

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



DIPLOMOVÁ PRÁCE

MECHANISMY ZÁCHYTU KOVŮ NA OXIDY MANGANU

THE MECHANISMS OF METAL ADSORPTION ONTO MANGANESE
OXIDES

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Autor práce: Bc. Klára Štefancová

2021

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Klára Štefancová

Krajinné inženýrství
Regionální environmentální správa

Název práce

Mechanismy záchytu kovů na oxidy manganu

Název anglicky

The mechanisms of metal adsorption onto manganese oxides

Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce bude popsat a zhodnotit adsorpční schopnosti oxidů manganu vůči různým typům kovů (např. Zn, Cd) včetně jejich stability. Rešeršní část práce bude věnována shrnutí dosavadních poznatků v této problematice. Budou popsány základní charakteristiky vybraných kovů včetně jejich mobility, možnosti remediaci s důrazem na chemickou stabilizaci a vhodná remediální činidla se speciálním důrazem na oxidy Fe a Mn. V experimentální části bude kladen důraz na provedení a zhodnocení rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH pro syntetizované amorfní oxidy manganu. Výsledky budou detailně zpracovány a následně diskutovány s odbornou literaturou. Hlavní přínos práce bude v objasnění adsorpčních vlastností oxidů manganu připravených z různých vstupních surovin vůči vybraným kovům.

Metodika

První část diplomové práce bude zaměřena na komplexní literární rešerši týkající se vybraných kontaminantů, jejich mobility, principu chemické stabilizace, experimentálních metod a využití oxidů železa a manganu k záchytu různých kontaminantů. V experimentální části práce bude provedena série rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH. Získané výsledky budou diskutovány s příslušnou odbornou literaturou. Práce se bude striktně řídit Metodickými pokyny pro zpracování diplomové práce na FŽP.

Doporučený rozsah práce

40

Klíčová slova

oxid manganu, zinek, kadmium, adsorpce, adsorpční hrany

Doporučené zdroje informací

- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein E., 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 399, 99-106.
- Huang, X., Chen, T., Zou, X., Zhu, M., Chen, D., Pan, M., 2017. The Adsorption of Cd(II) on Manganese Oxide Investigated by Batch and Modeling Techniques. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 14(10).
- Islam, M.A., Morton, D.W., Johnson, B.B., Mainali, B., Angove, M.J., 2018. Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. *J. Water Process Engineering* 26, 264-280.
- Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *J. Environ. Manag.* 146, 226–234.
- Michálková, Z., Komárek, M., Vítková, M., Řečinská, M., Ettler, V., 2016b. Stability, transformations and stabilizing potential of an amorphous manganese oxide and its surfacemodified form in contaminated soils. *Appl. Geochem.* 75, 125–136.
- Ouředníček, P., Hudcová, B., Trakal, L., Pohořelý, M., Komárek, M., 2019. Synthesis of modified amorphous manganese oxide using low-cost sugars and biochars: Material characterization and metal(loid) sorption properties. *Sci. Total Environ.*, 670, 1159-1169.

Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 12. 3. 2021

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 12. 3. 2021

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 19. 03. 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Mechanismy záchytu kovů na oxidy manganu vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů, pod vedením Ing. Barbory Hudcové, Ph.D. Jsem si vědoma, že se na moji diplomovou práci plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla. Jsem si vědoma, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR

V Praze dne 30. března 2021

.....

Bc. Klára Štefancová

Poděkování

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

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá studiem sorpce rizikových (toxických) kovů (zinku a kadmia) na vybrané pevné materiály (amorfní oxidy manganu syntetizované pomocí glukózy, sacharózy a melasy). V teoretické části této práce byly poskytnuty informace týkající se kontaminace půd a vod rizikovými (toxickými) kovy a následné možnosti jejich snížení nebo odstranění pomocí remediačních technologií, kam se řadí i metoda chemické stabilizace. V experimentální části této práce byly popsány a zhodnoceny výsledky sorpce zinku a kadmia na amorfní oxidy manganu připravené z glukózy (AMO-G), sacharózy (AMO-S) a melasy (AMO-M) při počátečních koncentracích zinku a kadmia 10^{-4} M, rozdílných hodnotách pH (3-8) a koncentracích elektrolytu, tj. při různých iontových silách (10^{-1} M až 10^{-3} M). Byly získány charakteristické adsorpční hrany, přičemž bylo zjištěno, že sorpce kadmia a zinku probíhala rozdílně, kdy se na amorfní oxidy manganu obecně sorbovalo menší množství zinku než kadmia. Preferenčním mechanismem záchyty byla stanovena chemická adsorpce, avšak byla zjištěna i mírná závislost na iontové síle při nižších hodnotách pH, kdy se ve slabších elektrolytech při daném pH sorbovalo větší množství zinku a kadmia než v elektrolytu silnějším, což bylo přisouzeno vlivu fyzikální adsorpce. Pomocí programu Visual MINTEQ 3.1 byla zhodnocena možná precipitace pevné fáze během experimentu, díky které mohla být sorpce při vyšších hodnotách pH ovlivněna. Na základě měření pomocí rentgenové difrakce byl vyloučen významnější vliv precipitace při pH menším než 7. Jako nejefektivnější a nejstabilnější materiál, a tím pádem i potenciálně vhodné remediační činidlo, se jeví AMO-S, naopak jako nejméně stabilní byl vyhodnocen AMO-G.

Klíčová slova: oxid manganu, zinek, kadmium, adsorpce, adsorpční hrany

Abstract

This diploma's thesis deals with the study of sorption of hazardous (toxic) metals (zinc and cadmium) onto selected solid materials (amorphous manganese oxides synthesized using different sugars; glucose, sucrose and molasses). The theoretical part of this thesis provided information on contaminated soils and water with hazardous (toxic) metals, and the possibility of reduction or removal of these contaminants from the soil and water by means of remediation technologies, including the method of chemical stabilization. In the experimental part of this thesis, the results of the experiment were described, which involved zinc and cadmium sorption onto amorphous manganese oxides synthesized by glucose (AMO-G), sucrose (AMO-S) and molasses (AMO-M) using concentration of zinc and cadmium 10^{-4} M, different pH values (3-8) and concentrations of the background electrolyte (10^{-1} M to 10^{-3} M NaNO_3). Characteristic adsorption edges were obtained, while the sorption capacity of zinc and cadmium was different. In general, less zinc capacity than cadmium capacity was sorbed onto amorphous manganese oxides. Adsorption was the prevailing removal mechanism, although a slight dependence on ionic strength at lower pH values was noticed, when more zinc and cadmium was sorbed in weaker electrolytes at the given pH value compared to a stronger electrolyte, which was attributed to physical adsorption. The potential influence of metal precipitation were predicted by speciation modeling using the Visual MINTEQ 3.1 program, thanks to which the sorption could be affected at higher pH values. Based on X-ray diffraction analyses, a more significant effect of precipitation at $\text{pH} < 7$ was excluded. AMO-S appears to be the most effective and stable material (considered to be highly effective stabilizing amendment), while AMO-G was evaluated as the least stable amendment.

Key words: manganese oxide, zinc, cadmium, adsorption, adsorption edges

Obsah

1	Úvod	10
2	Cíle	12
3	Literární rešerše	13
3.1	Rizikové kovy v životním prostředí	13
3.1.1	Zinek	13
3.1.2	Mobilita zinku v půdě	14
3.1.3	Mobilita zinku ve vodě	15
3.1.4	Kadmium	16
3.1.5	Mobilita kadmia v půdě	16
3.1.6	Mobilita kadmia ve vodě	17
3.1.7	Možnosti remediace	18
3.2	Chemická stabilizace	20
3.2.1	Fyzikálně-chemické imobilizační procesy	22
3.2.2	Vhodná stabilizační činidla pro kovy a metaloidy	25
3.2.3	Vhodná stabilizační činidla a imobilizační procesy pro Zn a Cd ..	30
3.3	Využití oxidů Fe a Mn	32
3.3.1	Materiály na bázi Fe využívané k záchytu kovů	33
3.3.2	Materiály na bázi Mn využívané k záchytu kovů	35
3.4	Experimentální metody	39
3.4.1	Atomová emisní spektroskopie (ICP/OES)	40
3.4.2	Využití rentgenového záření (XRD)	40
3.4.3	Mikroskopické techniky (TEM, SEM, EDX)	41
3.4.4	Využití infračerveného záření (FTIR)	43
4	Experimentální část	44
4.1	Metodika	44
4.1.1	Použité roztoky a chemikálie	44
4.1.2	Syntéza AMO-G, AMO-S, AMO-M	44
4.1.3	Adsorpční experimenty	46

4.2	Výsledky	49
4.2.1	Adsorpční experimenty.....	49
4.2.2	Stabilita materiálů.....	55
4.2.3	Modelování precipitace.....	61
4.2.4	XRD	63
4.3	Diskuse.....	66
5	Závěr.....	73
6	Seznam použitých zdrojů a literatury	74
7	Seznam obrázků a tabulek	87

1 Úvod

Kontaminace půd a vod je spolu s vodní a větrnou erozí, zábořem půd a úbytkem organické hmoty celosvětovým problémem (Tlustoš a kol. 2016). Ke kontaminaci složek životního prostředí může docházet díky celé řadě přírodních, ale hlavně antropogenních procesů, což následně může vést k výskytu nadměrného množství nežádoucích prvků nebo látek (kontaminantů, polutantů) v těchto složkách (např. v půdě či vodě) (Guedron a kol. 2016). Důsledkem kontaminace složek životního prostředí může dojít např. ke kumulaci látek v rámci potravního řetězce, ovlivnění činnosti půdního edafonu, narušení procesu huminifikace organické hmoty, snížení výnosu zemědělských plodin, degradaci půdy, ovlivnění kvality povrchové a podzemní vody a také k přímému ohrožení lidského zdraví (Vácha a Sánka 2009).

Mezi významné kontaminanty patří rizikové (toxické) prvky, které zahrnují kovy a metaloidy, jejichž toxicita je úměrná aktivitě jejich volných iontů v prostředí (Hall a kol. 1999). V ekosystémech se rizikové kovy pohybují v rámci jejich biochemických cyklů, ze kterých v určitý čas vystupují a následně se kumulují např. ve vodě, půdě či živých organismech (Kafka a Punčochářová 2002). Tyto kovy pak mohou reagovat s přírodními sloučeninami díky celé řadě chemických a fyzikálních procesů, což následně mění jejich formu, a tím i jejich mobilitu v daném prostředí. Obecně platí, že kovy mohou v půdě a vodě reagovat s konkrétními látkami, měnit oxidační stavy, zachytávat na povrchu pevné fáze (tj. adsorbovat) nebo mohou podléhat procesu precipitace (tj. srážení). Tím, že jsou různě vázány nebo sorbovány na povrchu konkrétních přírodních látek (např. na půdní minerály), se může zvyšovat nebo naopak snižovat jejich mobilita (Dube a kol. 2000). Mobilita je také obecně dána rozpustností sloučenin rizikových kovů ve vodě, přičemž se zvětšuje, čím je sloučenina rozpustnější, což je úzce spjato s rozpustností těchto sloučenin vlivem okolních podmínek, např. v kyselém prostředí (Kafka a Punčochářová 2002). Změna podmínek může mít rovněž vliv i na desorpci kovů zachycených na povrchu pevné fáze (IRZ ©2020).

Kontaminace půdy a vody kovy je významným problémem, který nastal především díky lidské činnosti. Mezi hlavní zdroje kontaminace patří rafinerie, hutě, průmysl, spalování fosilních paliv, zemědělství, zpracování rud, komunální odpad aj. Ačkoliv ke kontaminaci životního prostředí kovy dochází dlouhodobě, snaha o její řešení je intenzivní v posledních 40 letech, a to díky rozvoji poznání v této problematice, vývojem nových analytických metod a také zvýšením přenosnosti laboratorních přístrojů pro stanovení i nízkých koncentrací rizikových kovů, které však mohou mít negativní dopad na životní prostředí (Kafka a Punčochářová 2002; Guedron a kol. 2016). Vzhledem k široké distribuci kovů (např. zinku a kadmia) v půdě a ve vodě, byly vyvinuty nákladově efektivní metody a způsoby remediace, díky kterým je možné koncentraci kontaminantů a jejich mobilitu v těchto složkách snížit nebo omezit (Evanko a Dzombak 1997; Martin a Ruby 2004).

Mezi takové metody, které jsou ekonomicky efektivní a šetrné k životnímu prostředí, patří např. chemická stabilizace. Jedná se o remediační metodu, v jejímž případě dochází k imobilizaci kovů (či jiných kontaminantů) pomocí procesů adsorpce, precipitace, komplexace a/nebo iontové výměny). Využívají se různá organická nebo anorganická imobilizační činidla, mezi která patří např. zeolity, vápno a fosfáty. Mezi vhodné materiály také patří různé typy (oxo)hydroxidů (např. oxidy a hydroxidy manganu nebo železa), které díky svým vlastnostem umožňují vznik chemických vazeb mezi oxidem a kontaminantem, čímž vzniká pevná vazba bránící následnému uvolnění kovu do prostředí (Lee a kol. 2009; Komárek a kol. 2013).

Díky výskytu celé řady lokalit se zvýšenými koncentracemi kovů v mobilní formě (např. Zn, Cd) je nezbytné sledovat mechanismy jejich záchytu na potenciální vhodná imobilizační činidla (např. oxidy manganu) za různých podmínek (např. pH, iontová síla). Dále je nutné posoudit účinnost materiálů nejdříve v jednoduchých systémech (tj. např. ve vodných roztocích) před jejich reálnou aplikací (Hudcová a kol. 2018). Důležitá je také ekonomika související se syntézou materiálů, kdy se výsledná cena odvíjí od vstupních surovin. Z tohoto důvodu je tato diplomová práce zaměřena na záchyt vybraných kovů (Zn, Cd) na imobilizační činidla na bázi oxidů manganu, které byly připraveny z různých vstupních surovin.

2 Cíle

Hlavním cílem diplomové práce je popsat a zhodnotit adsorpční schopnosti oxidů manganu vůči různým typům kovů (např. Zn, Cd) včetně jejich stability. Rešeršní část práce je věnována shrnutí dosavadních poznatků v této problematice. Jsou zde popsány základní charakteristiky vybraných kovů včetně jejich mobility, možnosti remediace s důrazem na chemickou stabilizaci a vhodná remediační činidla se speciálním důrazem na oxidy Fe a Mn. V experimentální části je kladen důraz na provedení a zhodnocení rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH pro syntetizované amorfní oxidy manganu. Výsledky jsou detailně zpracovány a následně diskutovány s odbornou literaturou. Hlavní přínos práce je v objasnění adsorpčních vlastností oxidů manganu připravených z různých vstupních surovin vůči vybraným kovům.

