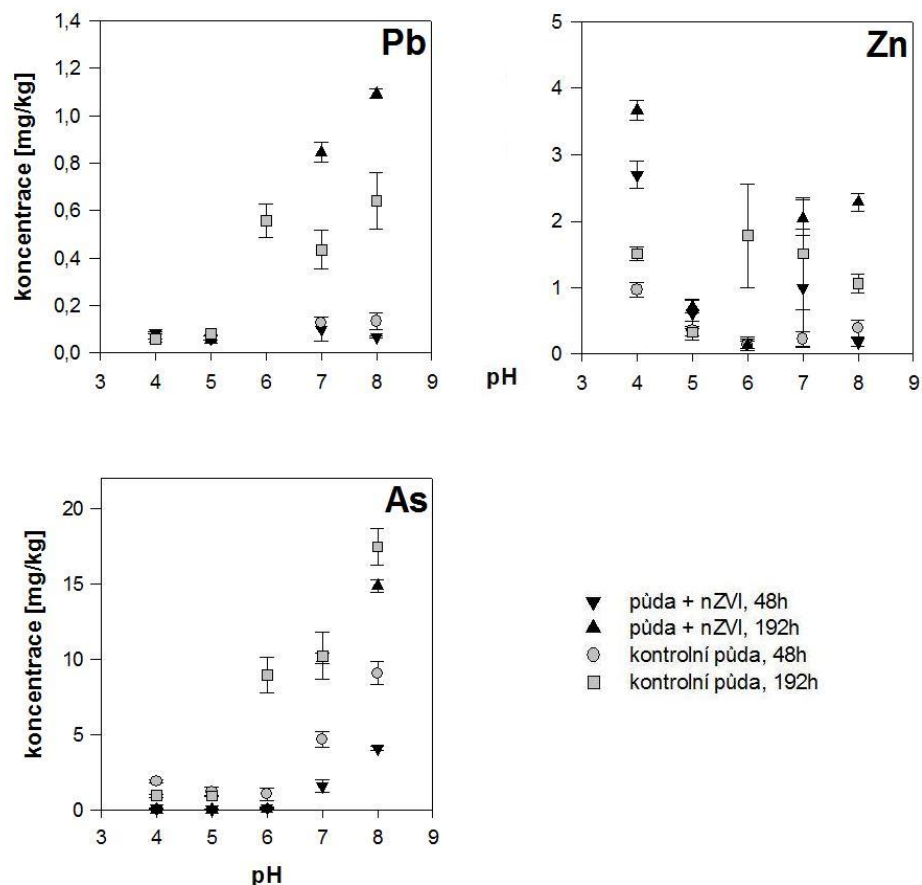
Z hodnot koncentrací získaných analýzou výluhů byly vykresleny grafy pro vybrané hlavní a rizikové prvky, znázorňující závislost loužení těchto prvků na pH a čase (Obr. č. 19 a 20). Zároveň byl sledován vliv přídavku nZVI na vyluhovatelnost prvků. Hodnoty koncentrací z analýzy výluhů všech měřených prvků jsou přiloženy (Příl. č. 9).

**Železo** (Obr. č. 19) se vyloužilo do roztoku v minimálních koncentracích při pH 5–6 (0,254 mg/kg, pH 6, půda + nZVI, 48h; resp. 0,178 mg/kg, pH 6, půda + nZVI, 192h) v maximálních při pH 8 (68,02 mg/kg, kontrolní půda, 48h; resp. 370 mg/kg, kontrolní půda, 192h). Mezi pH 6 a 7 se prudce uvolnilo do roztoku mnohonásobně více Fe (pro variantu kontrolní půdy, 192h, už mezi pH 5 a 6). Vzorky z experimentů probíhajících 192 hodin obsahovaly více železa, než z 48h experimentů (nárůst byl patrný zejména v zásaditém prostředí), což však bylo pro variantu půda + nZVI prokázáno pouze pro pH 8, a pro variantu kontrolní půdy při pH 5, 6, 7 a přirozené pH. Půdy s nZVI obsahovaly více nZVI v kyselém prostředí, než kontrolní půdy, zatímco v rozmezí pH 6–8 bylo vylouženo více železa v půdách bez nZVI (48h experiment) (Příl. č. 9). Porovnání půd ošetřených nZVI a kontrolních pro variantu 192h podávalo variabilní výsledky, avšak statistika prokázala významné rozdíly pro pH 4–7 a přirozené.

Nejnižší koncentrace **hliníku** ve výluzích byly při pH 6, nejvyšší při pH 8, přičemž varianty 192h obsahovaly mnohonásobně více hliníku než varianty 48h (291 mg/kg, půda + nZVI, 192h vs. 18,9 mg/kg, půda + nZVI, 48h; resp. 352 mg/kg, kontrolní půda, 192h vs. 50,2 mg/kg, kontrolní půda, 48h). Křivka vyluhovatelnosti **manganu** a **draslíku** měla tvar písmene U, avšak hodnoty koncentrací vykazovaly různorodost mezi různými variantami. Maximální koncentrace Mn byly naměřeny při pH 4–5 (pH 4, 95,4 mg/kg, kontrolní půda, 192h) a minimální při pH 6–7 (pH 7, 1,19 mg/kg, půda + nZVI, 48h). Draslík měl maximum při pH 4 (123 mg/kg, půda + nZVI, 192h) a minimum při pH 6–8 (pH 6, 17,6 mg/kg, kontrolní půda, 48h). Vyluhovatelnost **hořčíku** a **vápníku** nevykazovala pravidelný trend.



Obrázek č. 19 – Vyluhovatelnost Fe, Mn, Al, K, Ca, Mg v závislosti na pH a čase.



Obrázek č. 20 – Vyluhovatelnost Pb, Zn, As v závislosti na pH a čase.

Koncentrace **arsenu** (Obr. č. 20) ve vyluzích byly značně variabilní (Příl. č. 9). Pro všechny vzorky platí, že koncentrace arsenu se zvyšovala se zvyšujícím se pH. Minimální hodnoty arsenu byly naměřeny při pH 4–5, a to v rozmezí hodnot 0,11 mg/kg (pH 5, půda + nZVI, 48h) až 1,92 mg/kg (pH 4, kontrolní půda, 48h); resp. v rozmezí 0,06 mg/kg (pH 5, půda + nZVI, 192h) až 0,98 mg/kg (pH 4, kontrolní půda, 192h). Stejně jako u železa, mezi pH 6 a 7 byl zaznamenán prudký nárůst v koncentracích (pro variantu kontrolní půdy, 192h, už mezi pH 5 a 6), markantnější u kontrolních půd. V kyselém prostředí (pH 4–5) byla koncentrace As vyšší při testu 48 hodin než při testu 192 hodin (což nebylo statisticky průkazné). Naopak v zásaditém prostředí (tj. pH 8) se situace obrátila, což potvrdila i statistika. Koncentrace arsenu byla vyšší v kontrolní půdě bez nZVI než v půdě ošetřené nZVI, což platilo pro obě varianty 48 i 192 hodin. Statisticky významné byly rozdíly v pH 4, 5, 6 a 8 (pro variantu 192h), a v pH 4, 5, 8 a přirozené (pro variantu 48h).

**Olovo** (Obr. č. 20) se vyloužilo do roztoku v malém množství (minimální koncentrace 0,095 mg/kg při pH 4, obě varianty 192h a maximální koncentrace 1,09 mg/kg při pH 8, půda + nZVI, 192h). Obecně hodnoty rostly s rostoucím pH (Příl. č. 9). Jediný trend ve vyluhovacím chování lze vypořádat při srovnání kontrolních půd, přičemž půdy testované 192h obsahovaly více olova, než půdy testované 48h, což bylo statisticky prokázáno. Pro půdy s nZVI je byl tento trend významný pro pH 4, 7, 8 a přirozené pH. Statisticky významný rozdíl v koncentracích olova ve

výluzích byl prokázán v rozmezí pH 5–8 pro půdy ošetřené nZVI a kontrolní půdy (pro variantu 192h); pro pH 4 a 5 (pro variantu 48h).

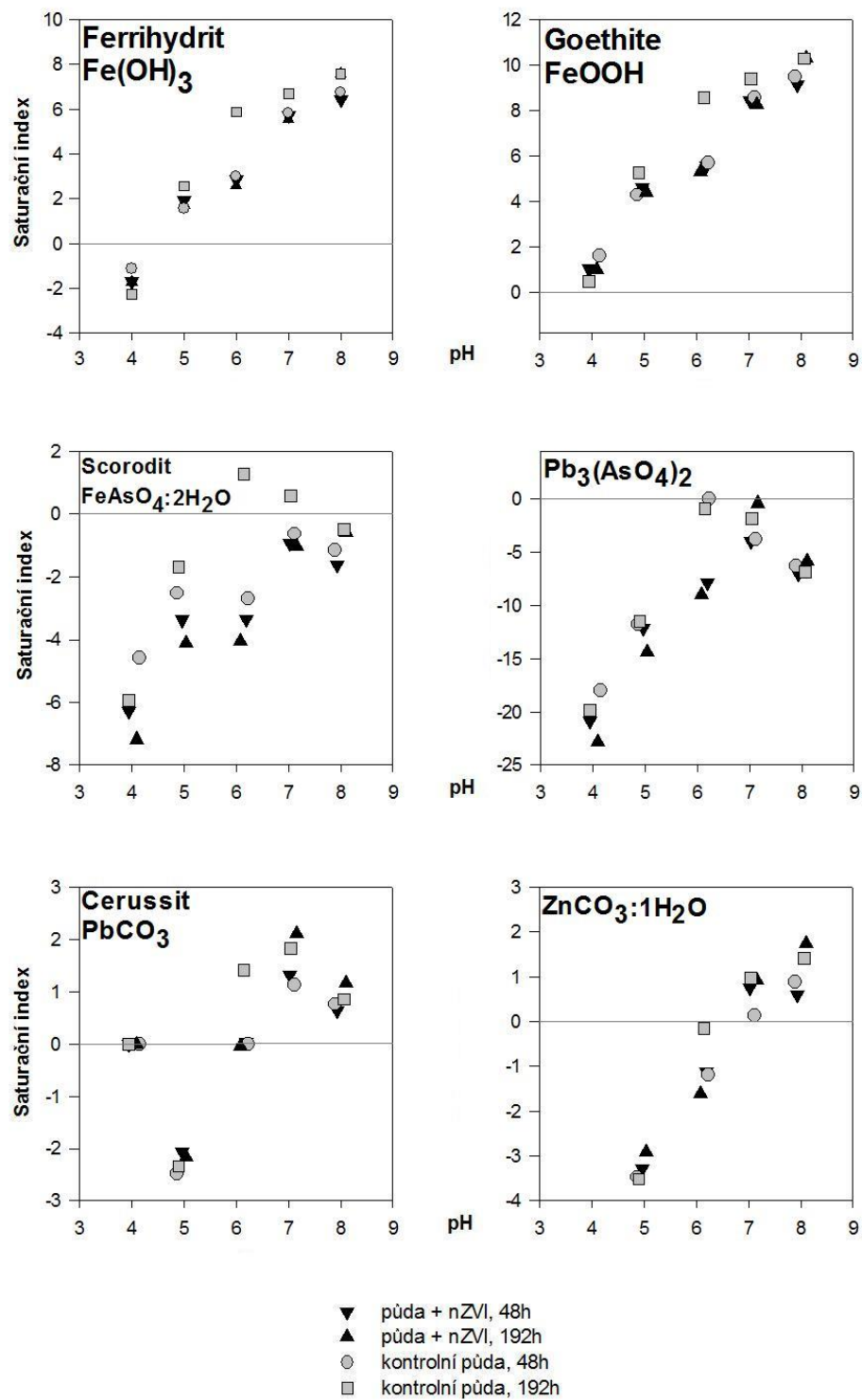
Koncentrace **zinku** (Obr. č. 20) byly nízké, nejvyšší hodnoty při pH 4 (maximální hodnota 3,67 mg/kg, půda + nZVI, 192h), pak postupně klesaly s minimem při pH 6 (0,139 mg/kg, kontrolní půda, 48h; popř. 0,0822 mg/kg, půda + aktivované nZVI, 192h), a poté opět mírně rostly směrem k zásaditému prostředí (Příl. č. 9). Provedená statistika potvrdila významné rozdíly mezi půdou s nZVI a kontrolní půdou (varianta 192h) pro pH 4, 5, 6, 8 a přirozené, zatímco pro variantu 48h toto platilo pouze pro pH 4.

### 9.2.5 Rozpustnost kontaminantů a saturační indexy fází

Hodnoty saturačních indexů vybraných fází, podílejících se na rozpustnosti sledovaných prvků jsou uvedeny v příloze č. 10. Vývoj SI klíčových minerálních fází je znázorněn na obrázku č. 21. Hodnoty saturačních indexů (hydr)oxidů železa (cupricferit  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , cuprousferit  $\text{CuFeO}_2$ , ferrihydrit, goethit, lepidokrokit  $\text{FeOOH}$ , magnetit, maghemit) u všech vzorků rostly s rostoucím pH. Roztoky byly přesyceny vůči goethitu, lepidokrokitu a hematitu již při pH 4, směrem k více zásaditým pH převládalo nasycení magnetitem, maghemitem, magnesioferitem (SI měly větší hodnotu). Ferrihydrit se formoval kolem pH 5. Minerální fáze ovlivňující srážení hliníku byly podle modelu boehmit ( $\text{AlOOH}$ ) a gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), které byly při pH 4 rozpuštěny, ale s rostoucím pH se začínaly srážet.

Fáze rizikových prvků jako Zn, Pb a As byly v kyselých podmínkách rozpuštěny (SI < 0). Skorodit ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se formoval v neutrálním pH v kontrolní půdě ve variantě 192h, v půdě s nZVI pouze v přirozeném pH při variantě 192h. Minerál řídící sorpci arsenu mohl být v tomto případě i goethit. Zinek se při pH 7–8 začal vázat na uhličitany a formovat stabilní  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Pravděpodobné srážení olova s uhličitany nastalo při pH 7–8, za vzniku cerrusitu ( $\text{PbCO}_3$ ). V rozmezí pH 6–7 olovo formovalo komplex s arsenem ( $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ). Arsen tvořil při pH 5 také  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ , přičemž s rostoucím pH byl roztok vůči této fázi přesycen. V kontrolní půdě bez nZVI byly SI uvedené As vyšší než v půdě s nZVI.





Obrázek č. 21 – Saturační indexy vybraných minerálních fází.

## 10. DISKUSE

Ačkoli je nanoželezo přirozenou součástí ekosystému, při vyšších dávkách uměle vyráběného a často modifikátory upraveného nZVI vyvstávají otázky, jaký vliv má nZVI na životní prostředí, jak rychle nZVI reaguje, jaké jsou strukturální změny během sorpce, nebo jak se chová nZVI v čase v závislosti na pH. V přírodních podmínkách, kde je koncentrace kovů v půdě různorodá, je velice obtížné odhadnout mobilitu a chování kontaminantu a aplikovat vhodné stabilizační činidlo. Přítomnost některých kontaminantů ovlivňuje stabilitu a chování jiných prvků v půdě (Kumpiene et al., 2008). Prvky s opačným nábojem na sebe mohou mít synergický efekt (Gräfe, 2004).