3 Literární rešerše

3.1 Rizikové kovy v životním prostředí

Rizikové kovy jsou takové kovy, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka a ostatní biotické složky ekosystému (Kafka a Punčochářová 2002). Mezi nejvýznamnější rizikové kovy patří olovo (Pb), chrom (Cr), zinek (Zn), kadmium (Cd), měď (Cu) a nikl (Ni), ale i železo (Fe) a mangan (Mn). Tyto kovy mohou způsobit kontaminaci jednotlivých složek životního prostředí, především pokud se v prostředí vyskytují jejich zvýšené koncentrace v mobilní formě. Do půdního a vodního prostředí se dostávají hlavně díky antropogenní činnosti při havarijních situacích, vypouštěním odpadních vod, z imisní zátěže nebo ze skládek s nebezpečným odpadem. Ke kontaminaci však může dojít také díky působení přírodních zdrojů. Tyto rizikové prvky mohou u živých organismů vyvolávat projevy chronické či akutní toxicity, která se projevuje až ve vyšší koncentraci nebo při přechodu z vázané do mobilní formy, ke které dochází např. poklesem půdního pH (kovy vyskytující se ve formě kationtů, např. Zn, Cd), případně naopak jeho nárůstem (kovy vyskytující se ve formě oxyaniontů, např. Cr). Důsledkem kontaminace dochází k narušení základních funkcí jednotlivých složek životního prostředí a k přestupu (transportu) kontaminantů mezi těmito složkami. Jako příklad lze uvést přechod kontaminantů z půdy do podzemních či povrchových vod nebo pak dále až do potravních řetězců. Výskyt rizikových kovů v půdě způsobuje např. inhibici mikrobiální činnosti a procesů humifikace, sníženou tvorbu výnosů plodin a také může dojít k ohrožení lidského zdraví (MZe ©2020; Priyadarshane a Das 2020). Rizikové kovy tedy procházejí globálním ekologickým cyklem, ve kterém hraje hlavní roli půda a voda. Z tohoto důvodu je tato diplomová práce zaměřena na popis této problematiky s důrazem na vybrané kovy (Zn, Cd) a dále na způsoby vedoucí ke snížení rizika spjatého s jejich výskytem v životním prostředí, např. role pevných materiálů k zachytu těchto rizikových kovů.

3.1.1 Zinek

Biogeochemický koloběh zinku je globálně pozměněn antropogenními aktivitami. Zinek se používá v mnoha průmyslových odvětvích, jako je galvanizace

kovů, konzervace potravin, farmaceutika, elektronika a další. Dnes se odhaduje, že více než polovina stávajících toků Zn na Zemi se cyklí v antroposféře (Tonhá a kol. 2020). Hlavními zdroji zinku v atmosféře je těžba zinkových rud a spalování fosilních paliv. Do půdy a vody se z atmosféry následně dostává díky procesu depozice. Dalším zdrojem zinku v půdách jsou hnojiva, která ho obsahují, a deponované čistírenské kaly. Ve vodním prostředí se zinek vyskytuje díky atmosférickému spadu, splachu z půd a v důsledku styku vody a nádob, které jsou ze zinku vyrobeny (např. vědra, okapy nebo plechy). Přírodním zdrojem zinku v prostředí je zvětrávání rud s jeho obsahem. Zinek patří mezi stopové prvky pro lidi, živočichy a rostliny, tudíž je pro ně v malém množství nezbytný. Ve zvýšeném množství však působí toxicky (IRZ ©2020).

3.1.2 Mobilita zinku v půdě

Zinek je běžnou součástí sedimentů, hornin a půd a patří mezi rizikové kovy s vysokou mobilitou (IRZ ©2020). Jak již bylo zmíněno, mobilita zinku a některých dalších rizikových kovů v půdě úzce souvisí s rozsahem hodnot půdních parametrů, jako jsou půdní reakce (tj. hodnota pH), minerální složení půdy, kvalita a obsah organické hmoty nebo činnost půdních organismů (Makovníková a kol. 2006). Zinek vyskytující se v půdě lze rozdělit na čtyři základní frakce z hlediska posouzení škodlivosti či závadnosti na rostlinnou produkci, a to na vodorozpustný zinek, výměnný zinek, nevýměnný zinek a reziduální zinek. Vodorozpustný zinek je rozpuštěn v půdním roztoku a rostliny ho mohou okamžitě přijmout. Jeho podíl je velmi malý a patří sem hlavně síranová, dusičnanová a chloridová forma. Výměnný zinek je vázán na sorpčním půdním komplexu a vyskytuje se hlavně v humusovém horizontu. Jeho množství závisí na půdních vlastnostech, jako je např. pH a obsah koloidů. Nevýměnný zinek je ve formách nerozpustných sloučenin, jako jsou např. fosforečnany, uhličitany nebo křemičitany. Může se také jednat i o zinek, který je vázán v organické hmotě. Do poslední frakce, tedy reziduální, se řadí zbývající zinek, který je vázán velmi pevně, a to např. v mateční hornině. Z hlediska možné kontaminace rostlin je nejdůležitější obsah mobilního (výměnného a vodorozpustného) a snadno mobilizovatelného zinku (Poláková a Florián 2006).

Chování a dostupnost rizikových kovů (např. Cd, Zn, Cu a Pb) ve velmi znečištěných půdách v blízkosti zinkových hutí úzce souvisí s chemickým a mineralogickým složením půdy. Usazeniny olova a mědi vždy zůstávají v povrchových vrstvách a jejich dostupnost je velmi malá. Chování zinku a kadmia se liší dle typu půdy. U podzolové půdy, která je charakteristická svou neúrodností, je chování těchto kovů spojeno s migrací organických látek. Zatímco v jílovitých půdách za předpokladu, že je hodnota pH vyšší než 6, zůstávají v horních vrstvách. Když pH klesne pod hodnotu 6, zvyšuje se mobilita kadmia, zatímco mobilita zinku se zvyšuje až když pH klesne pod hodnotu 5. Dostupnost zinku je v neutrálních hlinitých půdách nižší než v písčitéch kyselých půdách, protože zde dochází ke srážení uhličitánů a fosforečnanů. Pokud je půda kyselá, zinek je se zvyšující se hloubkou dostupnější. Naopak u neutrální hlinité půdy je dostupnost nízká, a to díky adsorpci na jílech a volných oxidech (Scokart a kol. 1983).

Dle dostupné literatury lze jako příklad mobility zinku v půdě uvést studii zabývající se bývalou zinkovou hutí v Belgii (Horckmans a kol. 2006). V rámci této studie byly zkoumány procesy imobilizace a přirozeného útlumu související s mobilitou zinku na zkoumané lokalitě. Jednalo se obecně o půdu silně znečištěnou rizikovými kovy, kvůli kterým bylo kontaminováno i široké okolí, a to díky dešťové vodě a větru. Byly nalezeny tři důležité faktory ovlivňující přirozenou imobilizaci kovů: (1) vysoké hodnoty pH (pH 7-8) v ornici, které významně ovlivňují mobilitu rizikových kovů, (2) hromadění rizikových kovů ve spodických horizontech pod znečištěnou horní vrstvou, což zpomaluje uvolňování kovů do jiných složek životního prostředí a (3) imobilizace rizikových kovů díky přítomným oxidům a hydroxidům železa, kterými se bude tato diplomová práce zabývat v jedné z následujících kapitol (viz kapitola 3.3 Využití oxidů Fe a Mn).

3.1.3 Mobilita zinku ve vodě

Podzemní voda může být kontaminována kovy přímo infiltrací výluhu ze skládek či dalších procesů nakládání s pevnými odpady, tekutých splašků nebo kalů z čistíren odpadních vod. Také může dojít ke kontaminaci v důsledku prosakování průmyslových odpadů, jako jsou např. laguny. Následně dochází k různým reakcím,

kteře ovlivňují mobilitu těchto kontaminantů ve vodním prostředí zahrnující srážení (precipitaci), sorpci nebo iontovou výměnu. Tyto reakce mohou významně zpomalit mobilitu kovů v podzemních vodách (Evanko a Dzombak 1997; viz kapitola 3.2.1 Fyzikálně-chemické imobilizační procesy)

Zinek je jedním z nejvíce mobilních rizikových kovů v povrchových a podzemních vodách, protože je při neutrálních až kyselých hodnotách pH přítomen ve formě rozpustných sloučenin. Při vyšších hodnotách pH může zinek tvořit uhličitanové a hydroxidové komplexy, které následně ovlivňují jeho rozpustnost. Zinek se ve vysokých koncentracích, za redukčních podmínek a ve vysoce znečištěných systémech snadno sráží s oxidy železa a manganu. Z tohoto důvodu jsou tyto materiály i vhodnými remediačními činidly (Smith a kol. 1995; viz kapitola 3.3 Využití oxidů Fe a Mn).

3.1.4 Kadmium

Kadmium se do jednotlivých složek životního prostředí dostává jak z přírodních, tak antropogenních zdrojů, přičemž antropogenní zdroje mají mnohem větší zastoupení. Mezi nejvýznamnější přirozené zdroje patří sopečné výbuchy a dále se kadmium přirozeně vyskytuje ve formě CdS nebo CdCO₃. Mezi hlavní antropogenní emise kadmia a jeho následný výskyt v ovzduší, půdě a vodě patří těžba, výroba a zpracování rud, dále spalování fosilních paliv, využívání čistírenských kalů nebo používání fosfátových hnojiv s obsahem kadmia. Kadmium se může šířit na velké vzdálenosti. Váže se na popílek, jílové minerály a další prachové a půdní částice. U jílových částic a popílku dochází k nejsilnější vazbě, a proto se uvolněné kadmium v atmosféře snadno váže na emitované částice popílku, které následně pomocí depozice přecházejí do půdy či vody (Smith a kol. 1995; IRZ ©2020).

3.1.5 Mobilita kadmia v půdě

V půdě se kadmium vyskytuje např. v horninovém prostředí, ale je zde obecně zastoupeno ve velmi malém množství. Jeho adsorpce na pevné složky půdy, kterými mohou být např. oxidy Mn a Fe, ale i Al a Si, silně závisí na hodnotě pH,

přičemž vzrůstá s rostoucí alkalitou půdního prostředí. Při nižších hodnotách pH (< 7), tj. pokud mají půdy zvýšenou kyselost (např. díky kyselým dešťům), dochází k desorpci kadmia z těchto materiálů, což vede k jeho mobilizaci a následnému zvýšení jeho koncentrace v půdním roztoku, ale i obecně ve vodách na dané lokalitě (IRZ ©2020).

Stejně jako zinek je kadmium v půdách obsaženo v různých koncentracích, oxidačních stavech a vazbách. Nachází se zde v rozpustné formě (v půdním roztoku), ve výměnné formě (v organických a anorganických sloučeninách), jako součást krystalických mřížek a půdních minerálů a jako nerozpustné sloučeniny s dalšími půdními složkami. Jeho akumulace je závislá na půdním typu, který převládá v daném regionu, na průmyslové výrobě a systému hospodaření na dané lokalitě. U půdy dochází vlivem kontaminace ke snižování její kvality a se zvyšující koncentrací i ke snižování její schopností nadále negativní vlivy kadmia tlumit (Kováčová 2016).

3.1.6 Mobilita kadmia ve vodě

Kadmium se nachází v sedimentech na dně, kde je jeho koncentrace mnohem vyšší než ve vodě. Do povrchových a podzemních vod se kadmium dostává hlavně z odpadních vod vznikajících při galvanickém pokovování a z výroby baterií. Dalším zdrojem je depozice z atmosféry a splach z půd. Kadmium patří mezi prvky, které jsou toxické pro vodní organismy a negativně ovlivňuje samočisticí schopnost vody (IRZ ©2020). V podzemních a povrchových vodách patří sloučeniny kadmia mezi relativně mobilní, přičemž jejich mobilita převážně závisí na rozpustnosti těchto sloučenin. Oxidy a sulfidy kadmia jsou poměrně nerozpustné, zatímco sírany a chloridy rozpustné jsou. Rozpustnost kadmia ve vodách je závislá na hodnotě pH a koncentraci CO_2 , tj. je limitována rozpustností uhličitanu kademnatého CdCO_3 a hydroxidu kademnatého $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Rozpuštěné kadmium se ve vodách vyskytuje jako jednoduchý iont Cd^{2+} , dále ve formě anorganických sloučenin a ve formě organických komplexů s různými organickými ligandy. Nejvíce je však kadmium vázané v komplexech s huminovými látkami. Toxicita kadmia ve vodě nezávisí jen na jeho celkové koncentraci, ale hlavně na koncentraci volného jednoduchého iontu. Komplexní formy a jejich toxicita jsou pak závislé na hodnotách stability vzniklého

komplexu. Čím je komplex stabilnější, tím působí kadmium méně toxicky. Bylo zjištěno, že jako jednoduchý iont Cd^{2+} je kadmium v povrchových vodách zastoupeno z 29 až 44 %, asi 10 až 24 % pak připadá na organické komplexy a zbytek na různé anorganické sloučeniny. Za kyselých podmínek tvoří kadmium komplexy s chloridem a síranem. Z přírodních vod se odstraňuje srážením (precipitací) a sorpcí zejména na oxidové minerály při vyšších hodnotách pH (> 6). Imobilizace s využitím těchto mechanismů se zvyšuje, čím vyšší jsou hodnoty pH (Pitter 1990; Smith a kol. 1995; IRZ ©2020).

3.1.7 Možnosti remediac

Vzhledem k široké distribuci kovů v půdě a ve vodě, byly vyvinuty metody a způsoby remediac, díky kterým je možné koncentraci kontaminantů a jejich mobilitu v těchto složkách snížit nebo alespoň omezit (Evanko a Dzombak 1997; Martin a Ruby 2004). Dle místa realizace se možné techniky dělí na metodu ex situ a in situ. U metody ex situ se odveze kontaminovaná voda nebo půda z místa znečištění a následně se zpracuje. Možné jsou různé druhy zpracování, ale mezi nejčastější patří spalování, sorpce, chemická imobilizace nebo vyluhování (desorpce). Jedná se však o velmi drahé metody, které špatně působí na jednotlivé složky životního prostředí, a proto se již v dnešní době tolik nevyužívají. Výhodnější možností je metoda in situ, kdy se naopak kontaminovaná zemina či voda neodváží k dalšímu zpracování, ale aplikují se více šetrné metody přímo na místě znečištění (Petrová a kol. 2013).

Existuje několik technologií sloužících k sanaci kontaminované půdy a vody (tj. podpovrchové kontaminované oblasti). Tyto technologie lze rozdělit do pěti obecných přístupů k sanaci. Jedná se o izolaci, imobilizaci, snížení toxicity, fyzikální separaci a extrakci. Většinou se však používá kombinace alespoň dvou těchto přístupů (LaGrega a kol. 1994). Jak již bylo uvedeno výše, technologie sanace lze obecně dělit na (Evanko a Dzombak 1997; Martin a Ruby 2004):

a. Izolační technologie

Tyto technologie jsou implementovány ke snížení dostupnosti kontaminantů snížením exponovaného povrchu a také snížením propustnosti půdy a rozpustnosti kontaminantů. Používají se různé nepropustné bariéry, které slouží k zajištění kontaminantů tak, aby nedocházelo k infiltraci povrchové vody do kontaminované půdy, a aby se zabránilo dalšímu úniku a šíření kontaminace. Jedná se o poměrně levnou technologii.

b. Imobilizační technologie

Imobilizační technologie jsou navrženy tak, aby snižovaly mobilitu kontaminantů. Nejběžnějším přístupem je solidifikace/stabilizace (označována jako technologie S/S). Jedná se o kombinovanou fyzikálně-chemickou metodu, kdy dochází k vytvoření pevného materiálu, na kterou se kontaminovaný materiál fyzicky naváže, (solidifikace), a následně se fixuje pomocí chemických procesů, kdy dochází k imobilizaci kontaminantů (stabilizace) (viz kapitola 3.2 Chemická stabilizace). Další technologií je metoda vitrifikace, při které je aplikován elektrický proud a díky vysokým teplotám vzniká materiál skelné povahy, ve kterém jsou kontaminanty imobilizovány.

c. Snížení toxicity a mobility

Technologie na snížení toxicity a mobility využívají různé chemické a biologické procesy. U chemické úpravy dochází ke snížení toxicity a mobility kontaminantů díky aplikaci chemických činidel (např. redukční, oxidační a neutralizační reakce). Biologická úprava využívá přírodní biologické procesy, díky kterým vybrané rostliny nebo mikroorganismy napomáhají při sanaci kontaminovaného prostředí. Patří sem např. bioakumulace, fytoremediace a biochemické procesy.

d. Fyzikální separace

Fyzikální separace je ex situ metoda, při které dochází k oddělení kontaminovaného materiálu od zbylé půdní hmoty. Při tomto procesu se využívají

fyzikální vlastnosti kovů a půdy. Pod tuto metodu spadá fyzikální separace, flotace, gravitační koncentrace atd.

e. Extrakce

Extrakce je metoda ex situ i in situ, při které je aplikován roztok s extrakčním činidlem, díky kterému se kontaminovaný materiál oddělí od zbyvající půdy a následně se zneškodní nebo ošetří. Další možností je využití elektrokinetické úpravy pomocí elektrod kontrolujících tok částic.