### 10.1 Vliv experimentálních podmínek na vyluhovatelnost kontaminantů

Na základě hypotéz a cílů této práce byly provedeny pH-stat loužící experimenty pro posouzení chemické stabilizace kontaminantů vlivem použití nanoželeza. Pokusy prokázaly, že loužící charakteristiky kovů/metaloidů jsou silně závislé na podmínkách prostředí, zejména pak na pH a čase. U půdy z lokality Litavka byla potvrzena hypotéza, že s rostoucím časem se zvyšuje uvolňování kationtů do roztoku. V půdním prostředí je množství sorpčních míst závislé na pH. Počet negativně nabitých míst pro sorpci kationtů se snižuje s klesajícím pH (Cappuyns et Swennen, 2008). Křivky vyluhovatelnosti prvků v závislosti na pH a čase korelují s obecnými charakteristikami uvedenými v literatuře (např. Adriano, 2001; Gil-Díaz et al., 2014; Kumpiene et al., 2008), a to nejvyšší vyluhování kovů při nízkém pH a nejvyšší koncentrace aniontových forem kontaminantů v alkalickém prostředí (Adriano, 2001; Cappuyns et Swennen, 2008; Rieuwerts et al., 2006).

Při predikci chování kontaminantu v půdě hraje roli jeho mobilita (Sastre et al., 2004), kterou ovlivňuje chemické složení půdy i fyzikální podmínky (Grieger et al., 2010). Obě studované kontrastní půdy vykazovaly v kyselém prostředí (tj. pH 4) hodnoty Eh a konduktivity nejvyšší, naopak v zásaditém prostředí (tj. pH 8) byly pozorovány nejvyšší hodnoty DOC. Intenzivní vyluhování DOC do roztoku při vysokém pH potvrdili ve své studii i Michálková et al. (2014). Rozpuštění organického materiálu významně ovlivňuje mobilitu prvků (Mahimairaja et al., 2005), například komplexace DOC s Cu výrazně zvyšuje mobilitu Cu (Cappuyns et al., 2006), ale také mobilitu Pb (Adriano, 2001). Rozpuštěná organická hmota snižuje retenci As (Cappuyns et Swennen, 2008; Mahimairaja et al., 2005), což je v souladu s výsledky této práce, kdy nejvyšší hodnoty DOC a zároveň koncentrace vylouženého As byly při pH 8. Silveti et al. (2014) potvrdili vyšší vyluhování As v důsledku vyšších koncentrací DOC způsobené formováním rozpustných komplexů mezi As a nízkomolekulárním rozpuštěným organickým materiálem. Významný je také vliv kompetice As a DOC o pozitivně nabitě sorpční pozice (Gräfe, 2004).

Mobilita arsenu je silně ovlivněná redoxními podmínkami, při nízkém Eh je vyluhovatelnost As nejvyšší. Vlivem Eh na adsorpci As se zabývali Mahimairaja et al. (2005). Ve vysoce oxidických podmínkách se adsorpce arsenu zvyšuje se zvyšujícím se pH, což bylo potvrzeno v této práci pro půdu Litavka (tj. více As bylo vylouženo v roztoku kontrolních půd s nižším

Eh než mají půdy s nZVI). V kyselém prostředí, kde je vyšší koncentrace  $H^+$  iontů, dominuje adsorpce As(V), který je silně sorbován na ferrihydrit, hematit, popř. gibbsit (Adriano, 2001; Kumpiene et al., 2006; Mahimairaja et al., 2005). V této práci byla také potvrzeno, že adsorpce As na nZVI se s časem snižuje (Gräfe, 2004), protože v půdě Litavka se ve variantě 192h vyloužilo více As ve srovnání s variantou 48h.

Koncentrace Zn ve výluhu se snižovala v důsledku zvyšování pH, a pravděpodobně následovala jeho sorpce, srážení, či komplexace na (hydr)oxydy železa (Klimková et al., 2011). Snížení koncentrace divalentních kationtů jako  $Zn^{2+}$  a  $Cd^{2+}$  je způsobeno jejich redukcí nanoželezem, resp. sorpcí těchto kationtů na železité povrchy (Li et Zhang, 2007). V půdě Litavka byly minimální koncentrace Cd a Zn ve výluzích při pH 7, kolem pH 8 tvořily podle výsledků geochemického modelu stabilní fáze, a to Zn zejména s uhlíčitany nebo se formoval zinec a hydroxid zinečnatý, Cd se vázal na uhlíčitany a formoval nerozpustný otavit. Olovo se sráželo ve formě hydroxidu olovnatého, cerrusitu, hydrocerrusitu, popř. tvořilo fázi se síranem. Velmi pravděpodobná je ovšem sorpce na oxidy a oxyhydroxydy železa, jejichž srážení bylo predikováno v širokém rozmezí pH. Saturační indexy oxyhydroxidů železa u všech vzorků z obou půd rostly s rostoucím pH a byly podobné pro ošetřené a neošetřené varianty půd. V alkalických podmínkách byly výluhy přesyceny vůči oxyhydroxidům železa a lze tedy předpokládat, že docházelo k jejich srážení. Ferrihydrit se tradičně formuje kolem pH 5 v půdách bohatých na organický materiál (Carlson et al., 2002). Goethit může být další potenciální sorbent iontů kovů, zejména díky své velké specifické reakční ploše (Hua et al., 2012).

Hlavní minerální fáze ovlivňující loužící charakteristiky kontaminantů v lokalitě Mokrsko se podle modelu postupně začínaly srážet v blízkosti pH 7–8. Sorpci arsenu mohl řídit skorodit (minerál železa a arsenu), ale i goethit. Zinek a olovo tvořily zejména stabilní fáze s uhlíčitany. I v tomto případě lze předpokládat sorpci kovů na povrch oxyhydroxidů železa. Tyto závěry o stabilizaci arsenu se shodují s informacemi dostupnými v literatuře (např. Adriano, 2001; Porter et al., 2004; Sastre et al., 2004). Sorpci zinku a olova na oxyhydroxydy železa potvrzují i Ettler et al. (2006), kteří také pracovali s půdou z oblasti Příbramska.

## 10.2 Posouzení stabilizace půd nanoželezem

Koroze nanoželeza, jako redukčního činidla, je termodynamicky zvýhodněná za přítomnosti kyslíku (v kyselém prostředí). Vzniklé ionty  $Fe^{2+}$  podléhají další oxidaci a vyvolávají zvýšení pH. Po aplikaci nZVI tedy dojde ke zvýšení pH v takové míře, jakou dovolí pufrační schopnost půdy (Gil-Díaz et al., 2014). V experimentální půdě z lokality Mokrsko byl zaznamenán významný nárůst pH v půdě ošetřené nZVI ve srovnání s kontrolní půdou. Zároveň tato půda vykazovala nižší pufrační schopnost vyrovnávat změny pH.

Vliv rozpuštěného organického materiálu na mobilitu rizikových prvků v půdě ošetřené biocharem zkoumali Beesley et al. (2014). Jejich studie ukázala, že pH a DOC mají vyšší účinnost v imobilizaci prvků než samotné ošetření biocharem. Rozpuštěný organický materiál ve výluzích půdy Litavka vykazoval významné rozdíly mezi půdou ošetřenou nZVI (nižší hodnoty) a kontrolní půdou. V půdě Mokrsko bylo více DOC v kontrolní půdě, než v půdě ošetřené nZVI (pro variantu 48h). Vliv nZVI na

organickou hmotu byl pozorován na půdách kontaminovaných Pb a Zn ve Španělsku, a to s ohledem na obecné charakteristiky půdy a mikrobiální aktivitu. Bylo prokázáno, že aplikace nZVI do půdy kontaminované olovem významně zlepšila celkový stav půdy (Gil-Díaz et al., 2014).

Při pH 7 a vyšším se zvyšuje sorpční kapacita nZVI díky procesům jako je sorpce, srážení či redukce. Při studiu vlivu pH na stabilizaci olova pomocí nZVI byla prokázána vyšší účinnost sorpce při pH 6 ve srovnání s pH 4 (Arancibia-Miranda et al., 2014). Účinnost aplikace nZVI pro půdu Mokrsko byla potvrzena pro stabilizaci Pb při pH 5 a 6 (192h test) a pro stabilizaci Zn při pH 6 (192h) v porovnání s významně vyššími hodnotami u půdy kontrolní. Pro půdu Litavka byly prokázány statisticky významné rozdíly v koncentraci Pb a Zn v půdě ošetřené nZVI a kontrolní půdě pouze pro pH 4 a variantu 48h. Rozdíly v koncentracích Pb a Zn byly znatelné v přirozeném pH roztoku, nicméně nebyly statisticky průkazné. Procentuální pokles v koncentraci Pb v přirozeném pH po aplikaci nZVI byl o 94,3% (192h), resp. o 43,6% (48h), zatímco pokles v koncentraci Zn pouze 10,7% (192h), resp. o 17,8% (48h). Kumpiene et al. (2006) prováděli testování aplikace nZVI pomocí metody sekvenční extrakce a jejich výsledky ukázaly, že po přidavku nZVI se výrazně omezilo vyluhování prvků jako As, Cu, Cr a Zn a zároveň nedošlo k mobilizaci žádných dalších prvků.

Zásadní vliv nZVI byl pozorován při stabilizaci arsenu. V této práci bylo v obou testovaných půdách vyšší množství arsenu vždy zaznamenáno ve výluzech kontrolní půdy (platilo pro obě testované půdy a obě varianty času). V přirozeném pH roztoku půdy Litavky s nZVI výluhy vůbec arsen neobsahovaly, na rozdíl od kontrolních půd bez nZVI, což dokazuje účinnost stabilizace As pomocí použitého nanoželeza. Při pH 7 byl rozdíl v koncentraci arsenu v půdě Litavka s nZVI o 67,8% (48h), resp. o 35,8% (192h) oproti nestabilizované půdě. V případě půdy Mokrsko byly statisticky významné rozdíly mezi ošetřenou a neošetřenou půdou téměř v celém testovaném rozmezí pH pro obě varianty času. Při pH roztoku 4 byl rozdíl v koncentraci As v půdě Mokrsko s nZVI o 93,5% (48h), resp. o 92,7% (192h) a při pH 8 o 54,9% (48h), resp. o 14,8% (192h) oproti půdě kontrolní. Rozpustnost arsenu se zvyšuje až do momentu, kdy je As redukován během oxidace nZVI a podléhá srážení s železitémi (hydr)oxidy či sorpci na jejich povrch (Klimková et al., 2011; Kumpiene et al., 2006). Ke stabilizaci As v půdě dochází adsorpcí na oxidy nahrazením hydroxylové skupiny anionty As a tvorbou amorfních Fe(III) arzeničnanů a nerozpustných sekundárních minerálů (Gräfe, 2004; Kumpiene et al., 2008).

Posouzení účinnosti aplikace stabilizačního činidla je složitější v prostředí obsahujícím více rizikových prvků. Shaheen et al. (2013) upozorňují, že v takovém prostředí hraje významnou roli elektronegativita. Silněji vázané prvky (jako Pb) jsou méně postižené kompeticí o sorpční pozice, než mobilní prvky (jako Cd, Zn). Z toho vyplývá, že půdní oxidy železa raději preferují sorpci Pb popř. Zn, než Cd. Kompetice mezi kovy o sorpční pozice přitom ovlivňuje sorpci všech prvků (Cao et al., 2004). Li et Zhang (2007) zkoumali reakce nZVI s kovovými ionty. Po třech hodinách testu byla úspěšnost stabilizace Pb, Ag a Cu více než 99%, nicméně některé rizikové kovy se nepodařilo stabilizovat (Ni a Cd). Provedli tedy separátní experimenty pouze pro Ni a Cd, kde efektivita odstranění byla více než 80%. Toto chování přičítají kompetici mezi kationty. Úspěšnost stabilizace prvků pomocí nZVI tkví podle autorů ve složení obalu atomu

nZVI ((hydr)oxydy Fe), jehož chování je závislé na chemismu roztoku (pH). Reakční mechanismy a dynamiku nZVI je proto třeba zkoumat v různých podmínkách.

Výsledky práce se obecně shodují s výsledky publikovanými v odborné literatuře, avšak přinášejí nové poznatky o chování nZVI v půdě v závislosti na pH. Při stabilizaci rizikových prvků v půdě má významný vliv jejich koncentrace, čas, pH, Eh a obsah organické hmoty. V této práci bylo prokázáno použití nanoželeza jako vhodného sorbentu pouze za určitých experimentálních podmínek pro určité prvky. Nelze tedy obecně tvrdit, že nZVI je efektivní stabilizační činidlo pro rizikové prvky v půdách. To pouze dokazuje, že daná problematika je velmi komplexní. Vzhledem ke stále většímu množství publikovaných studií na toto téma bude možné v budoucnu zvolit vhodné prostředí pro účinnou *in situ* aplikaci této remediační techniky.

## 11. ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na posouzení stabilizace kontaminantů v půdě pomocí nanoželeza v závislosti na pH a čase s cílem určit vyluhovací charakteristiky vybraných rizikových prvků a posoudit účinnost chemické stabilizace nanoželezem. Byla použita půda z aluvia řeky Litavky (Příbram) silně kontaminovaná zejména Pb a Zn, následkem intenzivní metalurgické činnosti v minulosti a kontrastní půda přirozeně kontaminovaná arsenem z lokality Mokrsko. Na základě výsledků této práce lze potvrdit hypotézu, že vyluhovatelnost rizikových kovů v půdě závisí na typu kontaminace a pH a obecně se uvolňování kationtů kovů zvyšuje s klesajícím pH a rostoucím časem, zatímco loužení aniontových forem se s klesajícím pH snižuje. Kadmium, olovo i zinek vykazovaly podobný charakter loužení. Maximální koncentrace těchto prvků byly uvolněny v kyselém prostředí, směrem k neutrálnímu pH klesaly a opět se zvyšovaly v alkalickém prostředí. Anionty (As) naopak měly opačný trend, kdy nejvíce arsenu se uvolnilo právě v zásaditém prostředí.

V této práci byl prokázán vliv aplikace nZVI na stabilizaci As. Významný pokles v koncentraci As v obou experimentálních půdách byl patrný pro obě varianty času (48h a 192h), přičemž pravděpodobné minerály řídící sorpci As jsou minerály skorodit a goethit. Významný trend ve stabilizaci jiných rizikových prvků v půdě Litavka nebyl statisticky prokázán, nicméně v půdě Mokrsko došlo k poklesu koncentrace a stabilizaci Pb (pH 5 a 6, 192h test) a Zn (pH 6, 192h test), kdy pravděpodobně docházelo k adsorpci na povrchy oxyhydroxidů Fe, popř. spolusrážení s oxidy a uhličitany.

Pro obě půdy byl patrný trend ve vyluhování prvků v závislosti na čase, kdy výluhy testované 192h obsahovaly obecně více zkoumaného prvku, než výluhy testované 48h. Statisticky to však bylo prokázáno jen pro určité varianty.

Výsledky prokázaly významný vliv času, pH, Eh, obsahu organické hmoty, složení a koncentrace rizikových prvků na vyluhovací charakteristiky zkoumaných prvků. Chování částic na rozhraní pevné a vodné fáze, nebo v saturované a nesaturované zóně, je potřeba podrobit detailnímu výzkumu. Množství informací o transformacích částic nZVI, o jejich chování v půdách a mechanismech záchytu různých forem kontaminantů, je dosud omezené. Zaměření této práce zapadá do širšího kontextu studia geochemických transformací nanoželeza při interakci s rizikovými prvky a vlivu různých podmínek prostředí na vyluhovatelnost kovů/metaloidů z kontaminovaných půd. Práce přinesla nové výsledky o chování nZVI ve dvou kontrastních půdách.

## 12. PŘEHLED LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

- Adriano D.C., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments; Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, 2nd Ed. Springer, New York.
- Arancibia-Miranda N., Baltazar S. E., García A., Romero A.H., Rubio M.A., Altbir D., 2014: Lead removal by nano-scale zero valent iron: Surface analysis and pH effect. *Materials Research Bulletin* 59: 341 – 348.
- Barajas-Aceves M., Rodríguez-Vázquez R., 2013: Effects of organic amendments on the mobility of Pb and Zn from mine tailings added to semi-arid soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48: 226–236.
- Barna R., Fernandez A., Hlavackova P., 2007: Assessment methodologies for copper and zinc mobility in neutral synthetic soil: The influence of pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 306: 56-67.
- Beesley L., Inneh O.S., Norton G.J., Moreno-Jimenez E., Pardo T., Clemente R., Dawson J.J.C., 2014: Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environmental Pollution* 186: 195-202.
- Bolan N.S., Adriano D.C., Naidu R., 2003a: Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil–plant system. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 177: 1–44.
- Bolan N.S., Adriano D.C., Mani P.A., Duraisamy A., 2003b: Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils: II. Effect of lime addition. *Plant and Soil* 251: 187-198.
- Bolan N.S., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M. B., Scheckel K., 2014: Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266: 141–166.
- Cao X., Ma L.Q., Rhue D.R., Appel Ch.S., 2004: Mechanisms of lead, copper and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution* 131: 435-444.
- Cappuyns V., Swennen R., Verhulst J., 2006: Assessment of Heavy Metal Mobility in Dredged Sediments: Porewater Analysis, Single and Sequential Extractions. *Soil & Sediment Contamination* 15: 169-186.
- Cappuyns V., Swennen R., 2008: The application of pH-stat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158: 185-195.
- Carlson L., Bigham J.M., Schwertmann U., Kyek A., Wagner F., 2002: Scavenging of As from Acid Mine Drainage by Schwertmannite and Ferrihydrite: A comparison with Synthetic Analogues. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1712-1719.

- CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels (2006).
- Cerqueira B., Covelo E. F., Andrade M. L., Vega F. A., 2011: Retention and mobility of copper and lead in soils as influenced by soil horizon properties. *Pedosphere* 21(5): 603–614.
- Dixit R., Wasiullah, Malaviya D., Pandiyan K., Singh U.B., Sahu A., Shukla R., Singh B.P., Rai J.P., Sharma P.K., Lade H., Paul D., 2015: Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes. *Sustainability* 7: 2189-2212.
- Duker A.A., Carranza E. J. M., Hale M., 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environment International* 31: 631-641.
- El-Temsah Y. S., Oughton D.H., Joner E.J., 2013: Effects of nano-sized zero-valent iron on DDT degradation and residual toxicity in soil: a column experiment. *Plant Soil* 368:189-200.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J., 2006: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution* 142: 409-417.
- Fernández-Martínez R., Rucandio I., 2013: Assessment of sequential extraction method to evaluate mercury mobility and geochemistry in solid environmental samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 97: 196–203.
- Gäbler H.E., 1997: Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration* 58:185-194.
- Gil-Díaz M.M., Pérez-Sanz A., Vicente M.A., Lobo M.C., 2014: Immobilisation of Pb and Zn in Soils Using Stabilised Zero-valent Iron Nanoparticles: Effects on Soil Properties. *Clean – Soil, Air, Water* 42 (12): 1776–1784.
- Gillham R. W., 2003: Discussion of Nano-Scale Iron for Dehalogenation by Evan K. Nyer and David B. Vance (2001). *Ground Water Monitor. & Remed.* 23, no 1.
- Gräfe M., 2004: Formation and occurrence of metal-arsenate precipitates in the environment. PhD Thesis. University of Delaware, USA.
- Grieger D.K., Fjordbøge A., Hartmann B.N., Eriksson E., Bjerg L.P., Baun A., 2010: Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology* 118: 165-183.
- Hong O.Ch., Lee K.D., Chung Y.D., Kim J.P., 2007: Liming Effects on Cadmium Stabilization in Upland Soil Affected by Gold Mining Activity. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 52: 496–502.
- Hong O.Ch., Lee K.D., Kim J.P., 2008: Feasibility of phosphate fertilizer to immobilize cadmium in a field. *Chemosphere* 70: 2009-2015.



- Hong O.Ch., Chung Y.D., Lee K.D., Kim J.P., 2010: Comparison of Phosphate Materials for Immobilizing Cadmium in Soil. *Arch Environ Contam Toxicol* 58: 268–274.
- Houben D., Evrard L., Sonnet P., 2013: Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere* 92: 1450-1457.
- Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q., 2012: Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *J. Hazard. Mater.* 211: 317–331.
- Keran H., Catic S., Imširovic E., Dautbašić A., Šestan I., 2013: Influence of physical and chemical conditions of soil on availability of copper and cadmium. *Technologica Acta* Vol. 6 Issue 2: 7-14.
- Klimková S., Cernik M., Lacinová L., Filip J., Jancik D., Zboril R., 2011: Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* 82: 1178-1184.
- Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environmental Pollution* 172: 9-22.
- Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A., Maurice Ch., 2006: Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution* 144: 62-69.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Management* 28: 215-225.
- Kurek E., Majewska M., 2004: In vitro remobilization of Cd immobilized by fungal biomass. *Geodetka*: 235–246.
- Li X.Q., Elliott D.W., Zhang W.X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 31: 111-122.
- Li X.G., Zhang W.X., 2007: Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles - a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* 111, 6939-6946.
- Liu Y., Lowry G.V., 2006: Effect of particle age (Fe<sub>0</sub> content) and solution pH on NZVI reactivity: H<sub>2</sub> evolution and TCE dechlorination, *Environ. Sci. Technol.* 40: 6085–6090.
- Liu R., Zhao D., 2007: In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere* 68: 1867-1876.
- Mahimairaja S., Bolan N.S., Adriano D.C., Robinson B., 2005: Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Adv. Agron.* 86: 1–82.
- Manning B.A., Goldberg S., 1997: Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Science* 162, 886–895.
- Mench M., Vangronsveld J., Beckx C., Ruttens A., 2006: Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agriculture soil. *Environmental Pollution* 144: 51-61.

- Meza L.S., Kalbe U., Berger W., Simon F.G., 2010: Effect of contact time on the release of contaminants from granular waste materials during column leaching experiments. *Waste Management* 30: 565–571.
- Michálková Z., Komárek M., Šillerová H., Puppa D.L., Joussein E., Bordas F., Vaněk A., Vaněk O., Ettler V., 2014: Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146: 226-234.
- Mueller N.C., Nowack B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6: 395-400.
- MŽP, 2013: Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění. Věstník Ministerstva životního prostředí ročník XIV – leden 2014 – částka 1.
- Naidu R., Bolan N.S., Kookana R.S., Tiller K.G., 1994: Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419–429.
- Nickens K.P., Patierno S.R., Ceryak S., 2010: Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico - Biological Interactions* 188: 276-288.
- Nowack B., Bucheli T.D., 2007: Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 150: 5-22.
- O'Carroll D., Slep B., Krol M., Boparai H., Kocur Ch., 2013: Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* 51: 104-122.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 2013: Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Denver: 497s.
- Park H.J., Lamb D., Paneerselvam P., Choppala G., Bolan N., Chung J.W., 2011: Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 185: 549–574.
- Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Kim H.J., Tilton R.D., Lowry G.V., 2008: Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J Nanopart Res.* 10: 795-814.
- Porter S.K., Scheckel K.G., Impellitteri C.A., Ryan J.A., 2004: Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Crit. Rev. Environ Sci. Technol.* 34: 495–604.
- Rieuwerts J.S., Ashmore M.R., Farago M.E., Thornton I., 2006: The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Sci. Total Environ.* 366: 864-875.
- Sastre J., Hernández E., Rodríguez R., Alcobé X., Vidal M., Rauret G, 2004: Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Science of the Total Environment* 329: 261-281.
- Shaheen M.S., Tsadilas D.Ch., Rinklebe J., 2013: A review of the distribution coefficients of the trace elements in soils: Influence of sorption

system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science* 201-202: 43-56.

- Silveti M., Castaldi P., Holm E.P., Deiana S., Lombi E., 2014: Leachability, bioaccessibility and plant availability of trace elements in contaminated soils treated with industrial by-products and subjected to oxidative/reductive conditions. *Geoderma* 214-215: 204-212.

- Soukupová J., Zbořil R., Medrik I., Filip J., Safarova K., Ledl R., Mashlan M., Nosek J., černík M., 2015: Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface and site application. *Chemical Engineering Journal* 262: 813–822.

- Sposito G., 2008: *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford, UK.

- Styblo M., Del Razo L.M., Vega L., Germolec D.R., LeCluyse E.L., Hamilton G.A., 2000: Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of Toxicology* 74, 289–299.

- Šráček O., Zeman J., 2004: *Introduction to environmental hydrogeochemistry*. Masaryk University in Brno, Faculty of Science: 106p.

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

- Tratnyek P.G., Johnson R.L., 2006: Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today* 1: 44-48.

- US EPA, 1992: *Ground Water Issue, Behavior of Metals in Soils*, EPA/540/S-92/ 018, US EPA, Washington DC.

- Vangronsveld J., Cunningham S.D., in *Metal-Contaminated Soils. In Situ Inactivation and Phytoremediation* (Eds.: J. Vangronsveld, S. D. Cunningham), Springer, New York 2014, pp. 1–15. IN Gil-Díaz M.M., Pérez-Sanz A., Vicente M.A., Lobo M.C., 2014: Immobilisation of Pb and Zn in Soils Usány Stabilised Zero-valent Iron Nanoparticles: Effects on Soil Properties. *Clean – Soil, Air, Water* 42 (12): 1776–1784.

- Vítková M., Trakal L., Číhalová S., 2015: *Environmentální hydrogeologie – praktikum*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí: 86p.

- Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409-433.

- Zhang W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation. An overview. *J. nanopart. Res.* 5: 323-332.

- Žák K., Rohovec J., 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 Soil Pollut* 203: 343 – 358.

## **Seznam příloh**

Příloha č. 1 – Změny redoxního potenciálu v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Litavka.

Příloha č. 2 – Změny v konduktivitě v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Litavka.

Příloha č. 3 – Změny v koncentraci rozpuštěného organického uhlíku v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Litavka.

Příloha č. 4 – Hodnoty koncentrací z analýzy výluhů všech měřených prvků v závislosti na pH a čase (SD = směrodatná odchylka), Litavka.

Příloha č. 5 – SI vybraných fází modelovaných programem PHREEQC (verze 3.0) v závislosti na pH a čase, Litavka („–“, nepočítáno).

Příloha č. 6 – Změny redoxního potenciálu v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Mokrsko.

Příloha č. 7 – Změny v konduktivitě v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Mokrsko.

Příloha č. 8 – Změny v koncentraci rozpuštěného organického uhlíku v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Mokrsko.

Příloha č. 9 – Hodnoty koncentrací z analýzy výluhů všech měřených prvků v závislosti na pH a čase (SD = směrodatná odchylka), Mokrsko.

Příloha č. 10 – SI vybraných fází modelovaných programem PHREEQC (verze 3.0) v závislosti na pH a čase, Mokrsko („–“, nepočítáno).

## **Seznam volně vložených příloh**

Příloha č. 11 - Poster z letní školy Environmental technologies in mining and waste management (Košice, Slovensko).

Příloha č. 12 - Abstrakt z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII (Praha).

Příloha č. 13 - Abstrakt v angličtině z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII (Praha).

Příloha č. 14 - Poster z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII (Praha).

Příloha č. 15 - Abstrakt z konference XII Symposium Trace elements in the environment (Puławy, Poland).

## 13. PŘÍLOHY

Příloha č. 1 – Změny redoxního potenciálu v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Litavka.

pH	Redoxní potenciál Eh [mV]					
	Půda + nZVI	Půda + nZVI	Kontrolní půda	Kontrolní půda	Půda + nZVI, aktivace	Půda + nZVI, aktivace
	48h	192h	48h	192h	48h	192h
4	618 ± 9,93	585 ± 11,4	499 ± 18,9	559 ± 7,75		
5	532 ± 9,42	546 ± 12,4	559 ± 3,75	500 ± 13,9		
6	551 ± 15,4	563 ± 10,2	504 ± 10,9	519 ± 15,9		
7	509 ± 10,3	480 ± 8,74	481 ± 5,86	472 ± 3,27		
8	484 ± 19,9	438 ± 5,08	466 ± 3,93	468 ± 11,0		
<b>přirozené</b>	558 ± 15,5	566 ± 18,7	520 ± 12,9	501 ± 13,7	535 ± 0,34	498 ± 11,9

Příloha č. 2 – Změny v konduktivitě v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Litavka.

pH	Konduktivita $\kappa$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )					
	Půda + nZVI	Půda + nZVI	Kontrolní půda	Kontrolní půda	Půda + nZVI, aktivace	Půda + nZVI, aktivace
	48h	192h	48h	192h	48h	192h
4	959 ± 65,2	1225 ± 105	768 ± 42,3	1062 ± 78,3		
5	321 ± 18,8	464 ± 105	262 ± 7,85	366 ± 28,7		
6	167 ± 58,3	131 ± 23,9	105 ± 27,4	241 ± 82,5		
7	176 ± 33,3	230 ± 19,6	176 ± 10,7	223 ± 6,80		
8	430 ± 54,8	467 ± 26,9	397 ± 53,3	732 ± 93,0		
<b>přirozené</b>	91,7 ± 11,6	119 ± 12,9	88,4 ± 12,2	100 ± 12,9	105 ± 40,3	98,9 ± 16,9

Příloha č. 3 – Změny v koncentraci rozpuštěného organického uhlíku v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Litavka.

pH	Rozpuštěný organický uhlík DOC [mg/kg]					
	Půda + nZVI	Půda + nZVI	Kontrolní půda	Kontrolní půda	Půda + nZVI, aktivace	Půda + nZVI, aktivace
	48h	192h	48h	192h	48h	192h
4	118 ± 2,45	175 ± 10,8	151 ± 1,70	163 ± 13,1		
5	132 ± 7,35	146 ± 11,3	163 ± 12,7	151 ± 1,70		
6	234 ± 28,9	237 ± 5,56	227 ± 6,48	270 ± 41,4		
7	374 ± 23,2	552 ± 8,98	472 ± 34,1	649 ± 44,6		
8	753 ± 6,94	875 ± 52,6	705 ± 47,7	1086 ± 144		
<b>přirozené</b>	194 ± 10,3	209 ± 5,72	211 ± 14,2	221 ± 8,06	159 ± 9,57	186 ± 6,60