Při rozhodování, která z těchto metod bude nejvíce vhodná, je důležité znát formu a množství kontaminantů, cíle remediace, fyzikální a chemické vlastnosti kontaminované složky, efektivitu remediační technologie, rizika vyplývající z použití dané metody a celkovou cenu remediačního procesu (Petrová a kol. 2013). Jak uvádí Meers a kol. (2010), významné množství oblastí na celém světě bylo ovlivněno kontaminací kovy v důsledku plošných emisí kovových hutí. Právě kvůli velkému rozsahu kontaminace nejsou konvenční techniky sanace půdy (např. vitrifikace a solidifikace) ekonomicky proveditelné. Hledají se proto alternativní, nákladově efektivnější metody. Ahmad a kol. (2014) ve své studii uvádí, že se k sanaci půdy používá např. vápno, které účinně snižuje mobilitu Cd a Zn v půdě, avšak jeho účinek trvá jen několik let. Z tohoto důvodu si celosvětovou pozornost postupně získává biochar (biouhel), který je schopen mobilitu těchto kovů snížit dlouhodobě. Dále existuje celá řada studií zabývajících se materiály na bázi (oxo)hydroxidů Mn a Fe, které mohou být rovněž aplikovány na kontaminované lokality, jelikož obecně vykazují významnou efektivitu nejen na kovy, ale i další typy kontaminantů (Della Puppa a kol. 2013; Hudcová a kol. 2017).

3.2 Chemická stabilizace

Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, chemická stabilizace je remediační metoda používaná ke snížení mobility rizikových prvků v půdě či ve vodě přidáním organických nebo anorganických imobilizačních činidel (Bolan a kol 2003b; Galende a kol. 2014; viz kapitola 3.2.2 Vhodná stabilizační činidla pro kovy a metaloidy). Ve srovnání s ostatními remediačními technikami se jedná o nákladově efektivní a

šetrnou metodu, která umožňuje obnovu ekosystému silně kontaminovaných lokalit, a to díky poměrně široce dostupným materiálům, které lze pro tyto účely použít. Tuto metodu lze použít k sanaci půd a ve své podstatě i k sanaci průmyslových a důlních půd (procesy adsorpce, srážení aj.), a to jak v provedení in situ, tak i ex situ (Zanuzzi a kol. 2013). Metoda chemické stabilizace má obecně velmi nízký dopad na životní prostředí a při jejím využití by se neměly generovat vedlejší produkty. Výsledný produkt by měl mít vysokou odolnost vůči biodegradaci (Ahn a kol. 2020). Z tohoto důvodu je nezbytné stále zkoumat nové vhodné materiály, a to nejen z hlediska jejich efektivity, ale i stability, aby případně nedocházelo k sekundární kontaminaci. Zároveň je nutné zhodnotit míru a rizika související s případným uvolňováním rizikových prvků z povrchu aplikované pevné fáze zpět do vody a půdy, což úzce souvisí se silou vazby, kterou jsou k povrchu daného materiálu poutány (Ouředníček a kol. 2019). Ke snížení mobility a následné biologické dostupnosti rizikových prvků může docházet prostřednictvím imobilizačních procesů, mezi které patří např. záchyt na povrchu pevné fáze (adsorpce; viz kapitola 3.2.1 Fyzikálně-chemické imobilizační procesy; i. adsorpce), srážení (precipitace; viz kapitola 3.2.1 Fyzikálně-chemické imobilizační procesy; ii. precipitace), tvorba stabilních komplexů s organickými ligandy (komplexace; viz kapitola 3.2.1 Fyzikálně-chemické imobilizační procesy; iii. komplexace) a iontová výměna (Kumpiene a kol. 2008). Tyto mechanismy jsou často ovlivněny půdními vlastnostmi, jako je změna půdního pH, obsah organické hmoty, adsorpční kapacita, kapacita kationtové výměny a další (Galende a kol. 2014).

Bylo provedeno velké množství výzkumů k vyhodnocení potenciální účinnosti chemické stabilizace. Jedná se většinou o testy provedené v laboratorním měřítku (Martin a Ruby 2004), které dokázaly, že aplikací určitých činidel do půdy lze snížit rozpustnost kontaminantů, a tím snížit škodlivé účinky rizikových kovů na složky životního prostředí (Lombi a kol. 2002). Pro tyto účely byly navrženy a testovány různé materiály sloužící jako imobilizační činidla, např. vápno, fosfáty, organické látky, oxidy Mn a Fe, přírodní zeolity, ale i různé průmyslové výrobky, jako jsou synteticky připravené zeolity, čistírenský kal nebo červený kal z výroby bauxitu (Lee a kol. 2009; viz kapitola 3.2.2 Vhodná stabilizační činidla pro kovy a metaloidy).

Mezi vhodné materiály také patří různé typy (oxo)hydroxidů (např. oxidy a hydroxidy manganu nebo železa), které díky svým vlastnostem umožňují vznik chemických vazeb mezi oxidem a kontaminantem (Komárek a kol. 2013; viz kapitola 3.3 Využití oxidů Fe a Mn).

V řadě studií se spolu s metodou chemické stabilizace často uvádí možnost kombinace s metodou fytostabilizace. Tato metoda patří mezi vhodné doplňkové techniky a byla například zvolena pro sanaci důlních oblastí v jihovýchodním Španělsku, kde došlo ke kontaminaci půdy především díky výskytu vysoké koncentraci zinku a železa. Provedená studie v této oblasti představuje dobrý příklad pro další lokality ovlivněné environmentálními problémy spojenými s těžbou kovů, a to zejména v polosuchých oblastech. Při fytostabilizaci vybrané rostliny snižují rozpustnost kontaminantů, a tím omezují jejich mobilitu. Kombinace stabilizace a následného pokrytí půdy rostlinami umožňuje efektivní rekultivaci těžebních pozemků (Zanuzzi a kol. 2013).

3.2.1 Fyzikálně-chemické imobilizační procesy

Ionty rizikových kovů mohou být v půdě či ve vodě zadržovány díky procesu adsorpce, precipitace či komplexace (Adriano a kol. 2004).

i. Adsorpce

Adsorpce je definována jako akumulace hmoty na rozhraní mezi pevnou fází (adsorbentem) a kapalnou fází, kdy se na jeho pevném povrchu vytváří dvojrozměrně uspořádané molekuly (adsorbát) (Adriano a kol. 2004; Kozák a kol. 2008). Během tohoto procesu jsou ionty nejdříve přitahovány k nabitému povrchu elektrostatickou silou a následně se mohou vytvářet i specifické vazby s povrchem (Adriano a kol. 2004). Existují tedy dvě základní skupiny adsorpčních mechanismů, a to specifická a nespecifická adsorpce. Specifická adsorpce je charakterizována selektivní reakcí, která vede k nevratné a silné vazbě iontů rizikových kovů na organickou hmotu a/nebo minerály s proměnným nábojem (např. dle hodnoty pH prostředí), a tím se vytváří stabilnější komplexy ve vnitřní sféře. Zatímco nespecifická adsorpce zahrnuje spíše slabé a méně selektivní reakce, které vytvářejí méně stabilní

komplexy ve vnější sféře (Bradl 2004). Nespecifická adsorpce je také často nazývána jako fyzikální a specifická adsorpce jako chemická. Mezi procesy adsorpce patří i iontová výměna (často zařazována jako fyzikální adsorpce), mechanická či biologická sorpce (Šarapatka 2014).

Adsorpce patří mezi hlavní procesy ovlivňující migraci a pohyb iontů rizikových kovů v půdě. Při určování kvantity a kvality adsorpce je důležité uvažovat s podmínkami, při kterých proces probíhá a také s typem sorbujiícího se iontu, jelikož tyto parametry mohou proces adsorpce významně ovlivnit. Adsorpční reakce probíhající v rovnovážných podmínkách je charakteristická vznikem rovnováhy mezi iontem sorbovaným na povrchu pevné fáze a mezi stejným iontem, který zůstal ve fázi kapalné (Kováčová 2016). Adsorpci iontů rizikových kovů na pevné materiály ovlivňuje řada parametrů, z nichž nejdůležitějšími jsou koncentrace kovu, pH půdy, typ půdy, speciace kovu, poměr pevných látek a doba kontaktu (Bradl 2004). Hodnota pH patří mezi nejdůležitější parametry ovlivňující proces adsorpce. Obecně platí, že je adsorpce rizikových kovů, které se vyskytují ve formě kationtů (např. Zn, Cd), při nízkém pH malá. Při středních hodnotách pH se v relativně malém rozmezí hodnot adsorbované množství rizikového kovu zvyšuje z téměř nulové hodnoty až ke 100 %. Při vysokých hodnotách pH jsou pak ionty rizikového kovu zcela odstraněny. Tuto závislost adsorbovaného množství rizikového kovu na hodnotě pH vyjadřují adsorpční hrany.

Existují dva různé přístupy sloužící k modelování adsorpce rizikových kovů. Přístup využívající empirické modely, který je zaměřen na empirický popis pozorovaných adsorpčních dat, a mechanistické modely, kdy jde o porozumění a popis základních mechanismů. Mezi empirické modely patří matematický výraz adsorpčních izoterm, kdy je cílem nalezení modelu nejlépe odpovídajícího reálnému průběhu adsorpce. Obecně se nejčastěji volí modely, které mají co nejmenší množství nastavitelných parametrů (tj. co nejjednodušší matematický vzorec), a zároveň je kladen důraz na to, aby došlo k co nejpřesnějšímu přizpůsobení podle experimentálních dat. Mezi známé matematické vzorce patří *Freundlichova* nebo *Langmuirova adsorpční izoterma* (Bradl 2004). Mezi mechanistické modely patří

např. povrchově komplexační modely (SCM), které se používají k popisu vazby iontů kovu na různé půdní složky a jsou založeny na termodynamice (Komárek a kol. 2015). Z hlediska empirických modelů je chování iontů kovů (např. Zn a Cd) nejčastěji popsáno právě pomocí *Langmuirovy* nebo *Freundlichovy adsorpční izotermy*. Bylo například zjištěno, že při adsorpci kadmia na oxidy železa, je nejlépe odpovídajícím modelem právě *Langmuirova adsorpční izoterma* (Bradl 2004).

ii. Precipitace

Kromě adsorpce může hrát důležitou roli při imobilizaci rizikových prvků v půdách také precipitace (srážení). Precipitace je proces tvorby pevné látky z roztoku pomocí chemické reakce a následného vzniku nerozpustných solí, jako jsou hydroxidy, fosfáty, sulfidy nebo uhličitany. Narozdíl od adsorpce, kdy je iont kovu spojen s povrchem stávajících půdních částic, se v případě precipitace tvoří nová trojrozměrná molekulární struktura. Termodynamická hnací síla, která způsobuje srážení, se nazývá přesycení. Definice přesycení se v dostupné literatuře poměrně liší a pro jeho výpočet se používá celá řada rovnic. Hlavní mechanismy zahrnující srážení se nazývají nukleace, růst krystalů a aglomerace (shlukování) (McLean a Bledsoe 1992; Lewis 2017). Srážení a sedimentace jsou hlavní procesy při odstraňování rizikových kovů z podzemních vod, kdy se po přidání srážecího činidla (např. CaO nebo NaOH) přidává také flokulační činidlo (soli železa), díky němuž dochází k flokulaci a následné sedimentaci. Hydroxidické srážení (tj. použití CaO nebo NaOH) je mnohem levnější než srážení sulfidické. Sulfidy kovů jsou však stabilnější v širokém rozsahu pH a mají nižší rozpustnost než hydroxidy (Raclavská 1998). Dle studie Adriano (2001) je proces precipitace dominantní v alkalických půdách, kde jsou přítomny anionty, jako jsou uhličitany, hydroxidy, fosfáty a sírany. Zároveň je nezbytné, aby byla přítomna i vysoká koncentrace samotných kovových iontů.

Jak již bylo zmíněno, v případě nízkých koncentrací kadmia v půdách je hlavním imobilizačním mechanismem adsorpce. Kromě adsorpce však může hrát důležitou roli i precipitace. Obecně se rozpustnost kadmia v půdách snižuje se zvyšujícím se pH, kdy je nejnižších hodnot dosaženo ve vápenatých půdách (pH 8,4;

Bradl 2004). Srážení uhličitanu kadmnatého (CdCO_3) lze pozorovat i v písčitých půdách s nízkým obsahem organických látek a alkalickým pH, převážně při vysokých koncentracích kadmia. Srážení tedy obecně probíhá při vyšších koncentracích Cd^{2+} , zatímco při nižších koncentracích Cd^{2+} převažuje adsorpce (např. i iontová výměna). Studie chování Cd^{2+} v přítomnosti CdCO_3 ukázaly, že počáteční adsorpce Cd^{2+} na CaCO_3 je velmi rychlá, zatímco srážení CdCO_3 je při vyšších koncentracích kadmia pomalé (Bradl 2004).

iii. Komplexace

Reakce mezi kationtem a jedním nebo více anionty je v půdních systémech velmi důležitá. Kovové komplexy jsou velmi stabilní a není u nich pravděpodobné, že se následně účastní dalších půdních procesů, jako je již zmíněna adsorpce nebo precipitace (Artiola 2004). Stopové kovy tvoří jak organické, tak anorganické komplexy s řadou rozpustných látek v půdách. Jako příklad lze uvést studii, která zkoumala efekt tvorby anorganického aniontového komplexu na adsorpci Cd^{2+} na částice půdy (Boekhold a kol. 1993). Tato studie ukázala, že chlorid tvoří s Cd^{2+} rozpustný komplex CdCl^+ , čímž se snižuje adsorpce Cd^{2+} na částice půdy.