Příloha č. 4 – Hodnoty koncentrací z analýzy výluhů všech měřených prvků v závislosti na pH a čase (SD = směrodatná odchylka), Litavka.

pH	Půda + nZVI, 48h										Půda + nZVI, 192h														
	4		5		6		7		8		přirozené 6,02		4		5		6		7		8		přirozené 6,07		
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	
koncentrace [mg/kg]																									
Al	5,34	0,88	0,41	0,01	22,5	20,7	10,9	5,32	31,5	9,19	0,26	0,09	9,01	1,27	0,46	0,22	0,71	0,33	59,4	51,3	50,8	19,6	0,28	0,08	
As					0,19	0,11	0,29	0,02	1,61	0,13					0,06	0,00	0,06	0,01	1,32	0,18	2,52	0,53			
Ba	22,5	2,14	5,10	0,18	1,19	0,03	0,47	0,09	2,26	0,30	1,09	0,12	32,3	2,40	7,90	2,11	1,38	0,08	2,25	0,40	4,36	1,39	1,58	0,14	
Ca	650	18,2	265	4,28	58,6	8,59	10,7	0,31	27,4	1,56	62,3	5,99	718	29,5	350	66,7	54,8	2,99	18,3	3,54	31,2	8,18	69,1	3,17	
Cd	12,2	0,89	2,32	0,07	0,30	0,03	0,13	0,01	0,34	0,04	0,33	0,03	16,3	0,83	3,74	1,19	0,32	0,01	0,28	0,03	0,43	0,12	0,39	0,03	
Cr					0,06	0,00			0,08	0,02			0,09	0,02					0,14	0,06	0,19	0,06			
Cu	0,74	0,16	0,12	0,00	0,23	0,04	0,82	0,03	2,07	0,04	0,16	0,00	1,17	0,13	0,17	0,03	0,21	0,01	1,41	0,05	2,63	0,25	0,19	0,01	
Co	0,22	0,02											0,59	0,03	0,08	0,03									
Fe	0,67	0,16	1,19	0,17	18,6	16,2	17,6	5,09	76,6	9,71	0,26	0,04	0,92	0,14	0,24	0,05	1,31	0,97	72,9	18,4	106	25,0	0,20	0,06	
K	157	106	62,9	2,12	73,1	52,6	42,9	37,9	108	105	32,7	8,77	204	135	79,6	25,0	42,3	14,4	38,7	15,1	58,7	19,9	35,9	16,8	
Mg	67,9	2,07	34,3	0,61	10,1	0,36	1,94	0,41	50,2	1,01	9,65	0,78	85,9	7,89	48,3	9,17	9,03	0,55	6,23	2,85	9,84	2,96	11,3	0,59	
Mn	218	12,8	52,8	0,71	7,48	0,78	1,78	0,25	6,08	0,94	8,75	0,77	44,3	13,2	124	29,7	9,28	0,41	6,15	1,09	10,2	3,70	12,8	0,26	
Mo							0,10	0,01	0,24	0,01									0,20	0,01	0,35	0,06			
Na	11,2	3,56	6,47	0,37	134	59,4	247	27,9	762	86,2	7,23	2,69	15,2	5,04	10,1	1,66	46,7	11,6	341	17,6	777	34,3	9,97	3,49	
Ni	1,10	0,06	0,23	0,00	0,08	0,02	0,06	0,00	0,12	0,01			1,55	0,07	0,38	0,12	0,06	0,00	0,15	0,05	0,22	0,07	0,06	0,00	
Pb	13,0	3,38	0,67	0,10	1,13	0,73	1,92	0,61	13,1	2,57	0,93	0,00	25,8	3,60	1,22	0,64	0,35	0,11	11,4	2,62	21,4	8,51	0,11	0,04	
Se			0,29	0,06	0,76	0,27	0,57	0,20	0,45	0,15	0,61	0,06			0,22	0,16	0,64	0,37	0,60	0,15	0,82	0,31	0,36	0,12	
Sr	2,53	0,09	0,97	0,03	0,21	0,03			0,12	0,01	0,21	0,02	2,99	0,16	1,32	0,26	0,20	0,01	0,09	0,02	0,17	0,04	0,25	0,02	
Ti					0,58	0,26	0,26	0,13	0,36	0,16									1,05	1,03	1,40	1,08			
V									0,06	0,01										0,12	0,06	0,16	0,05		
Zn	1050	55,8	198	4,88	24,9	2,14	9,82	0,73	27,6	3,97	27,6	1,93	990	23,8	308	99,9	24,7	0,77	22,2	3,59	34,7	11,2	30,4	1,58	

pH	Kontrolní půda, 48h										Kontrolní půda, 192h																	
	4		5		6		7		8		přirozené 6,07		4		5		6		7		8		přirozené 6,06		Půda + nZVI (aktivace), 48h		Půda + nZVI (aktivace), 192h	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
	koncentrace [mg/kg]																											
Al	3,68	0,26	0,47	0,02	14,2	11,0	24,9	11,2	36,2	8,72	9,61	6,91	7,69	0,87	0,39	0,03	3,88	3,92	48,8	5,73	52,3	17,0	7,39	6,57	4,53	4,11	4,90	6,20
As					0,14	0,06	0,92	0,16	1,49	0,01	0,25	0,15					0,50	0,00	2,06	0,62	2,94	0,36	0,25	0,18	0,17	0,12	0,52	0,00
Ba	16,3	0,81	3,97	0,07	1,17	0,23	1,31	0,32	1,79	0,08	1,27	0,20	26,1	1,49	5,75	0,36	1,86	0,53	3,95	1,71	3,86	0,47	1,66	0,24	1,49	0,55	1,59	0,45
Ca	4,79	12,2	2,16	3,74	47,4	8,66	14,9	2,85	21,3	1,50	58,4	3,85	54,6	4,00	2,93	18,2	65,4	13,6	25,6	84,9	36,2	4,74	6,78	1,53	61,0	13,8	59,7	8,68
Cd	9,36	0,32	1,73	0,04	0,30	0,05	0,23	0,04	0,28	0,01	0,35	0,03	1,38	0,43	2,79	0,20	0,39	0,09	0,43	0,14	0,48	0,08	0,38	0,05	0,36	0,10	0,35	0,06
Cr					0,06	0,00	0,06	0,00	0,06	0,01			0,05	0,00						0,09	0,00	0,11						
Cu	0,45	0,03	0,18	0,01	0,34	0,01	1,14	0,06	1,85	0,17	0,29	0,03	0,84	0,13	0,16	0,00	0,36	0,06	1,72	0,26	3,01	0,27	0,30	0,04	0,20	0,05	0,25	0,07
Co	0,08	0,01										0,23	0,01															
Fe	0,44	0,02	0,27	0,01	13,0	8,20	46,1	10,9	59,9	4,79	12,0	10,1	0,68	0,09	0,20	0,01	9,26	11,4	12,9	34,5	12,9	20,7	12,6	12,8	10,2	11,4	13,1	17,9
K	101	53,0	47,0	14,5	40,1	24,4	21,5	11,2	34,7	12,0	20,3	8,68	90,8	31,9	47,8	11,6	64,5	34,7	23,7	64,9	73,4	36,5	35,1	14,7	49,1	39,2	31,9	15,2
Mg	60,6	1,10	29,1	0,47	8,62	1,38	3,26	0,71	4,42	0,52	9,94	1,02	73,4	0,93	39,6	2,09	10,8	2,30	5,96	0,70	6,92	0,98	11,4	0,54	10,4	2,49	10,5	1,93
Mn	93,8	2,95	21,1	0,65	3,37	0,51	3,52	1,15	4,34	0,46	4,45	0,76	2,96	3,38	88,1	3,11	6,66	1,74	10,4	4,49	10,0	1,96	7,62	1,22	7,07	1,47	11,7	1,95
Mo							0,07	0,01	0,17	0,03									0,12	0,02	0,31	0,02						
Na	8,24	1,45	5,70	0,16	49,8	4,30	24,6	14,3	50,9	53,2	5,22	1,06	12,0	3,18	8,08	0,52	1,96	6,99	31,2	5,99	81,6	55,8	8,83	1,79	7,15	3,54	7,11	1,16
Ni	0,83	0,02	0,17	0,01	0,07	0,00	0,09	0,02	0,11	0,01	0,05	0,01	1,31	0,03	0,29	0,02	0,07	0,01	0,14	0,01	0,17	0,02	0,07	0,00	0,08	0,00	0,07	0,02
Pb	6,58	0,55	0,38	0,05	1,30	0,56	7,52	2,42	10,3	1,07	1,65	1,51	17,3	2,85	0,68	0,06	1,72	1,89	22,7	10,5	24,9	5,83	1,93	1,90	1,34	1,61	2,92	2,84
Se					0,47	0,12	0,54	0,20	0,45	0,09	0,19	0,00			0,32	0,25	0,59	0,15	0,57	0,23	0,70	0,23	0,57	0,39	0,52	0,25	0,46	0,21
Sr	2,02	0,07	0,73	0,01	0,17	0,03	0,06	0,01	0,09	0,01	0,20	0,02	2,50	0,04	1,06	0,09	0,27	0,07	0,13	0,04	0,19	0,03	0,24	0,01	0,22	0,06	0,22	0,04
Ti					0,24	0,18	0,40	0,23	0,46	0,15	0,21	0,08					0,14	0,00	0,71	0,32	0,64	0,34	0,18	0,08	0,14	0,00	0,18	0,00
V									0,06	0,00										0,10	0,01	0,11						
Zn	7,46	14,8	174	3,40	27,1	4,21	19,4	3,40	22,7	1,15	33,6	3,11	97,1	13,0	27,9	21,3	34,4	8,04	36,1	13,0	36,8	6,74	34,1	4,19	33,6	8,98	29,8	6,00

Příloha č. 5 – SI vybraných fází modelovaných programem PHREEQC (verze 3.0) v závislosti na pH a čase, Litavka („nepočítáno).

Fáze	pH	Půda + nZVI, 48h								Půda + nZVI, 192h																															
		Saturační index								přirozené																															
		4	5	6	7	8	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8																				
<b>Kompozice</b>																																									
<b>Birnesit</b>	MnO <sub>2</sub>	-10,2	-9,5	-5,74	-4,15	-0,3	-10,2	-9,5	-5,74	-4,15	-0,3	-11,2	-8,93	-5,12	-3,67	-1,79	-11,2	-8,93	-5,12	-3,67	-1,79	-11,2	-8,93	-5,12	-3,67	-1,79	-11,2	-8,93	-5,12	-3,67	-1,79	-11,2	-8,93	-5,12	-3,67	-1,79	-11,2	-8,93	-5,12	-3,67	-1,79
<b>Boehmit</b>	AlOOH	-2,17	-0,62	3,18	2,71	2,17	-2,17	-0,62	3,18	2,71	2,17	-2,01	-0,69	1,43	3,24	2,31	-2,01	-0,69	1,43	3,24	2,31	-2,01	-0,69	1,43	3,24	2,31	-2,01	-0,69	1,43	3,24	2,31	-2,01	-0,69	1,43	3,24	2,31	-2,01	-0,69	1,43	3,24	2,31
<b>Cerussit</b>	PbCO <sub>3</sub>	-	-3,67	-1,64	-0,11	1,34	-	-3,67	-1,64	-0,11	1,34	-	-4,03	-2,61	1,04	1,58	-	-4,03	-2,61	1,04	1,58	-	-4,03	-2,61	1,04	1,58	-	-4,03	-2,61	1,04	1,58	-	-4,03	-2,61	1,04	1,58	-	-4,03	-2,61	1,04	1,58
<b>Cupricferrit</b>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,9	5,23	11,8	15,5	19,5	0,9	5,23	11,8	15,5	19,5	0,71	3,39	9,61	17,5	19,4	0,71	3,39	9,61	17,5	19,4	0,71	3,39	9,61	17,5	19,4	0,71	3,39	9,61	17,5	19,4	0,71	3,39	9,61	17,5	19,4					
<b>Cuprousferrit</b>	CuFeO <sub>2</sub>	1,51	4,89	7,93	10,7	12,6	1,51	4,89	7,93	10,7	12,6	2,06	3,71	6,68	12,1	13,2	2,06	3,71	6,68	12,1	13,2	2,06	3,71	6,68	12,1	13,2	2,06	3,71	6,68	12,1	13,2	2,06	3,71	6,68	12,1	13,2					
<b>Ferrihydrít</b>	Fe(OH) <sub>3</sub>	-0,67	0,71	2,91	3,76	5,17	-0,67	0,71	2,91	3,76	5,17	-0,81	-0,13	1,79	4,59	5,29	-0,81	-0,13	1,79	4,59	5,29	-0,81	-0,13	1,79	4,59	5,29	-0,81	-0,13	1,79	4,59	5,29	-0,81	-0,13	1,79	4,59	5,29					
<b>Goethit</b>	α-FeO(OH)	2,03	3,41	5,61	6,46	7,87	2,03	3,41	5,61	6,46	7,87	1,89	2,57	4,49	7,29	7,99	1,89	2,57	4,49	7,29	7,99	1,89	2,57	4,49	7,29	7,99	1,89	2,57	4,49	7,29	7,99	1,89	2,57	4,49	7,29	7,99					
<b>Hercynit</b>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-8,99	-4,06	4,42	4,15	3,84	-8,99	-4,06	4,42	4,15	3,84	-8,21	-5,23	-0,42	6,28	5,05	-8,21	-5,23	-0,42	6,28	5,05	-8,21	-5,23	-0,42	6,28	5,05	-8,21	-5,23	-0,42	6,28	5,05	-8,21	-5,23	-0,42	6,28	5,05					
<b>Hydrocerrusit</b>	(Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-	-11,4	-5,19	-0,27	4,49	-	-11,4	-5,19	-0,27	4,49	-	-12,1	-7,47	2,99	4,77	-	-12,1	-7,47	2,99	4,77	-	-12,1	-7,47	2,99	4,77	-	-12,1	-7,47	2,99	4,77	-	-12,1	-7,47	2,99	4,77					
<b>Lepidokrokit</b>	FeOOH	1,15	2,53	4,73	5,58	6,99	1,15	2,53	4,73	5,58	6,99	1,01	1,69	3,61	6,41	7,12	1,01	1,69	3,61	6,41	7,12	1,01	1,69	3,61	6,41	7,12	1,01	1,69	3,61	6,41	7,12	1,01	1,69	3,61	6,41	7,12					
<b>Maghemit</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,33	1,42	5,81	7,52	10,3	-1,33	1,42	5,81	7,52	10,3	-1,62	-0,26	3,57	9,18	10,6	-1,62	-0,26	3,57	9,18	10,6	-1,62	-0,26	3,57	9,18	10,6	-1,62	-0,26	3,57	9,18	10,6	-1,62	-0,26	3,57	9,18	10,6					
<b>Magnetit</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,75	7,31	12,6	14,9	18,6	2,75	7,31	12,6	14,9	18,6	2,91	4,61	9,01	17,7	19,7	2,91	4,61	9,01	17,7	19,7	2,91	4,61	9,01	17,7	19,7	2,91	4,61	9,01	17,7	19,7	2,91	4,61	9,01	17,7	19,7					
<b>Otavit</b>	CdCO <sub>3</sub>	-	-3,98	-3,02	-2,02	0,08	-	-3,98	-3,02	-2,02	0,08	-	-4,36	-3,58	-0,87	0,51	-	-4,36	-3,58	-0,87	0,51	-	-4,36	-3,58	-0,87	0,51	-	-4,36	-3,58	-0,87	0,51	-	-4,36	-3,58	-0,87	0,51					
<b>Pb(OH)<sub>2</sub></b>	Pb(OH) <sub>2</sub>	-5,71	-4,75	-2,57	-0,7	1,15	-5,71	-4,75	-2,57	-0,7	1,15	-5,5	-4,68	-2,91	0,24	0,94	-5,5	-4,68	-2,91	0,24	0,94	-5,5	-4,68	-2,91	0,24	0,94	-5,5	-4,68	-2,91	0,24	0,94	-5,5	-4,68	-2,91	0,24	0,94					
<b>PbCrO<sub>4</sub></b>	PbCrO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-0,91	-	-	-	-	-0,91	-15,9	-	-	-0,52	-0,76	-15,9	-	-	-0,52	-0,76	-15,9	-	-	-0,52	-0,76	-15,9	-	-	-0,52	-0,76	-15,9	-	-	-0,52	-0,76					
<b>Rhodochrosit</b>	MnCO <sub>3</sub>	-	-3,73	-2,73	-1,87	0,32	-	-3,73	-2,73	-1,87	0,32	-	-3,96	-3,19	-0,66	0,9	-	-3,96	-3,19	-0,66	0,9	-	-3,96	-3,19	-0,66	0,9	-	-3,96	-3,19	-0,66	0,9	-	-3,96	-3,19	-0,66	0,9					
<b>Smithsonit</b>	ZnCO <sub>3</sub>	-	-3,8	-2,86	-1,79	0,19	-	-3,8	-2,86	-1,79	0,19	-	-4,19	-3,41	-0,77	0,54	-	-4,19	-3,41	-0,77	0,54	-	-4,19	-3,41	-0,77	0,54	-	-4,19	-3,41	-0,77	0,54	-	-4,19	-3,41	-0,77	0,54					
<b>Zincit</b>	ZnO	-6,39	-4,94	-3,84	-2,42	-0,06	-6,39	-4,94	-3,84	-2,42	-0,06	-6,49	-4,9	-3,76	-1,63	-0,16	-6,49	-4,9	-3,76	-1,63	-0,16	-6,49	-4,9	-3,76	-1,63	-0,16	-6,49	-4,9	-3,76	-1,63	-0,16	-6,49	-4,9	-3,76	-1,63	-0,16					
<b>ZnCO<sub>3</sub>·1H<sub>2</sub>O</b>	ZnCO <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O	-	-3,54	-2,59	-1,53	0,45	-	-3,54	-2,59	-1,53	0,45	-	-3,94	-3,15	-0,51	0,8	-	-3,94	-3,15	-0,51	0,8	-	-3,94	-3,15	-0,51	0,8	-	-3,94	-3,15	-0,51	0,8	-	-3,94	-3,15	-0,51	0,8					
<b>ZnO (active)</b>	ZnO (active)	-6,24	-4,8	-3,7	-2,28	0,09	-6,24	-4,8	-3,7	-2,28	0,09	-6,34	-4,76	-3,62	-1,48	-0,01	-6,34	-4,76	-3,62	-1,48	-0,01	-6,34	-4,76	-3,62	-1,48	-0,01	-6,34	-4,76	-3,62	-1,48	-0,01	-6,34	-4,76	-3,62	-1,48	-0,01					



Fáze	Kompozice	Kontrolní půda, 48h								Kontrolní půda, 192h								Půda + nZVI (aktivace), 48h		Půda + nZVI (aktivace), 192h	
		4	5	6	7	8	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8	přirozené	přirozené			
		Saturační index								přirozené								6,03		6,09	
	pH	-14	-8,48	-7,92	-3,89	-1,41	-12,3	-10,2	-6,65	-3,34	0,12	-12,3	-10,2	-6,65	-3,34	0,12	-7,25	-6,21			
Birnesit	MnO <sub>2</sub>	-1,53	0,38	2,98	2,88	2,3	-1,84	0,27	2,48	3,07	2,17	-1,84	0,27	2,48	3,07	2,17	2,77	2,54			
Boehmit	AlOOH	-	-4,11	-1,91	0,85	1,26	-	-3,84	-1,84	1,43	1,62	-	-3,84	-1,84	1,43	1,62	-1,35	-1,87			
Cerrusit	PbCO <sub>3</sub>	-1,21	4,73	11,4	16,9	18,8	-0,40	3,95	11,5	18,2	19,8	-0,40	3,95	11,5	18,2	19,8	11,8	11,4			
Cupricferrit	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,39	4,28	8,63	11,7	12,4	1,88	4,78	8,41	12,5	12,7	1,88	4,78	8,41	12,5	12,7	8,86	8,03			
Cuprousferrit	CuFeO <sub>2</sub>	-1,78	0,25	2,69	4,38	5,03	-1,29	-0,01	2,67	4,92	5,47	-1,29	-0,01	2,67	4,92	5,47	2,79	2,67			
Ferrihydrit	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,92	2,95	5,39	7,08	7,73	1,41	2,69	5,37	7,62	8,17	1,41	2,69	5,37	7,62	8,17	5,49	5,37			
Goethit	α-FeO(OH)	-6,94	-3,12	4,68	5,36	4,34	-7,9	-2,55	3,27	6,31	4,22	-7,9	-2,55	3,27	6,31	4,22	4,29	3,17			
Hercynit	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-12,3	-5,72	2,46	3,84	-	-11,6	-5,29	4,08	4,9	-	-11,6	-5,29	4,08	4,9	-4,26	-5,5			
Hydrocerussit	(Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0,04	2,07	4,52	6,19	6,85	0,53	1,81	4,49	6,74	7,29	0,53	1,81	4,49	6,74	7,29	4,61	4,49			
Lepidokrokit	FeOOH	-3,56	0,5	5,39	8,75	10,1	-2,59	-0,02	5,33	9,83	10,9	-2,59	-0,02	5,33	9,83	10,9	5,57	5,34			
Maghemit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28	5,35	12,8	17,1	18,5	1,91	5,61	12,4	18,7	19,5	1,91	5,61	12,4	18,7	19,5	13,1	12,1			
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-4,31	-3,38	-1,11	0,30	-	-4,06	-3,29	-0,51	0,89	-	-4,06	-3,29	-0,51	0,89	-2,84	-3,23			
Olivit	CdCO <sub>3</sub>	-5,67	-4,74	-2,57	0,1	0,65	-5,69	-4,6	-2,27	0,56	1,01	-5,69	-4,6	-2,27	0,56	1,01	-2,23	-2,41			
Pb(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-1,24	-	-	-	-0,31	-1,5	-	-	-	-0,31	-1,5	-	-			
PbCrO <sub>4</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	-	-4,33	-3,43	-0,93	0,40	-	-3,86	-3,18	-0,20	1,29	-	-3,86	-3,18	-0,20	1,29	-2,67	-3,08			
Rhodochrosit	MnCO <sub>3</sub>	-	-4,06	-3,18	-0,9	0,28	-	-3,82	-3,11	-0,34	0,76	-	-3,82	-3,11	-0,34	0,76	-2,67	-3,05			
Smithsonit	ZnCO <sub>3</sub>	-6,21	-4,74	-3,9	-1,71	-0,38	-6,52	-4,63	-3,59	-1,26	0,09	-6,52	-4,63	-3,59	-1,26	0,09	-3,59	-3,64			
Zincit	ZnO	-	-3,8	-2,92	-0,64	0,54	-	-3,56	-2,85	-0,08	1,02	-	-3,56	-2,85	-0,08	1,02	-2,41	-2,79			
ZnCO <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O	ZnCO <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O	-6,07	-4,6	-3,75	-1,56	-0,24	-6,37	-4,49	-3,45	-1,11	0,24	-6,37	-4,49	-3,45	-1,11	0,24	-3,45	-3,49			
ZnO (active)	ZnO (active)																				

Příloha č. 6 – Změny redoxního potenciálu v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Mokrsko.

pH	Redoxní potenciál Eh [mV]					
	Půda + nZVI	Půda + nZVI	Kontrolní půda	Kontrolní půda	Půda + nZVI, aktivace	Půda + nZVI, aktivace
	48h	192h	48h	192h	48h	192h
4	506 ± 2,31	495 ± 4,06	566 ± 12,0	590 ± 10,5		
5	541 ± 5,32	502 ± 7,00	555 ± 6,28	555 ± 3,86		
6	481 ± 10,3	594 ± 37,6	511 ± 4,99	489 ± 4,99		
7	527 ± 13,6	529 ± 30,1	507 ± 8,60	531 ± 41,8		
8	434 ± 9,33	462 ± 11,4	520 ± 10,29	470 ± 13,9		
<b>přirozené</b>	527 ± 5,48	469 ± 4,27	565 ± 3,02	572 ± 23,8	527 ± 18,8	454 ± 9,87

Příloha č. 7 – Změny v konduktivitě v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Mokrsko.

pH	Konduktivita $\kappa$ [ $\mu$ S/cm]					
	Půda + nZVI	Půda + nZVI	Kontrolní půda	Kontrolní půda	Půda + nZVI, aktivace	Půda + nZVI, aktivace
	48h	192h	48h	192h	48h	192h
4	706 ± 43,2	870 ± 39,2	552 ± 42,0	745 ± 9,27		
5	269 ± 14,5	371 ± 24,8	258 ± 37,8	301 ± 30,5		
6	74,1 ± 6,08	92,2 ± 5,28	191 ± 171	88,5 ± 10,6		
7	139 ± 17,1	204 ± 48,7	195 ± 27,9	188 ± 30,7		
8	273 ± 8,73	394 ± 17,6	280 ± 8,06	418 ± 21,6		
<b>přirozené</b>	80,7 ± 14,7	80,9 ± 16,7	82,3 ± 8,41	96,8 ± 34,1	76,7 ± 36,0	104 ± 65,7

Příloha č. 8 – Změny v koncentraci rozpuštěného organického uhlíku v závislosti na pH a čase (průměr ± směrodatná odchylka), Mokrsko.

pH	Rozpuštěný organický uhlík DOC [mg/kg]					
	Půda + nZVI	Půda + nZVI	Kontrolní půda	Kontrolní půda	Půda + nZVI, aktivace	Půda + nZVI, aktivace
	48h	192h	48h	192h	48h	192h
4	152 ± 14,3	95,3 ± 17,5	184 ± 9,88	99,0 ± 2,45		
5	136 ± 14,0	82,0 ± 10,4	170 ± 10,1	85,7 ± 3,77		
6	163 ± 13,6	142 ± 19,2	191 ± 17,0	138 ± 1,70		
7	240 ± 11,2	248 ± 34,0	360 ± 10,5	245 ± 10,3		
8	392 ± 21,7	335 ± 13,1	469 ± 17,4	411 ± 21,8		
<b>přirozené</b>	173 ± 6,60	127 ± 28,7	196 ± 9,81	149 ± 19,1	128 ± 2,87	108 ± 3,86

Příloha č. 9 – Hodnoty koncentrací z analýzy výluhů všech měřených prvků v závislosti na pH a čase (SD = směrodatná odchylka), Mokrsko.

pH	Půda + nZVI, 48h														Půda + nZVI, 192h													
	4		5		6		7		8		přirozené 6,30		4		5		6		7		8		přirozené 6,24					
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD				
Al	11,8	0,41	1,95	0,10	0,27	0,06	18,3	10,6	18,9	3,25	0,25	0,01	18,9	0,86	3,24	0,11	0,22	0,09	12,4	6,43	291	192	103	10,5				
As	0,12	0,02	0,10	0,01	0,19	0,02	1,61	0,40	4,10	0,14	0,14	0,02	0,07	0,00	0,06	0,00	0,09	0,03	10,1	0,34	14,8	0,42	5,62	0,51				
Ba	15,4	1,11	3,06	0,16	0,57	0,00	0,58	0,23	0,55	0,06	0,65	0,10	20,8	1,37	4,64	0,37	0,74	0,06	6,81	0,40	9,06	0,05	3,78	0,26				
Ca	150	35,6	143	13,9	97,4	1,44	30,2	6,19	29,9	3,12	151	67,7	50,0	32,6	79,0	26,9	293	137	795	263	466	426	151	10,7				
Cr																												
Cu	0,31	0,02	0,13	0,00	0,18	0,01	0,37	0,03	0,53	0,02	0,18	0,01	0,38	0,02	0,12	0,01	0,14	0,00	0,91	0,04	1,09	0,00	0,44	0,04				
Co	0,86	0,02	0,12	0,02									1,83	0,09	0,36	0,04	0,01	0,01	0,17	0,01	0,29	0,01	0,10	0,01				
Fe	22,9	2,75	0,75	0,20	0,25	0,06	28,2	15,06	28,3	2,48	0,26	0,05	87,5	9,66	0,98	0,34	0,18	0,08	15,5	10,2	368	239	233	26,1				
K	65,9	4,43	37,7	7,59	22,6	4,85	34,7	27,1	22,0	4,63	26,9	9,20	123	38,1	78,1	20,4	31,2	6,26	60,2	1,38	80,2	5,95	53,1	13,1				
Mg	77,4	0,52	36,9	0,66	10,3	0,19	8,92	4,21	7,27	1,27	11,8	1,66	108	1,09	52,9	1,55	15,2	0,83	100	5,79	128	2,77	54,5	3,39				
Mn	86,2	1,03	23,3	1,47	3,51	0,04	1,19	0,63	1,28	0,14	4,11	0,55	3,08	3,11	45,8	2,81	4,73	0,54	16,7	0,66	23,6	0,36	9,68	0,94				
Mo	0,06	0,00					0,08	0,00	0,15	0,00									0,07	0,00	0,09	0,00						
Na	7,28	0,22	5,47	0,04	4,93	1,28	102	6,64	18,6	5,49	4,67	0,67	11,8	0,47	8,47	0,17	5,81	0,18	88,9	54,2	593	399	6,88	0,50				
Ni	0,23	0,00	0,06	0,00			0,07	0,01	0,06	0,00			0,41	0,00	0,13	0,00	0,05	0,00	0,22	0,01	0,25	0,01	0,14	0,00				
Pb	0,09	0,01	0,06	0,01			0,10	0,05	0,07	0,00			0,06	0,00	0,06	0,00			0,85	0,04	1,09	0,02	0,49	0,06				
S	3,52	0,18	4,14	0,50	4,65	0,30	6,95	0,17	9,27	0,31	4,63	0,32	5,24	1,13	4,99	0,06	5,26	0,159	9,81	0,59	10,9	0,21	6,37	0,13				
Sb	0,07	0,00	0,09	0,00	0,06	0,00	0,09	0,03	0,10	0,00	0,12	0,00	0,07	0,00	0,06	0,00			0,22	0,05	0,24	0,04	0,14	0,02				
Se	0,12	0,02	0,11	0,01	0,16	0,00	0,12	0,01	0,08	0,01	0,09	0,031	0,18	0,06	0,13	0,04	0,06	0,03	0,08	0,01	0,12	0,03	0,07	0,01				
Si	91,4	1,42	62,5	0,22	46,5	0,55	58,9	13,2	43,9	3,84	46,9	1,47	54,5	12,1	125	1,15	88,9	2,37	88,4	15,8	289	131	227	11,4				
Sr	7,48	0,23	2,76	0,10	0,61	0,01	0,18	0,03	0,19	0,03	0,70	0,10	9,37	0,20	3,71	0,14	0,83	0,05	0,89	0,04	1,22	0,03	0,97	0,07				
Ti							1,36	0,73	1,40	0,10									11,9	0,59	15,4	0,49	6,42	0,49				
V							0,08	0,04	0,10	0,01										0,95	0,05	1,23	0,02	0,46	0,05			
Zn	2,70	0,21	0,62	0,21	0,17	0,08	0,99	0,89	0,18	0,06	0,15	0,06	3,67	0,15	0,71	0,09	0,14	0,08	2,05	0,26	2,29	0,14	1,33	0,48				