3.2.2 Vhodná stabilizační činidla pro kovy a metaloidy

Chemická stabilizace a imobilizace prvků v kontaminované půdě je již studována po celá desetiletí. K dispozici je velké množství vědeckých publikací zabývajících se těmito metodami v laboratorních podmínkách, které uvádějí, že aplikací vhodných činidel do půdy lze snížit mobilitu, dostupnost a toxicitu kontaminantů, a to pomocí již zmíněných imobilizačních procesů, jako je adsorpce, komplexace či precipitace. Hlavním záměrem tedy není snížení celkové koncentrace kontaminantu, ale snížení jeho mobility, biologické dostupnosti a možného rizika. Jedná se o materiály, které jsou minimálně invazivní a jejichž aplikace do půdy je nákladově efektivní. Mezi nejčastěji používané půdní přídatky patří organická hmota, oxidy železa a manganu, fosfáty, popel a v poslední době i biochar. Ověřování a demonstrace v terénu však zůstávají v porovnání s laboratorními experimenty relativně vzácné, avšak většina realizovaných terénních studií vykazuje

po aplikaci výše zmíněných materiálů určitý stupeň zlepšení stavu půdy a vegetace. Zřízení terénního experimentu často zahrnuje povolení od úřadů a dohody uzavřené s vlastníky pozemků, což dělá celý proces podstatně časově náročnější než laboratorní testy. Kvůli konzervativním institucionálním strukturám přijímají veřejné orgány alternativní technologie sanace velmi pomalu, zejména když koncentrace kontaminantů zůstává v půdě stejná a všechna související rizika ještě nejsou podrobně a přesvědčivě popsána (Adriano a kol. 2004; Kumpiene a kol. 2019). Praktickým způsobem, jak zvolit a následně aplikovat vhodný materiál pro příslušný kontaminant, je podívat se na afinitu kontaminantu k těmto materiálům, protože volba vhodného aplikovatelného materiálu úzce souvisí s typem kontaminantu (Kumpiene a kol. 2008). Dle studií zabývajících se vhodnými materiály k imobilizaci zinku, kadmia a dalších rizikových kovů je lze podle jejich povahy dělit na (Adriano a kol. 2004; Kumpiene a kol. 2008; Kumpiene a kol. 2019):

a. Fosfáty

Fosfáty, jak ve vodě rozpustné (např. fosforečnan amonný), tak nerozpustné, snižují mobilitu kovů v půdě pomocí imobilizačních procesů, jako je přímá adsorpce kovů na povrch fosforečnanu, nebo srážením kovů s roztokem obsahujícím fosforečnanové ionty (Bolan a kol. 2003a; Adriano a kol. 2004). Využití sloučenin fosforu k imobilizaci kontaminantů je studováno už několik desetiletí. Většina studií využívajících fosfor jako imobilizační činidlo byla zaměřena na imobilizaci olova (Pb) (Brown a kol. 2005). Olovo je schopné tvořit minerály pyromorfitového typu, které jsou považovány za nejstabilnější sloučeniny olova v půdním prostředí. Když se oba přidané prvky (fosfor a půdní olovo) rozpustí, olovo se transformuje z více rozpustných forem (uhličitanů, oxidů, sírany atd.) na nejméně rozpustné minerální formy (Howard a kol. 2013). Imobilizaci jiných kovů, jako je zinek, kadmium nebo měď, pomocí fosfátů lze přičíst mechanismům, jako je precipitace a komplexace, což vede ke sloučeninám, které jsou však méně stabilní než minerály pyromorfitového typu (Cao a kol. 2003).

b. Jílové minerály

Jílové materiály patří mezi vhodná imobilizační činidla rizikových kovů, ale jsou známy i studie, kdy byly využity k imobilizaci metaloidů (např. arsenu) (Garcia-Sanchez a kol. 2002). Mezi typické jílové minerály patří přírodní sepiolit, palygorskit a bentonit. Jejich aplikací, např. na zemědělsky využívané půdy zavlažované odpadní vodou, může následně docházet k imobilizaci rizikových kovů na dané lokalitě. Jílové minerály jsou schopné zvýšit pH půdy, snížit chemicky extrahovatelné frakce a biologickou dostupnost rizikových kovů, a díky tomu zlepšit stav dané kontaminované půdy a zmírnit nebezpečí pro rostliny. Hlavní mechanismy jsou precipitace (díky zvýšení pH) a adsorpce včetně iontové výměny (XU a kol. 2017).

c. Organická hmota

Mezi nejčastěji používané zástupce organické hmoty pro remediace kontaminovaných lokalit patří uhlí, organická hnojiva a různé formy kompostů (Appelo a Postma 2005). Možné je také využití biosolidů a podobných organických odpadů, jako je např. kal z papíren (Zhu a kol. 1991). Přidání organické hmoty do půdy má mnoho důležitých rolí. Poskytuje základní živiny pro rostliny a zlepšuje strukturu půdy, infiltraci vody a zvyšuje její zadržované množství. Mechanismy imobilizace rizikových kovů jsou obdobné jako v případě anorganických materiálů. Jedná se převážně o procesy adsorpce, komplexace a redoxní reakce. Je dokázáno, že díky aplikaci organických přísad do půdy se zvyšuje její kationtová výměnná kapacita (CEC) a také se zvyšuje míra adsorpce kationtů, kdy vznikají vazebná místa disociací H^+ z funkčních skupin nacházejících se na povrchu dané organické látky (Zhu a kol. 1991). Organická hmota se může používat i k imobilizaci arsenu, avšak dosavadní výzkum v této oblasti přinášel nesourodé výsledky. Redman a kol. (2002) tvrdí, že rozpuštěná organická hmota může soutěžit s oxidy železa, a tím může docházet k přemístění arsenu z povrchu hematitu (oxid železitý) na povrch dané organické látky. Fitz a Wenzel (2002) však tvrdí, že neexistují žádné důkazy o přispění organické hmoty k sorpci významného množství arsenu v půdě. Naopak Mench a kol. (2003) navíc pozorovali drastický nárůst vyluhovaného arsenu z půdy, kde byl přidán kompost. Stejných výsledků dosáhli i Williams a kol. (2011), kdy

v jejich studii organická hmota hraje hlavní roli v mobilizaci arsenu v případě rýžových polí. A to z důvodu, že mikroorganismy v organické hmotě spotřebovávají kyslík, což vede ke snížení redoxního potenciálu, a to následně vede k rozpuštění arsenu z přítomných (oxo)hydroxidů železa (Norton a kol. 2013). V posledních letech je jako imobilizační činidlo intenzivně studován biochar. Jedná se o formu aktivního uhlí, která je na sebe schopna poutat kontaminanty včetně některých rizikových kovů. Biochar se vyznačuje vysokou sorpční kapacitou a významnou schopností na sebe vázat kontaminanty z půdního roztoku, a to díky jeho vysokému aktivnímu povrchu a přítomnosti různých funkčních skupin. Přítomnost těchto skupin má za následek tvorbu chelátů a jsou zde rovněž přítomny alkalické prvky, které jsou pak následně součástí kationtové výměny. V případě odstraňování chromu a arsenu je nezbytné používat biochary, které jsou modifikované, díky čemuž jsou jejich sorpční schopnosti vylepšeny. K modifikaci může dojít např. pomocí amorfního oxidu manganu (AMO), kdy se vytvoří nový sorbent nazývaný AMOchar (Ouředníček a kol. 2016; 3.3.2 Materiály na bázi Mn využívané k záchytu kovů).

d. Alkalické (vápenné) materiály

Vápnění je považováno za důležitý proces používaný při snižování mobility (a tím pádem i toxicity) kovů v půdě. Kromě tradičního zemědělského vápna různé studie zkoumaly potenciální využití ostatních vápenných minerálů jako možných imobilizačních činidel. V případě kontaminace zemědělských půd kadmíem, které se snadno dostává do potravinového řetězce díky používání hnojiv, je nezbytné zvolit vhodná imobilizační činidla s ohledem na pH půdy, jelikož kadmium zůstává mobilní i při neutrálním pH. U vápnění bylo prokázáno, že jeho aplikace snižuje koncentraci kadmia a jiných kovů v jedlých částech plodin. Účinek vápnění na adsorpci kadmia závisí do značné míry na hodnotách pH a koncentraci Ca^{2+} v půdním roztoku. Koncentraci kadmia v rostlinách je možné také snížit přidáním jiných alkalických materiálů, jako je např. popílek vznikající při spalování uhlí (Adriano a kol. 2004). Účinek alkalických materiálů na mobilitu arsenu je podobný, jak bylo uvedeno výše v případě organické hmoty, kdy alkalické materiály v půdě rovněž zvyšují jeho loužení (desorpci) (Seaman a kol. 2003). Naproti tomu Hartley a

kol. (2004) zjistili, že vápno však může i snížit loužení arsenu, a to až o 8 %. V této studii autoři navrhli, že možným vysvětlením je tvorba komplexů arsenu a vápna. V přítomnosti vápna se za vysoce oxidačních podmínek a mírného pH mohou vysrážet hydrogenarseničnan vápenatý (CaHAsO_4) a arseničnan vápenatý ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$).

e. Oxidy a hydroxidy kovů

Oxidy a hydroxidy kovů, jako je železo, hliník a mangan, hrají důležitou roli v geochemii kovů v půdě. Díky jejich fyzikálně-chemickým vlastnostem se jeví jako vhodné materiály aplikovatelné pro chemickou stabilizaci rizikových kovů, kdy tyto vlastnosti umožňují buď nespecifickou (tj. vazba s povrchem pomocí fyzikálních sil), ale v řadě případů silnou specifickou adsorpci (tj. vznik chemických vazeb mezi kovem a povrchem) mezi oxidem a přítomným kontaminantem. Výhodou těchto materiálů je, že vykazují vysokou efektivitu jak pro rizikové kovy, tak i pro metaloidy (Komárek a kol. 2013). Více informací je uvedeno v samostatné kapitole zaměřené na Fe a Mn oxidy (viz kapitola 3.3 Využití oxidů Fe a Mn).

f. Ostatní materiály

Mezi další materiály, které mohou blokovat transport rizikových kovů, patří např. zeolity. Jedná se o třídu mikroporézních hlinitokřemičitanů se záporným nábojem. Účinnost jejich imobilizačních schopností závisí na jejich vnitřní struktuře (mikroporozitě) a také na výměnné kapacitě konkrétního zeolitu. Tyto vlastnosti se značně liší v závislosti na jejich původu a typu (Castaldi a kol. 2005). Dle studie, kde byly do půdy přidány různé materiály (vápno, popílek, fosfáty, zeolit a jílové minerály) a následně zkoumány jejich imobilizační schopnosti, se zeolit prokázal jako vhodný pro sanaci půd kontaminovaných rizikovými kovy. Bylo prokázáno, že je vhodnější než některé ostatní materiály, protože mění hodnoty pH jen v malém rozmezí a nevytváří žádné nové znečištění jako např. fosfáty (způsobují eutrofizaci) nebo kompost (obsahuje často škodlivé látky) (Shi a kol. 2009).

Jak již bylo řečeno, ne každý potenciálně aplikovatelný materiál je vhodný pro všechny kontaminanty. Problém nastává v případě, kdy má kontaminovaná lokalita

zvýšenou koncentraci více než jednoho rizikového prvku. Sanace půd kontaminovaných několika rizikovými prvky o různých koncentracích vyžaduje nalezení řešení, které je vhodné a účinné pro všechny cílové prvky. Různé vlastnosti těchto kontaminantů však omezují výběr možných aplikovatelných materiálů, protože při špatném výběru by mohlo dojít k velkým výkyvům pH a následnému zvýšení mobility některých přítomných prvků (Gräfe a kol. 2004). Jako příklad lze uvést vápno a popílek. Vápno může účinně snížit mobilitu mědi a olova v půdě zvýšením půdního pH. Stejný efekt má i popílek, který je schopen neutralizovat kyselost půdy zapříčiněnou odtokem důlních vod bohatých na sulfidy a zabránit tak šíření kontaminujících látek (Iyer a Scott 2001; Xenidis a kol. 2002). Obecně má popílek trvalejší neutralizační účinek než vápno, avšak nevýhodou je, že se hodnoty pH významně zvýší, což může naopak zvýšit rizika spjatá s některými jinými prvky na lokalitě, např. zvyšuje se riziko transformace Cr(III) na Cr(VI) a As(V) na As(III), tedy dochází ke vzniku více rizikových forem těchto prvků. V obou případech těchto transformací je pak prvek více mobilní a toxický, a proto je popílek pro takto kontaminované půdy nežádoucím aplikovatelným materiálem (Kumpiene a kol. 2008). Je rovněž nutné zmínit, že jednotlivé kontaminanty na sebe rovněž navzájem působí. Přítomnost jednoho kontaminantu (např. olova nebo mědi) může způsobit snížení účinnosti stabilizace druhého kontaminantu (např. zinku). Zatímco vybrané kontaminanty s opačným nábojem na sebe mohou mít synergický účinek, např. vytvořením komplexu (arsen-zinek), kdy se vysrážením takového komplexu na (oxo)hydroxidech železa může výrazně zvýšit retenční kapacita obou těchto prvků (Gräfe a kol. 2004).

3.2.3 Vhodná stabilizační činidla a imobilizační procesy pro Zn a Cd

Zinek má poměrně velkou rozmanitost svých sloučenin v půdách, což relativně usnadňuje volbu vhodného stabilizačního činidla. Mobilita zinku je ovlivněna přítomností organické hmoty a různých oxidů (oxidy železa, manganu, hliníku, vápníku a fosforu). Zinek se také může vysrážet např. s hydroxidy, uhličitany, fosfáty, sulfidy a tvořit komplexy s organickými ligandy. Jako hlavní mechanismy ke snížení mobility zinku se jeví adsorpce na jílové minerály, uhličitany nebo oxidy železa či manganu. Kvůli relativně vysoké rozpustnosti sloučenin zinku

v půdách, mezi vhodné mechanismy k jeho retenci nepatří precipitace. Stejně jako u všech kationtů kovů se adsorpce zvyšuje s rostoucími hodnotami pH (McLean a Bledsoe 1992). Dle studie Kabata-Pendias a Pendias (2000) se jako hlavní mechanismy ovlivňující mobilitu zinku v kyselých půdách jeví iontová výměna a komplexace, zatímco adsorpce na oxidy železa a manganu se zdá méně důležitá. Jak již bylo řečeno, důvodem je že, adsorpce zinku probíhá jinak v alkalickém než v kyselém prostředí. V kyselém prostředí snižují adsorpci zinku konkurující kationty (např. H^+), což vede k jeho snadné mobilizaci a vymývání (ÚKZÚZ ©2016). Další možností je stabilizace zinku pomocí fosforečnanu, kterou se rovněž zaobíralo několik studií, kde výsledky ukázaly, že byl zinek imobilizován jako sraženina kovu a fosforečnanu mající nízkou rozpustnost a vysokou odolnost proti okyselování půdy (Basta a kol. 2001; Brown a kol. 2004). Využití jílových minerálů (např. palygorskít a sepiolit) se také ukázalo jako velmi účinné k retenci zinku. Díky aplikaci těchto minerálů se snížila ve vodě rozpustná (vyměnitelná) frakce zinku o 76 % v případě použití palygorskítu a o 99 % použitím sepiolitu (Alvarez-Ayuso a Garcia-Sanchez 2003a; Alvarez-Ayuso a Garcia-Sanchez 2003b). Alkalické materiály, jako je popílek a červený kal, také snížily loužení zinku, a to v některých případech až o 99 % (Ciccu a kol. 2003).

K imobilizaci kadmia v kontaminovaných půdách se rovněž používají různé materiály, kdy se jako hlavní mechanismy rovněž jeví precipitace, komplexace a adsorpce (Bolan a kol. 2003b). Při imobilizaci kadmia v půdě hrají hlavní roli právě adsorpční mechanismy. Kadmium může být adsorbováno jílovými minerály, uhličitany nebo oxidy železa a manganu (McLean a Bledsoe 1992). V půdách a sedimentech znečištěných rizikovými kovy je významné množství kadmia ve vyměnitelné frakci. Jedná se o frakci, kdy jsou kovy vyloužitelné mechanismem iontové výměny. Ukázalo se, že v alkalickém a neutrálním prostředí lze kadmium nalézt jako uhličitán kademnatý (CdCO_3). Chemie kadmia je stejně jako u ostatních kationtů kovů do značné míry ovlivňována hodnotami pH. Za kyselých podmínek se rozpustnost kadmia zvyšuje, tudíž zde mechanismy adsorpce, podobně jako v případě zinku, nehrají velkou roli. Při vyšších hodnotách pH (> 6), je kadmium adsorbováno imobilizačními činidly, nebo je vysráženo, a jeho koncentrace jsou

výrazně sníženy. Kadmium může také tvořit rozpustné komplexy s anorganickými a organickými ligandy (zejména Cl⁻), přičemž jejich tvorba zvyšuje mobilitu kadmia v půdě (McLean a Bledsoe 1992). Dle dostupných studií se k imobilizaci kadmia rovněž používají i fosforečnany (Bolan a kol. 2014). Tyto stabilní sloučeniny mají extrémně nízkou rozpustnost v širokém rozmezí hodnot pH, avšak vysoká míra jejich aplikace způsobuje eutrofizaci vodních zdrojů. V typických orných půdách je srážení kadmia velmi nepravděpodobné, ale v některých půdách může tento proces hrát hlavní roli při jeho imobilizaci. Dalšími aplikovatelnými materiály jsou např. vápenné materiály, organická hmota a biochar (Mahar a kol. 2015).