pH	Kontrolní půda, 48h												Kontrolní půda, 192h												Půda + nZVI (aktivační), 48h		Půda + nZVI (aktivační), 192h		
	4		5		6		7		8		přirozené 6,07		4		5		6		7		8		přirozené 6,00		přirozené 6,55		přirozené 6,52		
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	
	koncentrace [mg/kg]																												
Al	10,6	0,76	2,82	0,67	0,40	0,24	20,9	15,1	50,2	11,2	0,72	0,05	17,9	0,25	6,81	0,10	232	76,7	221	77,8	352	43,6	96,7	10,1	0,11	0,01	0,04	0,02	
As	1,92	0,11	1,24	0,30	1,09	0,41	4,71	0,50	9,09	0,77	1,24	0,04	0,98	0,09	0,97	0,02	8,96	1,17	10,2	1,57	17,5	1,21	6,37	0,59	0,14	0,02	0,07	0,00	
Ba	11,5	1,35	3,45	0,87	1,44	1,30	0,78	0,45	1,49	0,33	0,60	0,03	17,3	0,23	3,89	0,60	5,93	0,88	5,28	0,98	7,79	1,42	3,71	0,41	0,55	0,24	0,74	0,49	
Ca	77,9	46,3	519	349	91,8	10,6	42,7	14,6	48,0	5,03	96,6	4,42	1080	16,1	443	36,6	180	2,32	107	20,7	154	21,9	156	5,89	340	388	93,4	35,1	
Cr	0,13	0,00	0,12	0,01	0,14	0,01	0,23	0,02	0,32	0,02	0,14	0,00	0,12	0,01	0,13	0,01	0,33	0,03	0,36	0,04	0,48	0,05	0,25	0,01	0,17	0,01	0,13	0,01	
Co	0,23	0,01							0,06	0,01			0,80	0,04	0,07	0,01	0,19	0,02	0,18	0,04	0,27	0,05	0,09	0,02					
Fe	0,58	0,03	0,43	0,14	0,33	0,08	31,8	20,8	69,0	16,4	0,33	0,03	0,67	0,12	4,34	1,11	288	49,3	269	61,1	369	48,1	159	20,9	0,22	0,06	0,12	0,05	
K	66,9	16,4	45,7	12,7	17,6	0,64	36,1	21,9	26,5	4,41	18,7	2,63	86,7	13,1	59,3	13,8	57,5	0,92	56,5	8,74	70,5	7,57	39,5	5,92	44,1	29,3	50,8	36,4	
Mg	76,8	2,61	38,6	4,42	18,9	14,4	10,5	6,44	18,9	4,27	9,88	0,40	102	1,73	45,7	3,21	85,6	13,6	75,3	15,3	103	15,2	49,1	5,47	9,74	3,30	13,9	8,46	
Mn	46,7	2,02	14,3	2,27	3,71	2,94	1,89	1,31	4,56	1,06	2,02	0,07	95,4	2,14	22,3	2,39	15,6	2,58	13,9	2,86	21,1	3,73	9,14	1,53	4,85	1,73	4,57	3,84	
Mo			0,08	0,00																					0,09	0,02	0,06	0,00	
Na	9,13	0,65	6,53	0,25	31,5	28,9	422	212	347	31,4	4,09	0,12	12,1	0,75	8,48	0,46	19,5	1,89	229	149	943	49,2	5,91	0,35	4,75	0,99	6,23	1,01	
Ni	0,10	0,01	0,05	0,00					0,07	0,02	0,08	0,00	0,20	0,01	0,08	0,00	0,18	0,03	0,17	0,02	0,20	0,02	0,11	0,01					
Pb									0,13	0,00	0,13	0,04					0,06	0,00	0,07	0,44	0,08	0,64	0,12	0,38	0,08				
S	5,63	0,22	4,86	0,37	5,08	0,17	8,41	0,23	9,12	0,14	4,79	0,19	5,55	0,23	5,87	0,08	8,39	0,19	9,22	0,39	11,0	0,50	7,36	0,15	3,79	0,31	3,96	0,08	
Sb	0,08	0,00	0,06	0,00	0,09	0,01	0,10	0,03	0,14	0,05	0,06	0,00	0,06	0,00	0,07	0,00	0,19	0,01	0,10	0,04	0,08	0,01	0,16	0,02	0,07	0,01	0,07	0,00	
Se	0,11	0,04	0,11	0,01	0,05	0,00	0,12	0,00	0,11	0,02	0,10	0,02	0,18	0,04	0,14	0,07	0,10	0,02	0,01	0,06	0,10	0,01	0,06	0,00					
Si	98,4	0,84	68,2	4,63	45,6	2,40	61,3	18,5	83,6	14,4	44,9	1,45	230	10,9	152	2,22	316	31,8	281	36,6	329	23,5	198	15,7	38,7	0,55	66,7	4,17	
Sr	6,35	0,37	2,72	0,40	1,34	1,17	0,27	0,10	0,31	0,04	0,58	0,03	8,02	0,09	3,05	0,27	1,16	0,03	0,73	0,14	1,09	0,18	0,99	0,06	0,55	0,22	0,79	0,53	
Ti									1,61	0,99	3,29	0,71					9,63	1,55	9,88	1,65	12,9	0,67	5,69	0,44					
V									0,12	0,05	0,24	0,05					0,76	0,12	0,74	0,15	1,05	0,16	0,43	0,06					
Zn	0,97	0,11	0,36	0,14	0,14	0,05	0,23	0,11	0,39	0,13	0,12	0,04	1,51	0,10	0,33	0,05	1,78	0,78	1,51	0,85	1,06	0,14	0,59	0,10	0,14	0,04	0,08	0,03	

Příloha č. 10 – SI vybraných fází modelovaných programem PHREEQC (verze 3.0) v závislosti na pH a čase, Mokrsko („nepočítáno“).

Fáze	pH	Půda + nZVI, 48h								Půda + nZVI, 192h											
		Saturační index								přirozené											
		4	5	6	7	8	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8
<b>Kompozice</b>																					
Ba <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		-1,63	1,41	5,12	9,67	12,5	5,42	-1,96	1,25	3,94	14,3	17,4	10,7								
Boehmit		-2,18	0,37	1,37	2,09	1,98	1,36	-1,54	0,67	1,21	1,79	2,99	3,96								
Cerussit		-	-5,14	-2,91	-1,15	-0,93	-2,94	-	-5,11	-2,96	-0,27	0,28	-1,57								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-	-	-	-1,61	-0,76	-	-	-	-	-1,17	-3,48	1,32								
Cupricferrit		-0,63	4,14	8,43	15,7	17,9	8,93	1,38	4,42	7,47	15,9	20,5	14,9								
Cuprousferrit		2,28	4,03	7,32	10,1	12,3	6,79	3,49	4,79	4,83	10,4	13,1	10,9								
Ferrihydrit		-1,01	0,40	1,21	4,06	4,72	1,33	-0,19	0,51	0,93	3,89	5,89	4,22								
FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		-6,27	-3,37	-3,34	-0,94	-1,63	-3,52	-7,18	-4,11	-4,06	-1,01	-0,58	1,01								
Goethit		1,70	3,10	3,90	6,76	7,42	4,03	2,52	3,21	3,63	6,59	8,60	6,92								
Hercynit		-7,36	-2,48	0,11	2,79	3,89	-0,68	-5,24	-1,12	-2,29	1,87	6,46	8,46								
Lepidokrokit		0,82	2,22	3,02	5,88	6,54	3,15	1,64	2,33	2,75	5,71	7,72	6,04								
K-Jarosit		-6,27	-4,69	-5,78	0,78	0,12	-5,69	-3,64	-4,15	-6,27	0,10	3,63	3,72								
Maghemit		-2,01	0,81	2,39	8,11	9,43	2,66	-0,37	1,02	1,86	7,77	11,8	8,44								
Magnetit		3,71	6,31	8,49	15,4	18,1	7,98	6,18	7,23	5,88	14,8	20,9	17,7								
Magnesioferrit		-8,56	-3,82	-0,21	7,10	10,1	0,34	-6,47	-3,34	-0,89	7,96	13,9	6,65								
Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		-20,9	-12,2	-7,87	-3,96	-7,05	-6,71	-22,9	-14,4	-8,94	-0,38	-5,80	-0,51								
ZnCO <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O		-	-3,28	-1,12	0,75	0,60	-1,39	-	-2,92	-1,61	0,92	1,75	-0,31								

Fáze	pH	Kontrolní půda, 48h								Kontrolní půda, 192h								Půda + nZVI (aktivace), 48h		Půda + nZVI (aktivace), 192h													
		4	5	6	7	8	8	7	6	5	4	4	5	6	7	8	8	7	6	5	4	přirozené	přirozené										
		Saturační index								6,07								6,00								6,55		6,52					
<b>Ba<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	Kompozice	1,53	3,35	7,82	11,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35	0,32	3,37	11,2	13,9	17,3	17,3	9,82	9,82	6,14	6,14	5,56	5,56	
<b>Boehmit</b>	AlOOH	-1,51	0,27	1,54	2,27	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	-1,99	0,72	4,28	3,81	3,11	3,11	3,82	3,82	0,95	0,95	0,53	0,53	
<b>Cerrusit</b>	PbCO <sub>3</sub>	-	-5,57	-	-1,28	-0,69	-0,69	-0,69	-0,69	-0,69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-5,39	-1,45	-0,43	0,05	-1,98	-1,98	-2,16	-2,16	-2,64	-2,64	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-10,5	-	-1,18	-0,83	-9,06	-9,06	-9,06	-9,06	-9,06	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59	-12,2	-6,16	1,02	-0,69	-4,43	0,09	0,09	-	-	-	-	-	-
<b>Cupricferrit</b>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0,55	3,23	8,63	15,8	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	8,11	8,11	8,11	8,11	8,11	8,11	8,11	8,11	8,11	8,11	-1,56	5,39	14,6	17,5	20,1	13,4	13,4	9,65	9,65	8,89	8,89		
<b>Cuprousferit</b>	CuFeO <sub>2</sub>	1,15	3,32	6,82	10,4	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	0,19	4,41	10,4	10,9	12,5	8,36	8,36	7,09	7,09	7,89	7,89		
<b>Ferrihydrit</b>	Fe(OH) <sub>3</sub>	-1,02	0,06	1,35	4,18	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	-1,26	1,11	4,22	5,03	5,89	3,82	3,82	1,51	1,51	1,21	1,21		
<b>FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-4,59	-2,52	-2,70	-0,63	-1,14	-1,14	-1,14	-1,14	-1,14	-2,36	-2,36	-2,36	-2,36	-2,36	-2,36	-2,36	-2,36	-2,36	-2,36	-5,94	-1,68	1,27	0,58	-0,49	0,96	0,96	-6,95	-6,95	-7,64	-7,64		
<b>Goethit</b>	α-FeO(OH)	1,69	2,76	4,05	6,88	7,77	7,77	7,77	7,77	7,77	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91	1,44	3,81	6,92	7,73	8,59	6,52	6,52	4,21	4,21	3,91	3,91		
<b>Hercynit</b>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-7,27	-3,15	0,05	3,52	3,71	3,71	3,71	3,71	3,71	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45	-8,68	-1,26	8,86	7,12	6,56	6,28	6,28	-1,56	-1,56	-1,43	-1,43		
<b>Lepidokrokit</b>	FeOOH	0,81	1,88	3,17	5,99	6,89	6,89	6,89	6,89	6,89	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	0,56	2,92	6,04	6,85	7,71	5,64	5,64	3,33	3,33	3,03	3,03		
<b>K-Jarosit</b>	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-6,54	-5,25	-5,56	1,03	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	-5,49	-5,49	-5,49	-5,49	-5,49	-5,49	-5,49	-5,49	-5,49	-5,49	-6,52	-1,98	4,19	4,03	3,69	3,17	3,17	-5,91	-5,91	-6,50	-6,50		
<b>Maghemit</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-2,03	0,13	2,69	8,35	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	-2,52	2,20	8,43	10,1	11,8	7,63	7,63	3,01	3,01	2,42	2,42		
<b>Magnetit</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,44	5,15	8,39	16,1	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19	7,19	1,51	8,22	17,4	18,3	20,8	14,9	14,9	8,26	8,26	8,65	8,65		
<b>Magnesioferrit</b>	Fe <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>	-8,13	-4,68	0,39	7,56	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	-0,47	-0,47	-0,47	-0,47	-0,47	-0,47	-0,47	-0,47	-0,47	-0,47	-8,96	-2,48	6,63	9,96	13,8	5,31	5,31	1,12	1,12	0,63	0,63		
<b>Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-17,9	-11,7	-	-3,81	-6,26	-6,26	-6,26	-6,26	-6,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-19,8	-11,5	-0,86	-1,86	-6,85	-1,50	-1,50	-13,5	-13,5	-15,9	-15,9		
<b>ZnCO<sub>3</sub>·1H<sub>2</sub>O</b>	ZnCO <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O	-	-3,47	-1,18	0,14	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81	-	-3,52	-0,15	0,98	1,41	-0,95	-0,95	-3,67	-3,67	-3,91	-3,91		

## Stabilisation of contaminants in soil using nano zero-valent iron: pH-dependent approach

Simona Rákosová\*, Martina Vítková, Eva Machalická, Hana Šillerová  
 Czech University of Life Sciences Prague, Department of Environmental Geosciences  
 Kamýcká 129, 165 21, Prague 6, Czech Republic  
 \*contact: sim.rak@seznam.cz

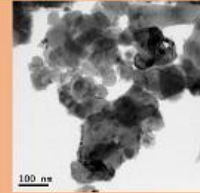


### OBJECTIVES

Assessment of the stabilisation of metals in contaminated soil using nano zero-valent iron (nZVI) as a function of pH and time.

### INTRODUCTION

Application of nano-sorbent materials for remediation and immobilisation of trace metals/metalloids from the environment is a new and fast developing method [1]. This study is focused on the use of nZVI as a sorbent of potential contaminants from soils. High reactivity and large surface area of Fe nanoparticles increase the efficiency of the contaminant stabilisation [2]. However, the sorption characteristics may be affected by changes in pH [3].