3.3 Využití oxidů Fe a Mn

Obecně jsou sloučeniny železa a manganu vyskytující se v životním prostředí nazývány jako oxidy, avšak v reálných podmínkách se často jedná o směs různé hydroxidů, oxohydroxidů a hydratovaných oxidů. Tyto sloučeniny Fe a Mn se vyskytují prakticky ve všech typech půd, a přestože nejsou obvykle přítomny ve velkém množství, hrají důležitou roli v chemii půdy (Sparks 2003). Vyznačují se malými rozměry částic a také nízkou rozpustností v rozmezí běžných hodnot pH v půdách (Sposito 2008). Díky dobrým sorpčním vlastnostem, jako je velký specifický povrch a vysoká povrchová reaktivita, jsou oxidy Fe a Mn vhodnými stabilizačními činidly používanými v půdách nebo podzemních vodách kontaminovaných kovy. Tyto oxidy jsou v půdách a sedimentech běžně přítomny ve formě suspendovaných částic nebo jako povlak na povrchu jílových minerálů. Jsou termodynamicky stabilní v okysličených systémech při neutrálních hodnotách pH. Jejich aplikace, ať už přímá nebo nepřímá, snižuje mobilitu a biologickou dostupnost kovů a minimalizuje tak možná rizika, jako je kontaminace životního prostředí nebo absorpce půdními organismy, rostlinami, plodinami a lidmi (Orhue a Frank 2011; Komárek a kol. 2013). Minerál jako takový je chemická sloučenina, která vzniká v důsledku geologických procesů. Tyto typy sloučenin však lze také vyrábět synteticky (viz níže) (Jaiswal a kol. 2013). Bylo publikováno mnoho studií zabývajících se aplikací oxidů Fe a Mn pro odstraňování kovů z kontaminovaných vod, avšak komplexní studie popisující jejich aplikaci při sanaci půdy včetně

konkrétních mechanismů a stability materiálů v dlouhodobém časovém horizontu jsou stále relativně vzácné (Komárek a kol. 2013).

3.3.1 Materiály na bázi Fe využívané k záchytu kovů

Železo je čtvrtým nejhojnějším prvkem vyskytujícím se v zemské kůře, přičemž se jeho většina vyskytuje v půdách, a to ve formě málo rozpustného oxidu a hydroxidu železitého (Tolod a kol. 2019). Je součástí mnoha půdních reakcí a ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti půdy, což má za následek ovlivnění rozpustnosti a příjmu živin rostlinami. Jednou z vlastností půdy, která je ovlivněna přítomností a množstvím oxidů železa je např. její barva. Další důležitou vlastností je vytvořený náboj, který vzniká tím, že za určitých podmínek (hodnot pH) má (oxo)hydroxid Fe neutrální náboj, kde se funkční povrchové skupiny vyskytují ve formě -OH, pokud však pH klesne, přijímají povrchové skupiny H^+ , tudíž se stávají kladně nabitými, naopak vlivem rostoucího pH dochází k odštěpení H^+ a funkční skupiny získávají záporný náboj. Takto vytvořený náboj je důležitým determinantem množství reakcí s jinými ionty. Železo se v rozpuštěné fázi vyskytuje hlavně ve formě $Fe(OH)_2^+$ a $Fe(OH)^{2+}$ a jeho mobilita a rozpustnost závisí na hodnotách pH. V kyselých půdách je železo značně mobilní, a i když může být toxické (což se mění a snižuje s klesajícími hodnotami pH), je vhodné pro použití při sanacích in-situ, protože se při jeho aplikaci do prostředí nevnaší žádné cizorodé látky (Dimirkou a kol. 2002; Mace a kol. 2006; ÚKZÚZ ©2016).

Dosud je známo 16 druhů oxidů železa a většina z nich byla nalezena a popsána na začátku 19. století. Patří mezi ně např. hematit, magnetit, goethit, ferrihydrit nebo bernalit (některé z nich jsou popsány níže) (Frankovská a kol. 2010; Faivre 2016). Jak již bylo řečeno, oxidy železa se vyskytují přirozeně, lze je však také vyrábět synteticky. K syntéze oxidů železa a dalších kovů se používají různé techniky, jako je např. hydrotermální syntéza, nucená hydrolyza, srážení nebo metoda sol-gel. K získání částic oxidů železa je pravděpodobně nejjednodušší a nejúčinnější technika srážení. Oxidy železa se obvykle získávají tím, že se přidá alkalická látka (zásada) k roztokům železnatých solí a následně se tato suspenze nechá „dozrát“ (Jaiswal a kol. 2013). Takto syntetizované oxidy se používají např. při studiu záchytu kovů

v půdě (včetně dalších možných chemických reakcí), protože přirozeně se vyskytující oxidy jsou málokdy zcela čisté a jejich vyjmutí z půdy a následná izolovaná studie je velmi obtížná (Dimirkou a kol. 2002). České i zahraniční studie ukázaly, že sanační metody využívající materiály na bázi Fe, včetně aplikace oxidů železa, jsou velmi účinné při snižování toxicity velkého množství znečišťujících látek. Jejich velký specifický povrch a vysoká povrchová reaktivita s převládajícím zastoupením specifické adsorpce podmiňují schopnost sorbovat různé rozpustné látky jako jsou rizikové kovy (např. Cr, Ni, Hg), polokovy (As), anionty (např. fosforečnany) a další, což lze využít také při čištění odpadních vod (Zhang 2003).

i. Goethit

Goethit je nejstabilnější a nejběžnější oxid železa vyskytující se na povrchu Země, a to téměř ve všech typech půd a klimatických oblastech. Je formován jako produkt zvětrávání minerálů obsahujících železo a jeho základní chemický vzorec je $\alpha\text{-FeOOH}$ (Sposito 2008; Jaiswal a kol. 2013). Patří mezi jedny z nejdůležitějších oxidů železa, které mají schopnost vytvářet komplexy s řadou environmentálně důležitých aniontů a kationtů, a proto může být použit jako adsorbent (Jaiswal a kol. 2013). Studie ukázaly, že se vyskytuje v celém rozpětí sledovaných hodnot pH, ale dominantním komponentem je v případě, kdy jsou hodnoty pH větší než 6. Rizikové kovy se na goethit sorbují v pořadí $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Mn}$ (Frankovská a kol. 2010).

ii. Hematit

Společně s goethitem se většinou nachází i hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), který se ale tvoří hlavně v teplých oblastech, jako jsou tropy a subtropy (Sposito 2008). Patří mezi nejstarší známé oxidy železa a rizikové kovy se na něj sorbují v pořadí $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Mn}$, což je velmi podobné jako v případě goethitu, jen je patrná změna pořadí Cu a Pb (Frankovská a kol. 2010; Tolod a kol. 2019). Hematit má červenohnědou barvu a patří mezi velmi stabilní oxidy. Často je konečným produktem transformací ostatních oxidů železa (Tolod a kol. 2019).

iii. Ferrihydrit

Další oxid železa, který se často nachází ve spojení s goethitem, je ferrihydrit. Tento amorfní (oxo)hydroxid železa je materiál, který se vyskytuje jak přirozeně, tak v důsledku lidských činností, a který se může syntetizovat rychlou hydrolyzou roztoku železa. Jeho výskyt je dokumentován v půdách, které podléhají rychlému zvětrávání, dále také v usazeninách v prostředí s vysokým obsahem železa, sladkovodním prostředí a mořských vodách s neutrálními hodnotami pH. Jeho struktura a chemický vzorec jsou stále předmětem diskusí a nebyly ještě plně pochopeny. Bylo však uvedeno několik jeho chemických vzorců, které jsou v podstatě velmi podobné, a proto mohou být redukovány na vzorec $\text{FeOOH} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$, tj. hydratovaný oxyhydroxidový vzorec železa. Existují dva typy ferrihydritu, a to 2-řádkový a 6-řádkový. Jeho průměrná velikost částic je poměrně malá (Schwertmann a Cornell 1991; Zhao a kol. 1994; Jambor a Dutrizac 1998). Přestože je v půdách přítomen jen v malých koncentracích, tak velmi ovlivňuje vlastnosti půdy. Díky vysoké povrchové reaktivitě a svému velkému specifickému povrchu ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$) hraje důležitou roli při transportu mnoha sloučenin v přírodě. Jeho transformační reakce, jako je přeměna na krystalické formy, jsou ovlivněny teplotou, koncentrací, přítomností různých aditiv a hodnotami pH (Zhao a kol. 1994; Cismasu a kol. 2011). V závislosti na pH může být povrch jeho částic nabit záporně nebo kladně, jeví se tedy jako účinný sorbent pro anionty i kationty (Cornell a Schwertmann 2003).

3.3.2 Materiály na bázi Mn využívané k záchytu kovů

V půdách je mangan přítomen ve formě Mn^{2+} , Mn^{3+} a Mn^{4+} , z nichž je přijímán rostlinami jen Mn^{2+} , který je vázán v sorpčním komplexu nebo se vyskytuje jako volný iont v půdním roztoku. Stejně jako železo může mangan při jeho nadbytku v půdním roztoku působit toxicky na rostliny (ÚKZÚZ ©2016). Je to desátý nejhojnější prvek vyskytující se v zemské kůře a druhý nejběžnější rizikový kov, a to hned za železem. Geochemicky se chová jako železo a hořčík. Jeho minerály se tvořily v raných fázích krystalizace magmatu. Mangan je vysoce mobilní v kyselých organických půdách.

Je známo více než 30 oxidů manganu, které se vyskytují v nejrůznějších geologických podmínkách ve svrchní části zemské kůry, kde se mangan snadno oxiduje. Můžeme je najít na dně oceánů, na dně sladkovodních jezer nebo v půdách a sedimentech, kde se účastní různých chemických reakcí, které ovlivňují půdní vodu nebo složení samotné půdy. Mezi tyto oxidy patří např. hollandit, birnesit, lithioforit, které jsou hlavními minerály manganu v půdách, nebo manganit, manganosit a pyroluzit (některé z nich jsou popsány níže) (Post 1999). Oxidy manganu se používají k úpravě vody a půdy, protože ovlivňují speciaci a mobilitu rizikových kovů, i když jsou přítomny v nízkých koncentracích. V přírodě se nacházejí jako povlaky na půdních částicích nebo jako jemnozrné a málo krystalické agregáty, přičemž tato vlastnost stěžuje jejich identifikaci, a proto bývají označovány souhrnným názvem “oxidy manganu“ (Post 1999; Ouředníček a kol. 2019). Porovnání sorpční účinnosti ukázalo, že oxidy manganu mohou být pro některé rizikové kovy mnohem efektivnější sorbenty než oxidy železa. Důvodem jsou silné vazby mezi rizikovými kovy a povrchy oxidů manganu, které vznikají díky tvorbě komplexů vnitřní sféry (tj. specifická adsorpce), což je v tomto případě převládajícím stabilizačním mechanismem. Navíc mohou vlivem jejich rozpuštění změnit redoxní potenciál kontaminantů, přičemž tato změna vede k jejich oxidaci. Zde je však nutné zmínit, že v případě chromu tato oxidace není vhodná, protože se díky tomu stává Cr více mobilní, avšak v případě arsenu je to naopak, kdy se tento prvek stává méně mobilním a méně toxickým (Ettler a kol. 2015; Ouředníček a kol. 2019). Přítomnost pouze malého množství oxidů manganu může být dostatečná pro ovlivnění distribuce rizikových kovů mezi půdou a přidruženými vodními systémy. Kromě toho také mohou působit jako adsorbenty fosforečnanů v přírodních vodách a sedimentech nebo jako čistící prostředky pro pitnou vodu. Některé studie také dokazují, že oxidy manganu v půdách, říčních sedimentech a jako nátěry na oblázcích a balvanech mohou sloužit jako přírodní pasti na rizikové kovy ve znečištěných vodách z dolů a průmyslových provozů (Post 1999).

i. Lithioforit

Lithioforit má chemický vzorec $\text{LiAl}_2(\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$, avšak v půdách se často vyskytuje bez lithia, a v tom případě je jeho chemický vzorec $\text{MnO}_2\text{-Al}(\text{OH})_3$. Je typický pro vysoce zvětralé půdy a vykazuje strukturu typu gibbsitu, což mu poskytuje zvýšenou termodynamickou stabilitu. Obecně je přítomnost jader gibbsitu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) nezbytná pro tvorbu lithioforitu (Vodyanitskii 2009).

ii. Birnesit

Birnesit je nejběžnějším oxidem manganu v půdách a všechny jeho známé přírodní vzorky jsou jemnozrné a relativně málo krystalické. Jeho chemický vzorec $(\text{Na,Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$, je zjednodušený a neodpovídá přesně jeho struktuře, která je vrstevnatá a obsahuje jak Mn^{3+} tak Mn^{4+} . Birnesit obvykle obsahuje vápník a je typický pro vápnnité půdy, kde vykazuje nejlépe uspořádanou strukturu (Post 1999; O'Reilly a Hochella 2003; Vodyanitskii 2009).

iii. Pyroluzit

Pyroluzit ($\alpha\text{-MnO}_2$) je nejstabilnější a nejhojnější formou oxidu manganičitého (MnO_2), přičemž existují tři známé formy (ostatní jsou nsutit a ramsdellit). V půdách je však velmi vzácný, protože i malé množství cizích iontů brání jeho tvorbě. Pyroluzit má porézní strukturu, kde jsou póry částečně vyplněny dvojmocnými kationty a někdy i molekulami vody (Post 1999; O'Reilly a Hochella 2003; Vodyanitskii 2009).

iv. Amorfní oxid manganu (AMO)

V několika studiích, stejně jako v případě této diplomové práce, byl testován jako nový sorbent AMO (Della Puppa a kol. 2013; Ettler a kol. 2015). Jeho sorpční účinnost byla shledána jako srovnatelná se sorpční účinností birnesitu. Navzdory tomu, že se 10 až 18 % AMO rozpustilo během 90 dnů po jeho aplikaci, dospělo se k závěru, že je relativně stabilní a že je vhodný jako aplikovatelný materiál pro snížení mobility (stabilizaci) rizikových kovů v kontaminované půdě (Ettler a kol. 2015). První experimenty studující chemickou stabilizaci olova, kadmia a mědi ve

znečištěných půdách pomocí AMO uvádí, že jeho adsorpční kapacita je vyšší než zaznamenané hodnoty u vybraných nanooxidů železa (nano-maghemit a nano-magnetit) (Michálková a kol. 2014). Problémem dosavadních studií je často opomíjený vliv měnících se podmínek prostředí v rámci dlouhodobých experimentů (převážně změn pH) na chemicky stabilizované rizikové kovy v půdě a také vliv uvolněného Mn na přítomné mikroorganismy, což je při hodnocení účinnosti konkrétní sanační technologie rovněž důležitý parametr. Adsorpční účinnost AMO je obecně velmi závislá na hodnotách pH v půdním prostředí, a proto Ettler a kol. (2015) ve své studii zkoumali dlouhodobou stabilitu AMO a změny chování kontaminantů závislé právě na hodnotě pH. Experimenty jasně naznačují, že rozpouštění AMO ve vodním prostředí je závislé na pH, avšak při jeho použití jako přídatku v půdě se jeho rozpouštění výrazně snížilo a zároveň došlo k celkovému zvýšení přirozeného pH půdy v důsledku jeho částečného rozpuštění spojeného s uvolňováním iontů OH^- (Michálková a kol. 2014). Jak již bylo zmíněno v předešlých kapitolách, AMO může být využit pro modifikaci např. biocharů, které mají už sami o sobě dobré sorpční vlastnosti, ale je možné je díky modifikaci ještě zlepšit. Zároveň je možné touto modifikací i zvýšit stabilitu AMO. Principem je, že se biochar přidává přímo do roztoku reaktantů při syntéze AMO, kdy je pak vytvořen nový kompozitní sorbent zvaný AMOchar. Tento sorbent je však kromě oxidů Mn tvořen i Mn-oxaláty, které se jako povlaky vyskytují na povrchu částic biocharu. Množství Mn-oxalátů lze ovlivnit změnou koncentrací vstupních surovin při syntéze AMO. Sorpční schopnosti vzniklého kompozitu jsou vysoké pro různé rizikové prvky, a to i např. vůči As v zásaditém prostředí. Modifikace má také vliv na uvolňování Mn, která je díky tomuto procesu snížena a nedochází pak k post-kontaminaci půdy manganem (Ouředníček a kol. 2016, 2019). Další možností je syntéza AMO s využitím alternativních zdrojů, kdy byla standardně využívaná glukóza nahrazena sacharózou a melasou. Výsledný materiál vykazoval významné sorpční vlastnosti, a to hlavně vůči kovům, a také došlo k výrazné redukci uvolňování Mn (Ouředníček a kol. 2019). Z tohoto důvodu byla experimentální část práce zaměřena na další výzkum v této oblasti.

Navzdory tomu, že byly oxidy manganu v posledních desetiletí značně studovány, podrobnosti o jejich struktuře zatím nejsou zcela pochopeny, což výrazně brzdí výzkum jejich základního geochemického chování. Ve většině případů je hlavním omezujícím faktorem těchto studií zisk detailních informací o krystalické struktuře, a tím i pochopení individuálních sorpčních mechanismů, které jsou často kombinací více procesů. Důležitou roli pro pochopení struktury těchto materiálů hrají i mikroskopické techniky, jako je např. TEM (viz kapitola 3.4 Experimentální metody), díky čemuž byly poskytnuty nové důležité poznatky o atomových strukturách oxidů manganu (Komárek a kol. 2014; Hudcová a kol. 2019).

3.4 Experimentální metody

Jak již bylo zmíněno, k identifikaci struktury pevných materiálů lze využít různé mikroskopické, ale i další techniky. Stejně jako samotný materiál lze techniky využít i k popisu materiálů po adsorpci, zhodnotit míru precipitace nebo zjistit další informace o mechanismu záchytu. Prvním krokem ke zhodnocení procesu záchytu jsou však experimenty v kapalně fázi a jejich vyhodnocení (např. pomocí atomové spektroskopie). K účinnému vyhodnocení celkové adsorpce kovů (případně i jiných mechanismů) na oxidy železa a manganu (či jiné pevné materiály) se dále využívají modelové přístupy, jako jsou např. již zmíněné izotermy (viz kapitola 3.2.1 Fyzikálně-chemické imobilizační procesy; i. adsorpce), adsorpční hrany nebo adsorpční kinetika. Vhodnou variantou je spojení získaných výsledků s analýzami pevné fáze, kam patří různé spektroskopické či mikroskopické techniky (Hudcová a kol. 2018). Mezi analýzy pevné fáze patří SEM (skenovací elektronová mikroskopie), TEM (transmisní elektronová mikroskopie), XRD (difrakce rentgenového záření), FTIR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací), Ramanova spektroskopie, XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) a další (princip některých z těchto metod je popsán níže). Volba, kterou z těchto metod použít, závisí na druhu vzorku a na tom, jaké informace potřebujeme získat. Ke stanovení hlavních krystalických fází se používají konvenční metody, problém však nastává, pokud studujeme částice v nano rozměru, málo krystalické fáze nebo částice s anomálním složením (např. některé geomateriály), kdy je zapotřebí využít podrobných zkoumání za pomoci celé řady analýz pevné fáze a jejich vhodné

kombinace. Tyto metody složí k určení elementárního složení, distribuci potenciálních kontaminantů uvnitř fází a jejich substituci ve strukturách minerálů (Komárek a kol. 2014).

3.4.1 Atomová emisní spektroskopie (ICP/OES)

Atomová (optická) emisní spektrometrie (AES nebo OES) se zabývá využitím a zkoumáním záření, které je vysílané excitovanými atomy (případně ionty) prvků. V posledních letech je její vývoj zaměřen na zlepšování zdrojů excitační energie pomocí indukčně vázané plazmy (ICP). Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP/OES) se stala jednou z nejuniverzálnějších metod prvkové analýzy. Slouží ke stanovení obsahu a koncentrací jednotlivých prvků (hlavních, vedlejších i stopových) v analyzovaném vzorku. Základem ICP/OES je převod analyzovaného vzorku do excitovaného atomárního stavu působením vysokých teplot (pomocí dodání energie). Při přechodu atomů z tohoto metastabilního stavu zpět do stavů chudších energií vysílá vzorek nespojitě záření. Záření se skládá z určitých vlnových délek, které jsou charakteristické pro daný prvek. Následným rozkladem tohoto polychromatického záření (pomocí optických disperzních členů) získáme čárové spektrum, které určuje složení analyzovaného vzorku. Atomová emisní čárová spektra vznikají přechodem atomů (případně iontů) prvků mezi různými energetickými stavy. Energii atomů lze měnit změnou energie jejich valenčních elektronů. Energetický stav elektronů nelze měnit nepřetržitě, mění se pomocí definovaného množství energie (kvantové energie) (Němcová a kol. 2004; Komárek a kol. 2014).

3.4.2 Využití rentgenového záření (XRD)

Rentgenová difrakce (XRD) patří mezi základní, rychlé a široce využívané metody. Používá se pro hromadnou identifikaci krystalických fází ve velkých, často vícefázových vzorcích. Dále se používá pro detailní analýzu struktury, kam např. spadají také informace o rozměrech jednotlivých buněk. Analyzovaným materiálem může být prášek, který musí být upevněn na speciálním držáku nebo monokrystal. Vzorky by měly být rozemleté na jemnou zrnitost (od μm do desítek nm) a dobře homogenizované. Každý krystal je charakterizován trojrozměrnou strukturou a je ho

možné popsat jako mříž s mřížovými body, kterým přísluší určité hmotné částice. XRD je metoda založena na interakci pevné látky s rentgenovým zářením, kde je vzorek orientován ve všech směrech vzhledem k dopadajícímu záření v daném rozsahu 2θ úhlů. Dopadá-li na krystal svazek monochromatického záření, mohou být paprsky v určitém směru zesíleny a v ostatních směrech vyrušeny. Zdrojem záření je rentgenová lampa a monochromatické záření je získáváno pomocí filtru (tj. folie z látek které pohlcují určitou část záření) nebo pomocí difrakce na monokrystalu. V případě smíšených vzorků se pak doporučuje kombinace XRD s jinými (mikroskopickými) metodami. Naměřené hodnoty z této analýzy pak bývají porovnány s výsledky uvedenými v databázi (Němcová a kol. 2004; Komárek a kol. 2014). Rentgenová difrakce slouží k základní identifikaci oxidů Mn, kdy dle pozorovaných difrakčních linií můžeme identifikovat amorfni nebo krystalické vlastnosti materiálu a dále je možné pozorovat vznik dalších fází, např. krystalické Mn-oxaláty, rodochrozit nebo reziduální cukry z procesu syntézy (Ouředníček et al., 2019)

3.4.3 Mikroskopické techniky (TEM, SEM a jejich kombinace s EDX)

Mezi základní mikroskopické techniky využívané ke studiu morfologických a strukturních vlastností pevných látek patří TEM a SEM, které jsou často kombinovány s EDX (energieově disperzní rentgenová spektroskopie; někdy označována jako EDS), což navíc umožňuje kvantitativní zhodnocení chemického složení. Kombinace techniky SEM a TEM s EDX je popsána např. ve studii Hudcová a kol. (2018), kde se jedná o podrobnou charakteristiku adsorpce zinku na podvojně vrstevnaté hydroxidy obsahující ve své struktuře železo a hořčík. Vzorky byly porovnány před a následně po adsorpci, a to pomocí kombinace technik XRD, TEM, SEM a EDX. Díky metodě XRD byla provedena identifikace struktury syntetizovaného materiálu a možného vzniku nových fází po adsorpci. SEM v kombinaci s EDX, byl použit ke studiu morfologie a chemického složení materiálu. Vnitřní struktura materiálu pak byla vizualizována ve vysokém rozlišení pomocí TEM (Hudcová a kol. 2018).

Transmisní elektronová mikroskopie je časově, instrumentálně a obecně i finančně nákladná analýza vyžadující zkušeného technika. Pro analýzu jsou zapotřebí velmi tenké (100 nm) vzorky, které je možné připravit jako tenké fólie nebo jako jemný prášek, aby byl možný přenos (transmise) paprsku skrz vzorek. Pro tyto vzorky může být nutné ultrazvukové ošetření. Kapka práškové suspenze (za použití ethanolu nebo jiného činidla) se nanese na speciální mřížku vyrobenou z vodivého materiálu (měď, nikl) potaženou uhlíkovou vrstvou a nechá se odpařit. Tím je zajištěno homogenní rozložení částic po celém povrchu mřížky, což zaručuje jejich dobrou viditelnost v TEM. Tato analytická metoda vyžaduje hluboké vakuum, kde je přenášen elektronový paprsek skrz vzorek, což následně poskytuje zobrazení ve velkém rozlišení pro studium částic v nano měřítku. Pomocí metody TEM se dá studovat i morfologie částic, tj. tvar a velikost. V kombinaci s EDX nebo difrakcí vybrané oblasti (SAED) je možné poskytnout informace i o minerální struktuře a elementárním složení (Komárek a kol. 2014). Transmisní elektronový mikroskop je velmi podobný světelnému mikroskopu, ať už konstrukčně, nebo funkčně. U TEM však vzniká obraz díky svazku elektronů, zatímco u světelného mikroskopu je základem interakce se svazkem světelným (Hájková a kol. 2018).

Skenovací elektronová mikroskopie je běžně používaná metoda poskytující důležité informace o morfologii povrchu a elementárním složení vzorku na základě odrazu elektronů. K této analýze jsou potřeba leštěné a tenké vzorky, nebo částice fixované na vodivé pásce či podložce. Vzorky musí být dále potaženy vodivou vrstvou, jako je např. vrstva z uhlíku nebo zlata, která odvádí povrchový náboj. Tato analytická metoda vyžaduje vakuum a k zobrazení vzorku využívá skenování (rastrování) jeho povrchu za použití elektronového paprsku (Komárek a kol. 2014). Skenovací elektronový mikroskop využívá stejný zdroj elektronů jako v případě TEM, ale jinak se od metody TEM zcela liší. Povrch vzorku je skenován (rastrován) postupně řádek po řádku za pomoci skenovacích cívek a pomocí úzkého svazku elektronů, který je elektromagnetickými cívkami na tento vzorek bodově zaostřen. Hlavním rozdílem tedy mezi TEM a SEM je, že na rozdíl od TEM v případě SEM elektrony neprocházejí vzorkem, ale jsou v interakci s povrchem vzorku a výsledek této interakce zaznamenávají v každém bodu pomocí vhodného detektoru. Detektor

sekundárních elektronů (SE) se používá ke studii povrchové topografie vzorku a detektor zpětně odražených elektronů (BSE) zase ke studii rozdílů relativních atomových hmotností jednotlivých entit, ke zkoumání vztahů minerálních fází a také k získání informace o distribuci prvků (Komárek a kol. 2014; Hájková a kol. 2018).

3.4.4 Využití infračerveného záření (FTIR)

Infračervená spektroskopie je analytická metoda využívající infračervenou část elektromagnetického záření, které interaguje s analyzovaným vzorkem a výsledkem je závislost absorpce záření na vlnové délce záření (spektrum). Tato metoda se využívá k získání informací o molekulové struktuře, přítomnosti funkčních skupin a obecně o zastoupení látek ve vzorku. Infračervené spektrometry můžeme rozdělit do tří skupin, mezi které patří disperzní IČ spektrometry, nedisperzní IČ spektrometry a IČ spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR). V případě FTIR je zdrojem záření keramická tyčinka, která po zahřátí emituje spojitě infračervené záření, které následně dopadá na dělič paprsků pod úhlem 45°. Dělič paprsků pak na pohyblivé zrcadlo propustí jen 50 % záření a zbylá procenta odrazí na zrcadlo pevné. Tato zrcadla jsou na sebe kolmá a paprsky se na nich vzájemně odrážejí. Paprsky pak interferují na děliči paprsků podle aktuální polohy pohyblivého zrcadla. Paprsek, který je díky tomuto procesu rekombinovaný, se následně odráží do kyvetového prostoru, kde se nachází vzorek. Výsledný signál pak dopadá na detektor. Velkou výhodou IČ spektroskopie je možnost měřit vzorky ve všech skupenstvích a také pomocí různých měřících technik (např. transmittanční techniky a reflektanční techniky). Pro měření vzorků jako jsou vodné roztoky a emulze, které silně absorbují infračervené záření, je vhodná technika zeslabené úplné reflektance (ATR), která spadá pod reflektanční (odrazovou) techniku. Výhodou techniky ATR je minimální příprava vzorku pro analýzu. Je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu (Novotná a kol. 2011). V případě oxidů Mn může být FTIR využit k další identifikaci materiálů, a to díky charakteristickým funkčním skupinám souvisejícím s vazebným uspořádáním, které jsou viditelné ve FTIR spektru (Ouředníček a kol. 2019)

4 Experimentální část

4.1 Metodika

4.1.1 Použité roztoky a chemikálie

K přípravě roztoků pro jednotlivé experimenty byla použita demineralizovaná voda, která je v laboratořích standardně k tomuto účelu využívána (18,2 MΩ). Všechny využitě chemikálie byly analytické čistoty bez dalších úprav. Pro syntézu AMO byl využit KMnO_4 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (glukóza) a $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sacharóza). Složení melasy využitě k syntéze AMO-M lze najít v Ouředníček a kol. (2019). Ke každému adsorpčnímu experimentu bylo dále zapotřebí připravit roztok zinku (s použitím $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nebo kadmia (s použitím $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a požadového elektrolytu (s použitím NaNO_3) o dané koncentraci. Navážka byla vypočítána pomocí vzorce:

$$m = c \cdot V \cdot M \quad \text{kde,} \quad (1)$$

mnavážka rozpuštěné látky (g)

ckoncentrace rozpuštěné látky (mol/l)

Vobjem roztoku (l)

Mmolární hmotnost rozpuštěné látky (g/mol)

Pro adsorpční experimenty bylo vždy vypočteno adekvátní množství $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aby byl získán 10^{-4} M roztok. Pro dodržení konstantní iontové síly v roztoku byl pro každý roztok připraven požadový elektrolyt o koncentraci 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M NaNO_3 (v případě sorpce Cd jen 10^{-1} M a 10^{-3} M). Různé iontové síly byly zvoleny pro posouzení jejího vlivu na adsorpční proces.

4.1.2 Syntéza AMO-G, AMO-S, AMO-M

Obecně platí, že AMO může být relativně snadno připraven pomocí modifikované syntézy birnesitu, při které se používá manganistan draselný (KMnO_4) a jednoduché cukry jako redukční činidla. Syntéza AMO v rámci této diplomové

práce byla založena na metodice dle Ching a kol. (1995) modifikované dle Ouředníček a kol. (2019). Tato původní syntéza se obvykle používá pro syntézu birnesitu, avšak vynechání kroku zahřívání umožňuje získat amorfní oxidy manganu (Della Puppa a kol. 2013; Ettlér a kol. 2015; Ouředníček a kol. 2019).