Transmission electron microscopy image of nZVI

### HYPOTHESIS

The leaching behaviour of metals in soils depends on the speciation of contaminants and generally increases with decreasing pH and increasing time. After the application of nZVI, the decrease in contaminant concentrations in solution occurs.



### METHODS

Model solution of Cr(VI) (initial concentration 120 mg/l) was prepared using  $K_2Cr_2O_7$  and the interaction of nZVI with Cr was tested as a function of pH (0.01 M  $NaNO_3$  background electrolyte was used during the sorption).

pH-stat leaching experiments (GEN/TS 14997) were conducted using contaminated soil in the range of pH 4.0 – 8.0 at two different time intervals (48 h and 192 h). Firstly, nZVI was incubated in the soil for 1 month at 60–70% moisture content. After this period, the influence of incubated nZVI on the stabilisation of metals in soil was investigated. Control soil sample without the addition of nZVI was tested for comparison.

### RESULTS (1)

Fig. 1: Concentration of Cr(III) and Cr(VI) after sorption



The efficiency of Cr adsorption onto nZVI increases with decreasing pH. The figure also shows the influence of nZVI on the presence of different forms of Cr (III, VI).

### CONCLUSIONS

This study provides information about the leaching behaviour of contaminated soils under different pH conditions and about the influence of pH on the sorption characteristics of nZVI. The adsorption of Cr increased with decreasing pH, while the highest release of Pb and Zn from soil was observed under acidic conditions. The application of nZVI is a promising remediation method requiring detailed research of its behaviour under various environmental conditions.

### References:

- [1] Komárek M., Vaněk A., Eitler V., 2013. *Environmental Pollution* 172: 9-22.
- [2] Mueller N.C., Nowack B., 2010. *Elements* 6: 395-400.
- [3] Cappuyons V., Swennen R., 2008. *Journal of Hazardous Materials* 158: 185-195.

Table 1: pH and bulk chemical composition of the soil

	pH <sub>soil</sub> 5.95	pH <sub>soil</sub> 5.14	
Element	mg/kg	Element mg/kg	
Fe	36584 ± 1120	Pb	4234 ± 429
Mn	4785 ± 581	Zn	4107 ± 179
Al	17851 ± 2260	Cd	42.1 ± 2.14
Ca	1778 ± 104	Cu	71.9 ± 3.13
Mg	3114 ± 159	Cr	29.4 ± 2.92
Na	115 ± 11.7	As	332 ± 20.1

### RESULTS (2)

Fig. 2: Basic physico-chemical parameters as a function of pH

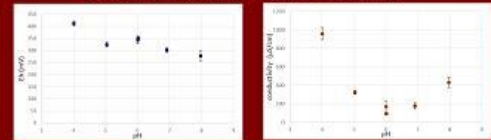
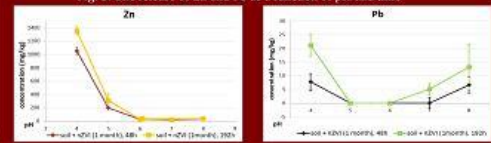


Fig. 3: The release of Zn and Pb as a function of pH and time



The leaching trend of Pb shows a typical U-shaped curve for pH-dependent release of metallic cations with increased concentrations at low and high pH.

### Acknowledgements:

This work was funded by a student project IGA 20144222.

Příloha č. 12 - Abstrakt z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII (Praha).

**VLIV pH NA SORPČNÍ CHARAKTERISTIKY NANOŽELEZA PŘI STABILIZACI  
VYBRANÝCH RIZIKOVÝCH PRVKŮ**

**EFFECT OF pH ON SORPTION CHARACTERISTICS OF NANOIRON DURING  
STABILISATION OF SELECTED RISK ELEMENTS**

**Machalická Eva, Rákosová Simona, Vítková Martina, Šillerová Hana, Michálková Zuzana**

Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd,  
Kamýcká 129, 165 21, Praha 6 – Suchbátka, Česká republika, e-mail: [machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz)

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences, Department of  
Environmental Geosciences, Kamýcka 129, 165 21, Prague 6, Czech Republic, e-mail:  
[machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz)

**Abstrakt:**

Studie je zaměřena na výzkum elementárního nanoželeza (nZVI) jako potenciálního sorbentu rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Během řešení byl zejména studován vliv pH na účinnost sorpce redox-senzitivních prvků a vybraných kovů. Řešení bylo rozděleno na (i) studium sorpčních charakteristik nZVI v modelových roztocích Cr a (ii) testování nZVI v kontaminovaných půdách pomocí pH-statického systému.

**Abstract:**

The study is focused on the investigation of nano zero-valent iron (nZVI) as a potential sorbent of risk elements in contaminated soils. During our research mainly the influence of pH on the sorption efficiency of the redox-sensitive elements and selected metals, has been studied. The research was divided in (i) the investigation of sorption characteristics of nZVI in model solutions of Cr and (ii) testing of nZVI in contaminated soils using the pH-static system.

**Klíčová slova:**

nanoželezo, chrom, rizikové prvky, pH, sorpce

**Keywords:**

nano zero-valent iron, chromium, risk elements, pH, sorption

**Úvod**

Aplikace nano-sorbentů je nově se rozvíjející metodou pro odstraňování rizikových prvků z prostředí, respektive jejich imobilizaci. Oproti tradičnímu způsobu nakládání s kontaminovaným materiálem (odebrání a následné čištění či uložení na zabezpečené místo) je využití nanočástic velmi efektivní a šetrné k životnímu prostředí. Tato studie je zaměřena na využití nanoželeza (nZVI) jako sorbentu rizikových prvků v (půdním) prostředí s ohledem na změny pH a jejich vliv na stabilizaci kovů/metaloidů. Reakce u nanosorbentu probíhá výrazně rychleji, než u částic v mili a mikro velikosti (Mueller et Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005). Výhodou aplikace nZVI je především vysoká reaktivita a velký měrný povrch nanočástic, které rychle oxidují při reakci s kyslíkem či vodou a účinně zachytávají redox-senzitivní prvky jako je např. Cr (Li et al., 2006; Zhang, 2003). Chrom se v životním prostředí nachází ve dvou mocenstvích, jako Cr(III) a Cr(VI). Rizikovou formou je zejména forma šestimocná. Chrom patří mezi antropogenní znečišťující látky, které pochází z metalurgického a chemického průmyslu (výroba korozivzdorné oceli, nátěrových barev, pokovování atd.) (Barnhart, 1997). Šestimocný chrom je v přírodě velmi mobilní, silně toxický pro živé organismy a pro člověka karcinogenní (Nickens et al., 2010).

Cílem studie bylo (i) zjistit sorpční vlastnosti nZVI pro Cr v závislosti na pH a dalších faktorech a posoudit účinnost sorpce pro jednotlivé formy Cr(III, VI), (ii) zjistit vyluhovatelnost rizikových prvků (As, Cr, Pb, Zn) z kontaminované půdy v závislosti na pH a na čase a (iii) posoudit účinnost chemické stabilizace kontaminovaných půd pomocí nZVI.



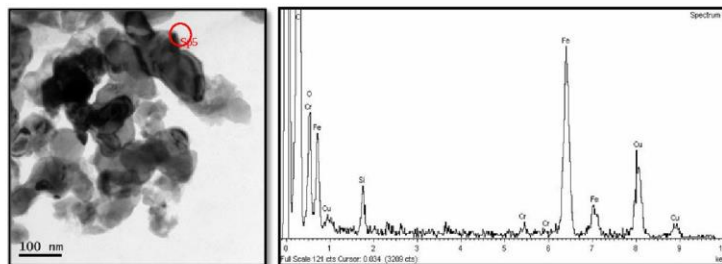
### Metodika

Experimenty byly prováděny v laboratorních podmínkách. V první fázi byla studována interakce nZVI s Cr v modelovém roztoku Cr(VI) s počáteční koncentrací 120 mg/l, který byl připraven rozpuštěním  $K_2Cr_2O_7$  ve vodě. Experiment probíhal v závislosti na pH a iontové síle roztoku (pozadový elektrolyt  $NaNO_3$  o koncentraci 0.1 M, 0.01 M a 0.001 M). Pro stanovení jednotlivých forem Cr(III) a Cr(VI) byly vzorky separovány na ionexu AG1-X8. Tuhé podíly nanoželeza zbylé po dekantaci byly usušeny v dusíkové atmosféře (pro zamezení přístupu kyslíku) a dále podrobeny mineralogické analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM; JEOL JEM-3010, JEOL, Japonsko) s energiově disperzním spektrometrem (EDS) či s využitím elektronové difrakce se selekční clonou (SAED). Ve druhé fázi byla testována půda z lokality Příbram-Litavka silně kontaminovaná kovy následkem metalurgické činnosti (Pb 4200 mg/kg, Zn 4100 mg/kg, As 330 mg/kg, Cr 30 mg/kg). Pro účely této studie byla půda (<2 mm) nejprve smíchána s odpovídajícím množstvím nZVI (1 hm.%), respektive v kontrolní variantě ponechána bez přidavku stabilizačního činidla, a udržována 30 dní při vlhkosti 60–70% pro zajištění ekvilibrace podmínek. Poté byla půda usušena a použita pro loužící experimenty v závislosti na pH a čase (CEN/TS 14997, pH-statický loužící test), a to v rozmezí hodnot pH 4–8 v časech 48 h a 192 h. Koncentrace sledovaných prvků v roztoku/ve výluhu byly stanoveny pomocí optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

### Výsledky a Diskuze

Účinnost sorpce Cr na částice nZVI rostla s klesajícím pH, což odpovídá charakteristickému trendu aniontových forem kovů/metaloidů (Wu et al., 2009). Studium tuhých podílů nanoželeza pomocí TEM/EDS a TEM/SAED umožnilo kromě vizualizace nanočástic také stanovení jejich chemického složení a sledování transformace nZVI během sorpčních experimentů (Obr. 1). Přestože detekovatelné koncentrace Cr byly nízké, analýza prokázala přítomnost Cr v drobných částicích a pravděpodobnou transformaci Fe na maghemit ( $Fe_2O_3$ ).

Koncentrace Pb a Zn uvolněné ze studované půdy byly nejvyšší při pH 4. Vyluhovatelnost kovů se zpravidla snižovala s rostoucím pH a zvyšovala s časem, zatímco množství uvolněného As s rostoucím pH rostlo. V případě olova docházelo při pH 7–8 opět k nárůstu koncentrací, takže loužící křivka Pb ukazovala typický trend ve tvaru U. Vlivem aplikace nZVI došlo k poklesu koncentrací Pb a As v roztocích při pH 6–8, avšak v kyselém prostředí tento vliv pozorován nebyl. Navzdory předpokladu aplikace nZVI nevedla k nižší vyluhovatelnosti Zn. Vyloužené koncentrace Cr se pohybovaly na hranici meze stanovitelnosti.



Obr. 1: Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu (pH 3) pomocí TEM. Vlevo snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; vpravo energiově disperzní spektrum (EDS) s Fe a sorbovaným Cr.

### Závěr

Tato studie ukazuje první výsledky o interakci nZVI s Cr(VI) a poskytuje informaci o chování rizikových prvků v kontaminované půdě. pH představuje klíčový parametr, ovlivňující sorpční procesy a uvolňování prvků z půdy. Vyluhovatelnost kovů z půdy se zpravidla zvyšovala s klesajícím

pH a rostoucím časem, zatímco koncentrace As se klesajícím pH snižovala. Navzdory předpokladu aplikace nZVI do půdy neprokázala jednoznačný vliv na snížení vyluhovatelnosti kovů a bude nutné provést další detailní výzkum chování nanoželeza v čase a v různých podmínkách prostředí.

#### **Poděkování**

Tento projekt byl financován studentským projektem IGA 20144222.

#### **Literatura**

Barnhart J., 1997: Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26: S-S7.

CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels.

Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 31: 111-122.

Mueller N.C., Nowack B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6: 395-400.

Nickens K.P., Patierno S.R., Ceryak S., 2010: Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico-Biological Interactions* 188: 276-288.

Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409-433.

Wu Y., Zhang J., Tong Y., Xu X., 2009: Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 172: 1640-1645.

Zhang W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation. An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323-332.

Příloha č. 13 - Abstrakt v angličtině z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII (Praha).

**EFFECT OF pH ON SORPTION CHARACTERISTICS OF NANOIRON DURING STABILISATION OF SELECTED RISK ELEMENTS**

**Machalická Eva, Rákosová Simona, Vítková Martina, Šillerová Hana, Michálková Zuzana**

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences, Department of Environmental Geosciences, Kamycka 129, 165 21, Prague 6, Czech Republic, e-mail: [machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz); [vitkovam@fzp.czu.cz](mailto:vitkovam@fzp.czu.cz)

**Abstract**

The study is focused on the investigation of nano zero-valent iron (nZVI) as a potential sorbent of risk elements in contaminated soils. During our research mainly the influence of pH on the sorption efficiency of the redox-sensitive elements and selected metals, has been studied. The research was divided into (i) the investigation of sorption characteristics of nZVI in model solutions of Cr and (ii) testing of nZVI in contaminated soils using the pH-static system.

**Keywords**

nano zero-valent iron, chromium, risk elements, pH, sorption

**Introduction**

The application of nano-sorbents for remediation and immobilisation of trace metals/metalloids in the environment is a fast emerging method. Compared to conventional treatment of contaminated soil (i.e. excavation and dumping or *ex situ* washing) the use of nanoparticles is very efficient and environmentally friendly. This study is focused on the application of nZVI as a sorbent of risk elements in the soil system considering the changes in pH and its influence on metal/metalloid stabilisation. The nano-sorbent reaction is significantly faster than that of particles in milli and micro scale (Mueller et Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005). The advantage of nZVI application is high reactivity and large specific surface area of Fe nanoparticles, which are oxidised rapidly in the presence of oxygen or water, resulting in an efficient capture of redox-sensitive elements such as Cr (Li et al., 2006; Zhang, 2003). Chromium can be found in two different valences in the environment, namely Cr(III) and Cr(VI). The most hazardous form is hexavalent Cr. Chromium represents anthropogenic pollutants that come from metallurgical and chemical industry (production of steel, paints, plating, etc.) (Barnhart, 1997). Hexavalent chromium is highly mobile in natural systems, highly toxic to living organisms and has carcinogenic effects to humans (Nickens et al., 2010).

The aim of this study was (i) to determine the sorption characteristics of nZVI for chromium as a function of pH and other factors and assess the sorption efficiency for Cr (III, VI), (ii) to determine the leachability of risk elements (As, Cr, Pb, Zn) from contaminated soil as a function of pH and time and (iii) to assess the efficiency of the chemical stabilisation of contaminated soils using nZVI.

**Methodology**

All experiments were performed under laboratory conditions. During the first step the nZVI-Cr interaction was investigated in a model solution of Cr(VI) (initial concentration of 120 mg/l), which was prepared by dissolving  $K_2Cr_2O_7$  in water. The experiment was conducted as a function of pH and ionic strength of the solution ( $NaNO_3$  background electrolyte yielding 0.1, 0.01 and 0.001 M, respectively was used during the sorption). Samples were separated using AG1-X8 ionex in order to determine the particular forms of Cr(III) and Cr(VI). After decantation, residual solid fractions of the nanoiron were dried in a nitrogen atmosphere (to prevent from oxygen), and further subjected to mineralogical analysis by transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-3010, JEOL, Japan) with an energy dispersive spectrometer (EDS) or using selected area electron diffraction (SAED).