Standardní syntéza AMO se však nejčastěji řídí postupem dle Della Puppa a kol. (2013), kdy je rovněž použita modifikovaná syntéza dle Ching a kol. (2013), avšak podmínky se od novější studie Ouředníček a kol. (2019) liší. Jedná se o metodu sol-gel, která ve finálním kroku umožňuje syntézu birnesitu (AMO je meziproduktem této syntézy). Tato metoda byla doposud využita v řadě studií zabývajících se syntézou a aplikací AMO (Ettlér a kol. 2015; Michálková a kol. 2014, 2016). Syntéza spočívá v redukci KMnO_4 , kdy se přidá 0,5 litru 1,4 M roztoku glukózy do 0,5 litru 0,4 M roztoku manganistanu draselného (KMnO_4). Po vytvoření gelové směsi je tato suspenze filtrována a následně promyta ve 2 litrech destilované vody za účelem odstranění přebytku reaktantů. Gel je poté ponechán k sušení při pokojové teplotě. Poslední krok dle metodiky Ching a kol. (1995), kdy dochází k zahřívání (kalcinaci) při teplotě 400 °C, byl vynechán. Nevýhodou tohoto postupu je neekonomický poměr vstupních surovin vedoucí k nadbytku vedlejších produktů (např. Mn-oxaláty) a nezreagovaných reziduí (např. glukóza). Další nevýhodou je využití glukózy jako redukčního činidla, kdy se jedná ve srovnání s jinými cukry o finančně nákladnější surovinu.

Materiály v této diplomové práci byly připraveny dle inovovaného postupu uvedeného ve studii Ouředníček a kol. (2019). Jednalo se o amorfní oxidy manganu (AMO) syntetizované pomocí různých cukrů, a to glukózy (AMO-G), sacharózy (AMO-S) a melasy (AMO-M). Cílem původní studie bylo najít optimální molární poměr manganu a cukru (studovány byly poměry 1:1; 1:1,5 a 1,5:1), maximalizovat výtěžek konečného produktu a najít ekonomicky výhodnější řešení pomocí využití levných cukrů jako redukčních činidel. Ve studii bylo připraveno 9 různých vzorků AMO, a to kombinací 3 navržených poměrů a ze 3 navržených druhů cukru. V porovnání s Della Puppa a kol. (2013) se zvýšil výtěžek konečného produktu, a navíc se snížil obsah zbytkové vody o cca 86 % ve srovnání s výše uvedenou studií.

Také se snížila cena finálních produktů využitím levnějších cukrů, jako je melasa a sacharóza ve srovnání s glukózou. V této diplomové práci byly pro adsorpci zinku a kadmia použity AMO-G, AMO-S a AMO-M v molárním poměru mangan:cukr = 1:1.

Jak již bylo uvedeno, syntéza AMO v rámci této diplomové práce byla provedena dle Ouředníček a kol. (2019). Konkrétně byl připraven roztok manganistanu draselného (0,7 M; 90 ml) a daného cukru, tj. glukózy (3,2 M; 19,7 ml), sacharózy (přepočteno na obsah glukózy v molekule sacharózy; 5 M; 6,3 ml) nebo melasy (přepočteno dle hustoty a obsahu sacharózy v dodané melase; 14,8 ml). Uvedené koncentrace téměř odpovídaly teoretické hodnotě maximální koncentrace, kdy je ještě možné danou látku rozpustit. Pro zvýšení rozpustnosti bylo však nezbytné zahřát roztok manganistanu draselného na 40°C. Na rozdíl od uvedené studie byly materiály v této diplomové práci připraveny tak, že byl roztok manganistanu draselného pomalu přidán (za intenzivního míchání) do roztoku cukru. Malé přídavky byly nezbytné v důsledku bouřlivé reakce. Po přidání veškerého manganistanu draselného byla směs krátkou dobu míchána a následně filtrována pomocí vakuové filtrační aparatury. Vzniklý materiál byl sušen za pokojové teploty a následně síťován na velikost částic < 250 μm.

4.1.3 Adsorpční experimenty

a) Příprava roztoků a pevného materiálu pro experiment

Jak již bylo uvedeno výše, pro adsorpční experiment v této diplomové práci byla využita koncentrace zinku a kadmia 10^{-4} M v pozadřovém elektrolytu o koncentracích 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M (v případě sorpce Cd jen 10^{-1} M a 10^{-3} M). Nejdříve byl na analytických vahách navážen hexahydrát dusičnanu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tetrahydrát dusičnanu kademnatého ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a dusičnan sodný (NaNO_3). Následně byla navážená pevná fáze převedena pomocí trychtýře a stříčky do odměřené baňky o objemu 2 litry, která byla následně doplněna demineralizovanou vodou (po rysku). Stejným způsobem byl připraven roztok kadmia. Oba tyto roztoky byly následně důkladně promíchány, aby se jednotlivé složky náležitě rozpustily. Dále byl na analytických vahách dle typu adsorpčního

experimentu navážen pevný (sorpční) materiál (25 mg), tzn. AMO-G, AMO-S nebo AMO-M. Tento materiál byl navážen do kádinek o objemu 100 ml, ve kterých následně probíhal adsorpční experiment. Po navážení byl k AMO pomocí pipety přidán již připravený roztok o potřebné koncentraci a typu kontaminantu (Zn nebo Cd), a to v takovém množství, aby byl dosažen poměr pevné/kapalné fáze 1 g/l, tj. k 25 mg AMO bylo přidáno 25 ml roztoku.

b) Adsorpční hrany

Adsorpční hrany jsou standardně používány pro studium adsorpčního chování rizikových kovů na různé adsorbenty, jako jsou např. oxidy železa a manganu (Qinghai a kol. 2015). Vyjadřují závislost adsorbovaného množství (v %) na hodnotě pH a jsou základem pro následné pokročilé mechanistické adsorpční modelování. Standardně jsou adsorpční hrany konstruovány za použití různých koncentrací kovů a při různých iontových silách (pro vyhodnocení elektrostatických účinků vyplývajících z různých iontových sil). Každá adsorpční hrana je realizována titrací směsí pomocí HNO_3 a NaOH . Procento adsorbovaných kovů se vypočítá jako rozdíl mezi koncentrací kovu v počáteční kontrolní alikvotní části a koncentrací v roztoku po sorpci (Komárek a kol. 2014). Dle stejného principu byly provedeny experimenty v rámci této diplomové práce, kdy bylo cílem analyzovat adsorpci zinku a kadmia na AMO-G, AMO-S a AMO-M při hodnotách pH (3-8) a iontových sil (10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M). Postup samotného experimentu probíhal tak, že již připravená směs (v kádinkách) (viz. kapitola 4.1.3 Adsorpční experimenty; a. Příprava roztoků a pevného materiálu pro experiment) byla umístěna na orbitální třepačku (GLF 3005), kde byla následně míchána po dobu 2 hodin. Čas nezbytný k dosažení rovnováhy byl stanoven na základě studie Ouředníček a kol. (2019). Po celou dobu míchání bylo upravováno pH v jednotlivých kádinkách na požadovanou hodnotu (3-8) pomocí NaOH a HNO_3 (o koncentraci 1 M, 10^{-1} M, 10^{-2} M). Měření pH bylo provedeno pomocí pH metrů (pH7310, WTW, Germany) s využitím pH sond (SenTix 33 41, WTW, Germany). Přístroje byly kvůli co nejpřesnějším výsledkům před každým měřením zkalibrovány pomocí třech pufrů (pH 4,01, 7,00 a 10,00). Po dosažení dvou hodinového limitu byly pomocí pipety odebrány vzorky (10 ml), které byly následně převedeny do stříkačky s filtrem s celulósovou membránou o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$

a přefiltrovány do zkumavek, aby byl roztok zbaven pevné fáze kvůli následným analýzám. Adekvátní množství získaných vzorků (1 ml) bylo následně převedeno pomocí pipety do dalších zkumavek, kde byly zředěny demineralizovanou vodou (9 ml), aby bylo získáno výsledné ředění 10x. Závěrečným krokem bylo odeslání vzorků k analýze, která byla provedena pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent Technologies 700 Series). Na základě zasláných výsledků bylo získáno celkové množství prvků obsažených v roztocích (v mg/l) a bylo vypočteno adsorbované množství zinku a kadmia na pevný materiál (AMO) tím, že byla dána do poměru koncentrace před adsorpcí (tj. před přidáním pevné fáze) a koncentrace v roztoku po adsorpci. Bylo rovněž zhodnoceno množství uvolněného Mn (v mg/l) během experimentu. Dále byla provedena analýza dat (počáteční koncentrace Zn a Cd) pomocí programu Visual MINTEQ, kde byla zjištěna možná precipitace nové pevné fáze. Vybrané vzorky před a po adsorpci byly změřeny pomocí XRD.

c) Visual MINTEQ

Ke stanovení speciace zinku a kadmia v roztoku během adsorpčního experimentu (při různých hodnotách pH a rozdílné síle elektrolytu) bylo provedeno modelování možné precipitace pevné fáze pomocí programu Visual MINTEQ. Jedná se o počítačový program, který vytváří chemicky rovnovážné modely, které slouží ke stanovení speciace anorganických sloučenin ve vodných roztocích, dále také pro výpočet rovnováhy, sorpce, rozpustnosti a dalších vlastností kovů, kdy je možné zadávat a vyplňovat volitelné vstupní hodnoty (např. hodnotu pH, teplotu, iontovou sílu a koncentraci jednotlivých chemických komponent) (Gustafsson 2013).

Bylo zapotřebí stanovit saturační indexy pro možné vysrážené fáze pro všechny hodnoty pH a jednotlivé síly elektrolytu (10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M). V diplomové práci pak byly uvedeny výsledky pro pH (7-8). Saturační index (index nasycení; SI) je vyjádřen jako logaritmus podílu iontové aktivity látky a její rozpustnosti. Slouží k výpočtu rozpustnosti minerálů, díky danému množství usazeného minerálu. Saturační index určuje stupeň nasycení (tj. roztok nasycený, nenasycený nebo přesycený) a je definován jako:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \text{ kde,} \quad (2)$$

SI.....saturační index

IAP.....iontová aktivita látky

K_{sp}.....rovnovážná konstanta rozpustnosti látky

Pokud se $IAP = K_{sp}$, pak je *SI* roven nule a roztok je v rovnovážném stavu s minerálem. Jestliže je hodnota $SI > 0$, pak se jedná o přesycený roztok a daný minerál se vysráží (dojde k precipitaci). Naopak, pokud je $SI < 0$, jedná se o nenasycený roztok a minerál se bude v roztoku rozpouštět (Šráček a Zeman 2004; Merkel a kol. 2005; Doubra a kol. 2017).

d) XRD

Identifikace studovaných materiálů před a po sorpci byla provedena metodou XRD pomocí přístroje D2 PHASER XE-T (Bruker) v rozsahu $5-70^\circ 2\theta$ s velikostí kroku $0.04^\circ 2\theta$ a časem 1.33 s na jeden krok. Takto byly změřeny difraktogramy všech materiálů před sorpcí, po třepání v pozadřovém elektrolytu při pH 5 a 7 a po sorpci Zn a Cd při pH 5 a 7. Třepání v elektrolytu bylo provedeno za stejných podmínek jako u vzorků v roztoku Zn a Cd. Získané informace sloužily ke zhodnocení vlivu pH a přítomnosti Zn/Cd na stabilitu materiálů. U vzorků získaných po sorpci Zn/Cd byl dále zkoumán možný vznik nové pevné fáze za daných podmínek experimentu a případně další strukturní změny.

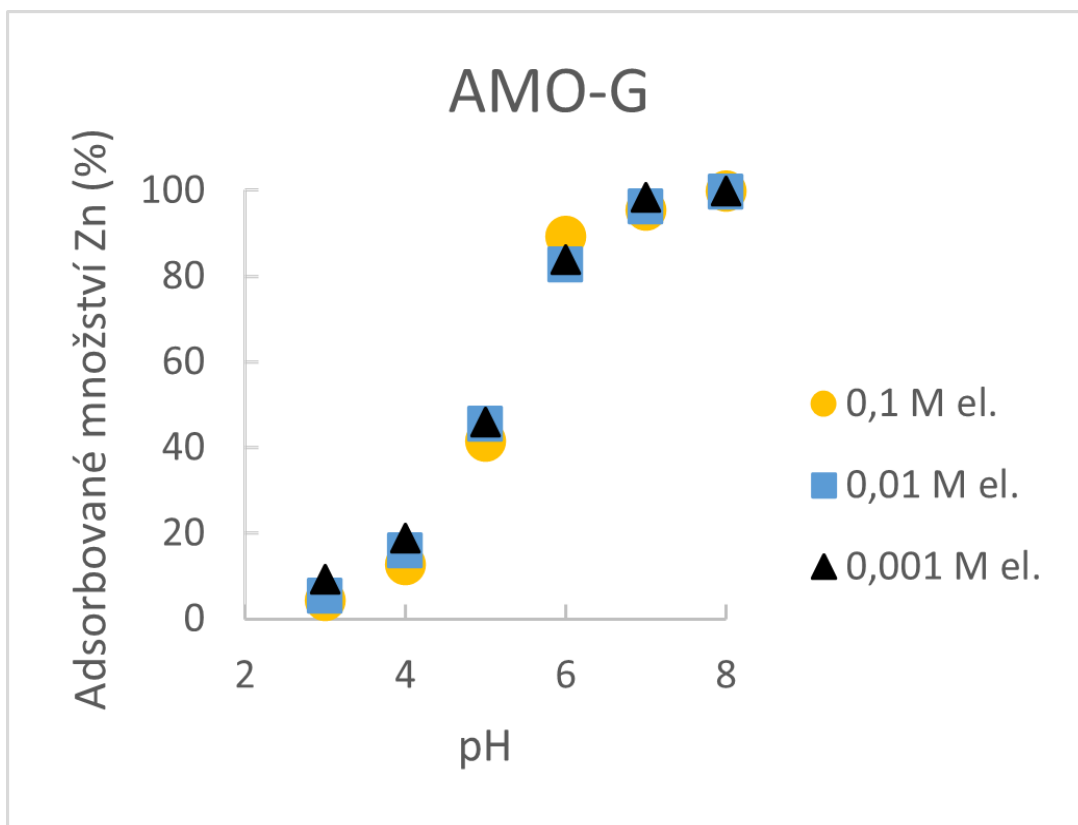
4.2 Výsledky

4.2.1 Adsorpční experimenty

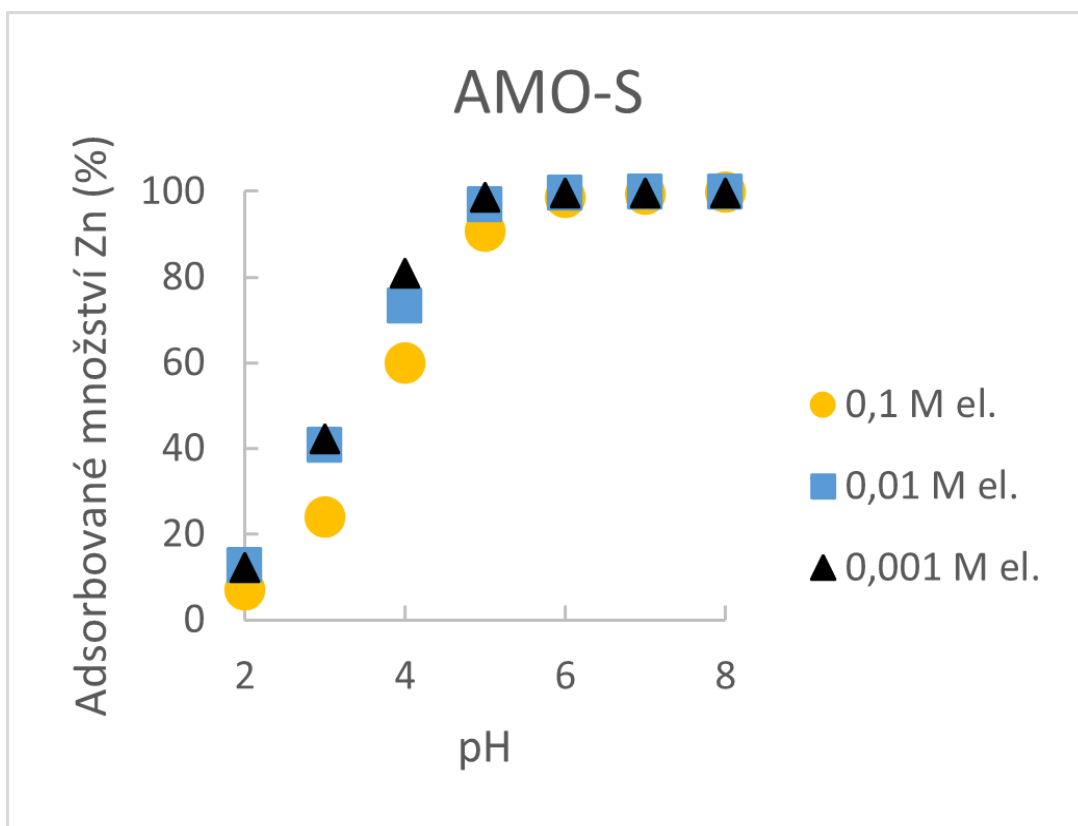
a) Adsorpce Zn na AMO-G, AMO-S a AMO-M

Na obr. č. 1-3 lze vidět množství adsorbovaného Zn (v %) na materiál AMO-G (obr. č. 1), AMO-S (obr. č. 2) a AMO-M (obr. č. 3) při počáteční koncentraci Zn 10^{-4} M, při rozdílných hodnotách pH (3-8) a koncentracích elektrolytu, tj. při různých iontových silách (10^{-1} M, 10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO₃) (označeno body). V případě