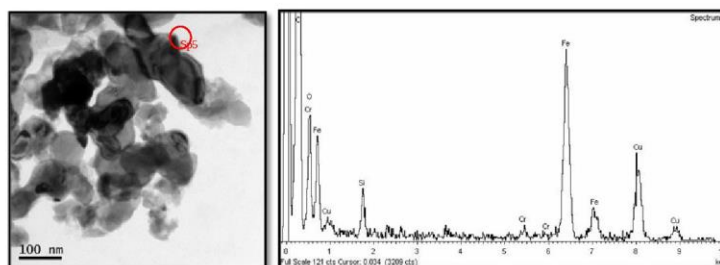
Soil from the area of Píbram-Litavka was tested in the second step; a heavily metal-contaminated soil due to former metallurgical activities (Pb 4200 mg/kg, Zn 4100 mg/kg, As 330 mg/kg, Cr 30 mg/kg). For purposes of this study, the soil (<2 mm) was firstly mixed with a corresponding amount of nZVI (1 wt.%) incubated for 30 days at 60–70% water holding capacity in order to ensure equilibrium

conditions. After this period, the soil was dried and used for leaching experiments as a function of pH and time (CEN/TS 14997, pH-static leaching test), particularly in the range of pH 4–8 at two different time intervals (48 h and 192 h). Control soil sample without the addition of nZVI was tested for comparison. The concentrations of the studied elements in the solution/leachate were determined by optical emission spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-OES; Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

### Results and Discussion

The efficiency of Cr adsorption onto nZVI increased with decreasing pH, which corresponds to the characteristic trend of anionic forms of metals/metalloids (Wu et al., 2009). The investigation of solid residues of nanoiron particles by TEM/EDS and TEM/SAED provided both visualisation of the nanoparticles and determination of their chemical composition as well as studying the nZVI transformations during sorption experiments (Fig. 1). Although detectable concentrations of Cr were low, the analysis showed the presence of Cr in tiny particles and possible transformation of Fe into maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

The highest concentrations of Pb and Zn were released at pH 4 from the soil. The leachability of metals generally decreased with increasing pH and increased with time, while the released amount of As was higher with increasing pH. The leaching trend of Pb showed a typical U-shaped curve for pH-dependent release of metallic cations with increased concentrations at low & high pH. As a result of the application of nZVI, decreased concentrations of Pb and As were observed in leachates at pH 6–8; however, this effect was not observed under acidic conditions. Despite our assumption, the application of nZVI did not result in lower leachability of Zn. Leached concentrations of Cr were around the detection limit.



**Fig. 1:** TEM image of nZVI after sorption experiment (pH 3). Iron nanoparticles and their oxidation products (left); energy dispersive spectrum (EDS) with Fe and adsorbed Cr (right).

### Conclusion


This study shows the first results on the interaction of nZVI with Cr(VI) and provides information about the behaviour of risk elements in contaminated soil. pH is a key parameter affecting the sorption processes and the release of elements from the soil. The leachability of metals generally increased with decreasing pH and increasing time, while concentrations of As decreased with decreasing pH. Despite the assumption, the application of nZVI did not show obvious impact on reducing the leachability of metals. The method requires detailed research of the behaviour of nZVI under various environmental conditions.

### Acknowledgement

This study was funded by a student project IGA 20144222.

## References

- Barnhart J., 1997: Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26: S–S7.
- CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels.
- Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 31: 111–122.
- Mueller N.C., Nowack B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6: 395–400.
- Nickens K.P., Patierno S.R., Ceryak S., 2010: Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico-Biological Interactions* 188: 276–288.
- Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409–433.
- Wu Y., Zhang J., Tong Y., Xu X., 2009: Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – stabilized  $\text{Fe}^0$  nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 172: 1640–1645.
- Zhang W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332.



## Vliv pH na sorpční charakteristiky nanoželeza při stabilizaci vybraných rizikových prvků

Machalická Eva, Rákosová Simona, Vítková Martina, Šillerová Hana, Michálková Zuzana  
 Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd, Kamýcká 129, 165 21, Praha 6 – Suchbát, Česká republika, e-mail: [machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz)

### Úvod

Aplikace nano-sorbentů pro účely imobilizace kontaminantů v prostředí je efektivní metoda, šetrná k ŽP. Tato studie je zaměřena na využití nanoželeza (nZVI) jako stabilizačního činidla rizikových prvků v půdě, respektive v roztoku. Výhodou nZVI je především vysoká reaktivita a velký měrný povrch nanočástic, které účinně zachytávají redox-senzitivní prvky jako je např. Cr, jehož rizikovou formou je zejména Cr(VI) [1;2].

### Cíle studie


(i) Zjistit sorpční vlastnosti nZVI pro Cr v závislosti na pH a iontové síle elektrolytu;  
 (ii) zjistit vyluhovatelnost rizikových prvků (As, Cr, Pb, Zn) z kontaminované půdy v závislosti na pH a na čase;  
 (iii) posoudit účinnost chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí nZVI.

### Metodika

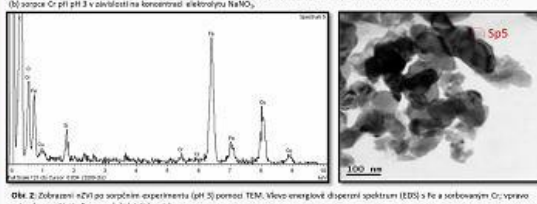
• Modelový roztok Cr(VI) s počáteční koncentrací 120 mg/l byl připraven rozpustěním  $K_2Cr_2O_7$  v elektrolytu  $NaNO_3$ . Interakce nZVI s Cr probíhala při různých hodnotách pH (3; 4,5; 6) a iontové síle elektrolytu (0,1; 0,01; 0,001 mol/l).

• Tuhý podíl nZVI byl usušen v dusíkové atmosféře a podroben mineralogické analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) s energiově disperzním spektrometrem (EDS) či elektronovou difrakcí se selekční clonou (SAED).

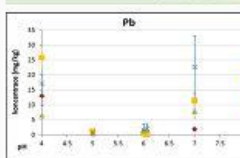
• Kontaminovaná půda z lokality Příbram-Litavka (Pb 4200 mg/kg, Zn 4100 mg/kg, As 330 mg/kg, Cr 30 mg/kg) byla smíchána s nZVI (1 hm.%) a udržována 30 dní při vlhkosti 60–70% pro zajištění ekvilibrační podmínky. Poté byla půda usušena a použita pro pH-statické loužičí experimenty (CEN/TS 14997) [3], a to v rozmezí hodnot pH 4–8 v časech 48 h a 192 h. Koncentrace prvků byly stanoveny pomocí ICP-OES.

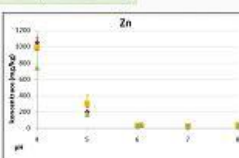


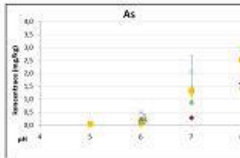
Obr. 1: Sorpce chromu na nZVI (počáteční koncentrace Cr(VI) = 120 mg/l). (a) Sorpce Cr v 0,1 mol/l elektrolytu  $NaNO_3$  v závislosti na pH; (b) sorpce Cr při pH 3 v závislosti na koncentraci elektrolytu  $NaNO_3$ .

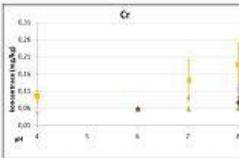


Obr. 2: Zdobření nZVI po sorpčním experimentu (pH 5) pomocí TEM. Vlevo energiově disperzní spektrum (EDS) s Fe a sorbovaným Cr; vpravo snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace.









● půda + nZVI (1 měsíc), 48h    ● půda + nZVI (1 měsíc), 192h  
 ▲ pouze půda (1 měsíc), 48h    ▲ pouze půda (1 měsíc), 192h

Obr.3: Uvolňování Pb, Zn, As a Cr z kontaminované půdy v závislosti na pH a čase.

### Výsledky a diskuze

- Účinnost sorpce Cr na částice nZVI rostla s klesajícím pH (Obr. 1a), což odpovídá trendu aniontových forem kovů/metaloidů [4]. Účinnost sorpce zároveň rostla s vyšší iontovou silou roztoku (Obr. 1b).
- Analýza pomocí TEM/EDS a TEM/SAED umožnila vizualizaci nanočástic s určením jejich chemického složení (Obr. 2) a sledování transformace nZVI na oxidy Fe (maghemit,  $Fe_2O_3$ ).
- Koncentrace Pb a Zn uvolněné ze studované půdy byly nejvyšší při pH 4 (Obr. 3). Loužičí křivka olova vykazovala typický trend ve tvaru „U“ se zvýšenými koncentracemi v kyselé a alkalické oblasti. Naproti tomu množství uvolněného As rostlo s rostoucí hodnotou pH. Nejvyšší koncentrace As a Cr byly zaznamenány při pH 8 (Obr. 3). S rostoucím časem zpravidla docházelo k nárůstu koncentrací Pb, Zn, As a Cr. Vlivem aplikace nZVI došlo k poklesu koncentrací Pb a As v roztocích při pH 6–8 (Obr. 3).

### Závěr

Tato studie ukazuje první výsledky o interakci nZVI s Cr(VI) a poskytuje informaci o chování rizikových prvků v kontaminované půdě. pH představuje klíčový parametr, ovlivňující sorpční procesy a uvolňování prvků z půdy. Stabilizace půdy pomocí nZVI neprokázala jednoznačný vliv na snížení vyluhovatelnosti sledovaných kontaminantů.

**Poděkování** Tento projekt byl financován studentským projektem IGA 20144222.  
 Připraveno pro inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII, 15.–16. 10. 2014, Praha.

### Literatura

[1] Li H. et al., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Chin. Rev. Solid State Phys.* 26, 30, 111–122.  
 [2] Zhang H. et al., 2009: Nanosized iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Hazard. Mater.* 166, 3, 313–332.  
 [3] CEN/TS 14997, Characterisation of acids – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH control. CEN, Brussels, 2006.  
 [4] Wu Y. et al., 2008: Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe<sub>0</sub> – stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 152, 294–304.

Příloha č. 15 - Abstrakt z konference XII Symposium Trace elements in the environment (Puławy, Poland).

**INFLUENCE OF NANO ZERO-VALENT IRON ON LEACHABILITY OF METALS FROM CONTAMINATED SOIL**

**Martina Vítková, Simona Rákosová, Zuzana Michálková, Michael Komárek**

*Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6, Czech Republic (e-mail: [vitikovam@fpz.czu.cz](mailto:vitikovam@fpz.czu.cz))*

**Introduction**

The use of nano-sorbent materials for immobilisation of metals is a fast developing alternative for remediation of contaminated groundwater, soils and sediments (Mueller and Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005; Zhang, 2003). During the application of nano zero-valent iron (nZVI) a very fast oxidation and transformation of the particles can be observed. High reactivity and large surface area of nZVI increase the efficiency of the contaminant stabilisation (Mueller and Nowack, 2010). The release of metals from soil depends on their speciation, which is strongly dependent on pH. Therefore, the sorption characteristics of nZVI and contaminant behaviour may be affected by changes in soil pH (Cappuyns and Swennen, 2008) including rhizospheric conditions (i.e., at the soil-root interface) due to plant root exudation (Bravin et al., 2012).

The aim of this study was (i) to assess the stabilisation of metals in contaminated soil using nZVI through leaching as a function of pH and time and (ii) to assess the soil-nZVI-plant interactions and their impacts on metal behaviour in the rhizobox system.

**Materials and methods**

The soil samples were collected at the riverside of Litavka situated near Píbram (Czech Republic), an area heavily contaminated by former metallurgical processing. The interactions of nZVI particles with soil were studied using (i) batch leaching and (ii) rhizobox experiments. Firstly, nZVI was mixed with the soil and incubated for 1 month at 60–70% moisture content. After this period, the influence of incubated nZVI on the stabilisation of metals in soil was investigated. Control soil sample without the addition of nZVI was tested for comparison. A set of pH-stat leaching experiments (CEN/TS 14997) was conducted in the range of pH 4–8 at two different time intervals (48 h and 192 h). In order to study the interactions with plants and the influence of root exudates on the adsorption/stabilisation properties of nZVI, sunflower (*Helianthus annuus*) was grown in the soil using rhizobox system.

The use of rhizoboxes allows the separation of roots and root hairs from the surrounding soil and monitoring the changes in thin soil layers of few millimetres (Wenzel et al., 2001). Therefore, after the experiment soil slices of 2 mm were prepared, dried (40°C) and subjected to simple extractions (CaCl<sub>2</sub>). Additionally, bulk concentrations of metals in the above-ground parts of a plant were determined after decomposition in aqua regia. All the leachates were analysed for major and trace elements using ICP-OES and total dissolved organic carbon was determined using carbon analyser.

**Results and discussion**

Total contents of the main risk elements were as follows: Pb 4200 mg/kg and Zn 4100 mg/kg. The leaching behaviour related to changes in pH and pH-static experiments provides more relevant information assessing the environmental impact than bulk concentration of elements (Cappuyns and Swennen, 2008). The highest release of Pb and Zn from the studied soil was observed for pH 4. The leachability of metals generally decreased with pH and increased with time. In case of Pb the concentrations increased again at pH 7–8, showing a typical U-shaped leaching trend. The application of nZVI resulted in lower Pb release in the leachates with pH 6–8; however, no stabilisation effect was observed under acidic conditions. Despite our initial assumption, the use of nZVI did not result in decreased leachability of Zn.

The analyses of the rhizobox experiments are now in progress in our laboratory. Dissimilarities in metal leachability in the rhizosphere compared to bulk soil will be addressed considering the influence of root-induced changes in soil pH (Bravin et al., 2012). Also, differences in metal contents in plants grown in nZVI-amended and non-amended soil are expected.

### Conclusions

This study is focused on the use of nZVI as a sorbent of potential contaminants from soils. The first results provide new information about the leaching behaviour of Pb and Zn as a function of pH with/without the application of nZVI in the soil. pH represents a key factor that controls the sorption processes and leachability of risk elements from soil. The release of metals generally increased with decreasing pH and increasing time. The application of nZVI into the soil did not show important effect on the decrease of metal concentrations. Further investigation of the behaviour of nZVI under various environmental conditions is necessary.

### Acknowledgements

This work was funded by a student project IGA 20144222 and Internal Project of the Faculty of Environmental Sciences No. 4290013123166.

### References

- Bravin M.N., Garnier C., Lenoble V., Gérard F., Dudal Y., Hinsinger P., 2012: Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 256–268.
- Cappuyns V., Swennen R., 2008: The application of  $pH_{stat}$  leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158: 185–195.
- CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels.
- Mueller N.C., Nowack B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6: 395–400.
- Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409–433.
- Wenzel W.W., Wieshammer G., Fitz W.J., Puschenreiter M., 2001: Novel rhizobox design to assess rhizosphere characteristics at high spatial resolution. *Plant and Soil* 237: 37–45.
- Zhang W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation. An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332.