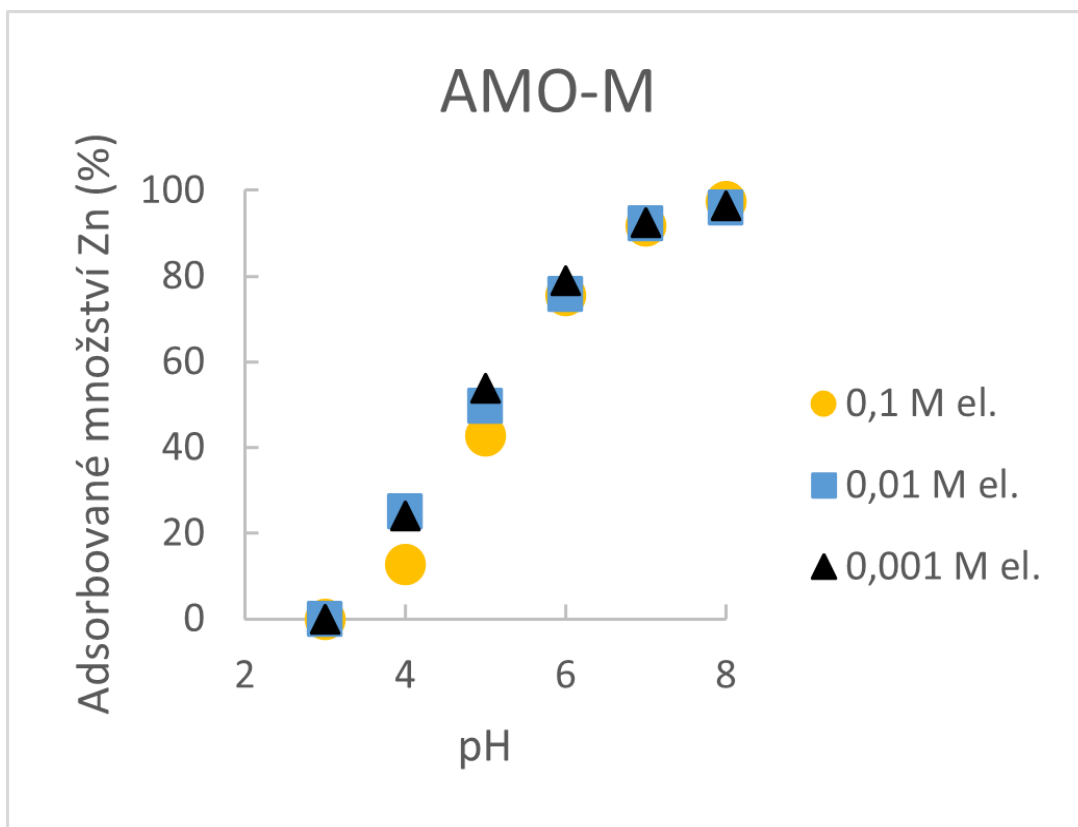
AMO-S začínala sorpce již na hodnotách pH 2. Jak je patrné z obr. č. 1, sorpce Zn na AMO-G probíhala ve všech elektrolytech obdobně, což znamenalo téměř zanedbatelný vliv iontové síly. Sorpce začínala probíhat v malém množství při hodnotě pH 3 a postupně se zvyšovala. K velkému zvýšení sorbovaného množství došlo mezi hodnotami pH 5 a pH 6, a to z hodnot kolem 40 % na hodnotu kolem 80 %. Téměř 100 % bylo dosaženo při pH 8. Na obr. č. 2 jsou znázorněny adsorpční hrany Zn na AMO-S. Je patrné, že sorpce Zn začala při nižších hodnotách pH než v případě sorpce na AMO-G, a to při hodnotách pH 2. Sorpce probíhala v jednotlivých elektrolytech mírně rozdílně, a to převážně při hodnotách pH 2-5. Výraznější rozdíly hodnot sorbovaného množství jsou patrné hlavně při porovnání nejsilnějšího elektrolytu se slabšími elektrolyty. V případě elektrolytu 10^{-1} M se při pH 2 sorbovalo 7 % Zn, zatímco v elektrolytu 10^{-2} M a 10^{-3} M se při této hodnotě pH sorbovalo 12 % Zn. Při pH 3 se v elektrolytu 10^{-1} M sorbovalo 24 % Zn, při pH 4 okolo 60 % Zn a při pH 5 téměř 91 % Zn. Ve slabších elektrolytech probíhala sorpce obdobně až na sorpci probíhající při pH 4. Při pH 3 se sorbovalo v obou slabších elektrolytech kolem 40 % Zn, při pH 4 se v elektrolytu 10^{-2} M sorbovalo 73 % Zn, zatímco v elektrolytu 10^{-3} M se sorbovalo téměř 81 %. Při pH 5 se v elektrolytu 10^{-2} M a 10^{-3} M sorbovalo okolo 97 % Zn. Od hodnoty pH 6 probíhala sorpce ve všech elektrolytech obdobně, kdy se sorbovalo téměř 99 %, přičemž se tato hodnota nepatrně zvyšovala až po pH 8. Na obr. č. 3 je zobrazena sorpce Zn na AMO-M. Ve srovnání s AMO-S začínala sorpce Zn až při hodnotách pH vyšších než 3. Při nižších hodnotách pH, tj. 4-5, byly u AMO-M pozorovány rozdíly v sorpci v závislosti na koncentraci elektrolytu. V případě elektrolytu 10^{-1} M se při pH 4 sorbovalo 13 % Zn, při pH 5 téměř 43 % a potom došlo k poměrně pozvolnému nárůstu sorbovaného množství, kdy se při pH 6 sorbovalo 75 % Zn, při pH 7 kolem 91 % a při pH 8 necelých 98 %. V případě dalších dvou elektrolytů o koncentraci 10^{-2} M a 10^{-3} M, se při pH 4 sorbovalo necelých 25 %, při pH 5 okolo 50 % a od pH 6 sorpce probíhala podobně jako v případě elektrolytu o nejsilnější koncentraci 10^{-1} M. V případě sorpce Zn na AMO-S a AMO-M lze tedy pozorovat pouze malý vliv iontové síly, a to převážně v rozmezí pH (4-5). Naopak u AMO-G je vliv iontové síly zanedbatelný.



Obrázek 1: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Zn na AMO-G



Obrázek 2: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Zn na AMO-S

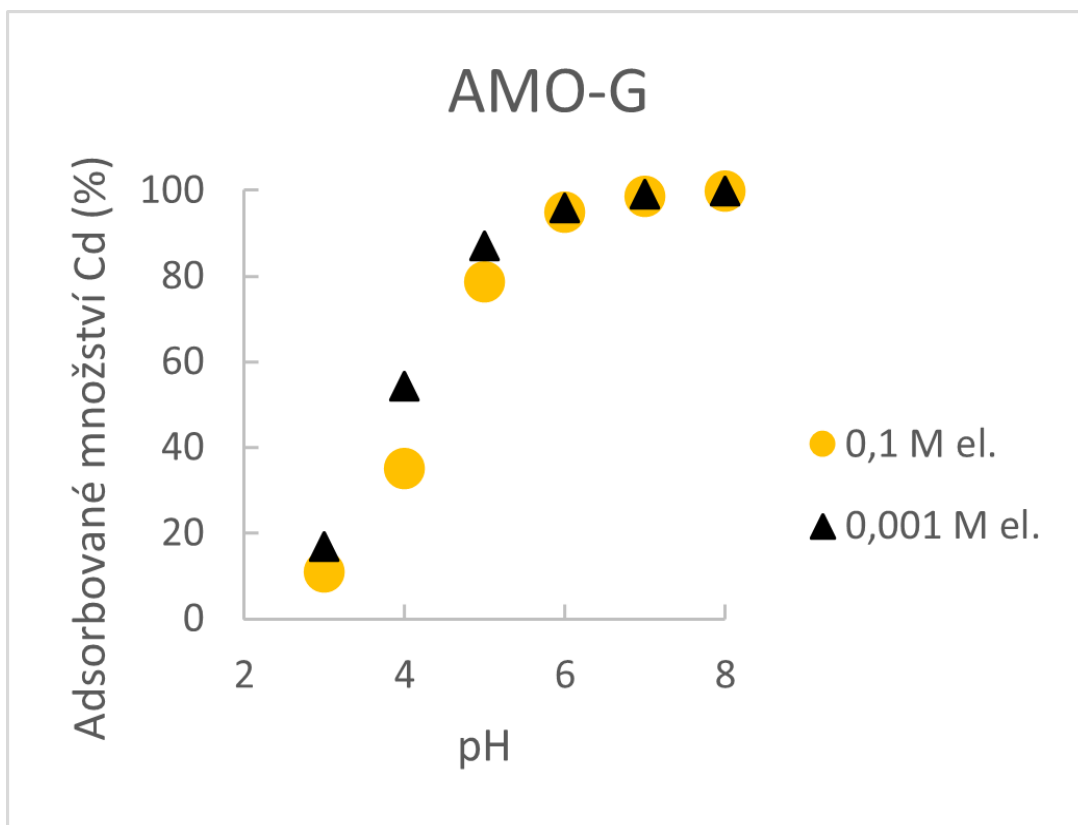


Obrázek 3: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Zn na AMO-M

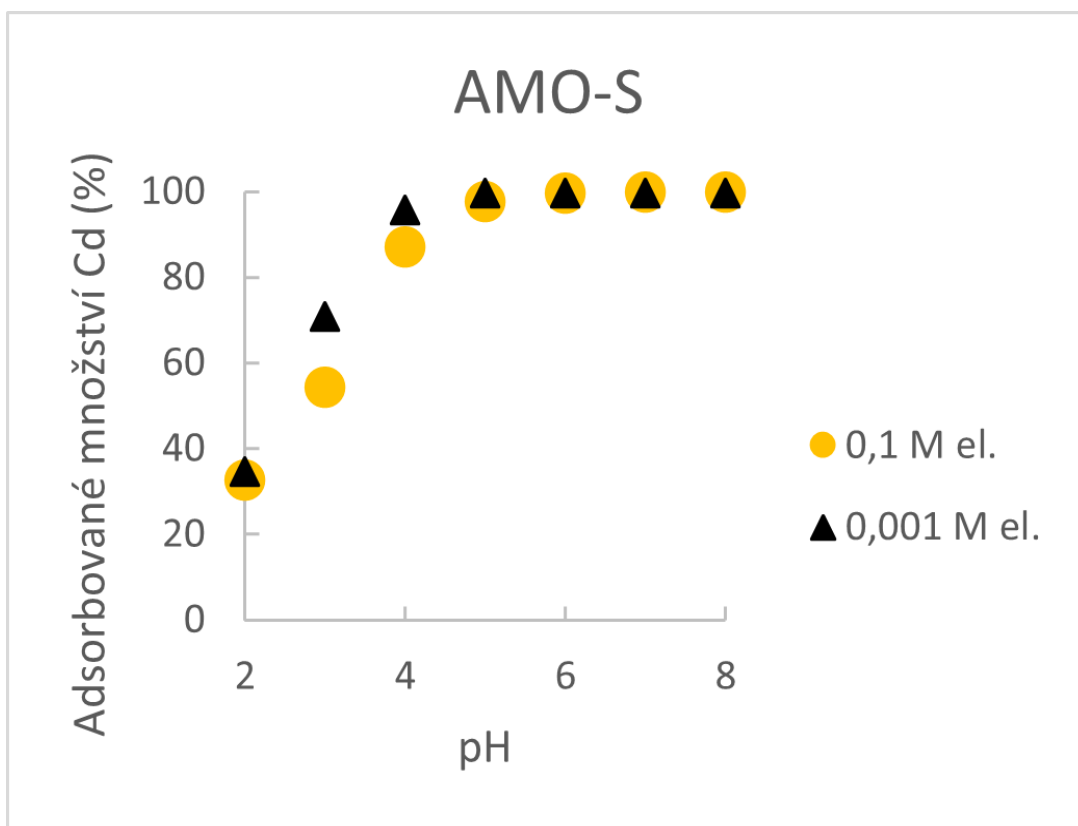
b) Adsorpce Cd na AMO-G, AMO-S a AMO-M

Na obr. č. 4-6 lze vidět množství adsorbovaného Cd (v %) na materiál AMO-G (obr. č. 4), AMO-S (obr. č. 5) a AMO-M (obr. č. 6) při počáteční koncentraci Zn 10^{-4} M, při rozdílných hodnotách pH (3-8) a koncentracích elektrolytu, tj. při různých iontových silách (10^{-1} M a 10^{-3} M NaNO_3) (označeno body). Jelikož byly očekávány podobné výsledky z hlediska vlivu iontové síly jako u Zn, nebyla měřena sorpce Cd v elektrolytu 10^{-2} M. Jak je zobrazeno na obr. č. 4, při využití silnějšího elektrolytu 10^{-1} M, začala probíhat sorpce Cd na AMO-G při hodnotách pH 3, kdy se sorbovalo téměř 11 % Cd. Mezi hodnotami pH 4, kdy se sorbovalo 35 % Cd, a pH 5 došlo k výraznému nárůstu, a to až na 79 %. Od pH 6 se množství sorbovaného Cd mírně zvyšovalo z 95 % na téměř 100 % při pH 8. V případě elektrolytu 10^{-3} M, se při pH 3 již sorbovalo 17 % Cd, při pH 4 kolem 54 % Cd a při pH 5 dosahovalo sorbované množství 87 %. Od pH 6 probíhala sorpce obdobně jako v silnějším elektrolytu 10^{-1} M. Na rozdíl od sorpce Cd na AMO-G, začala probíhat sorpce na AMO-S již při pH

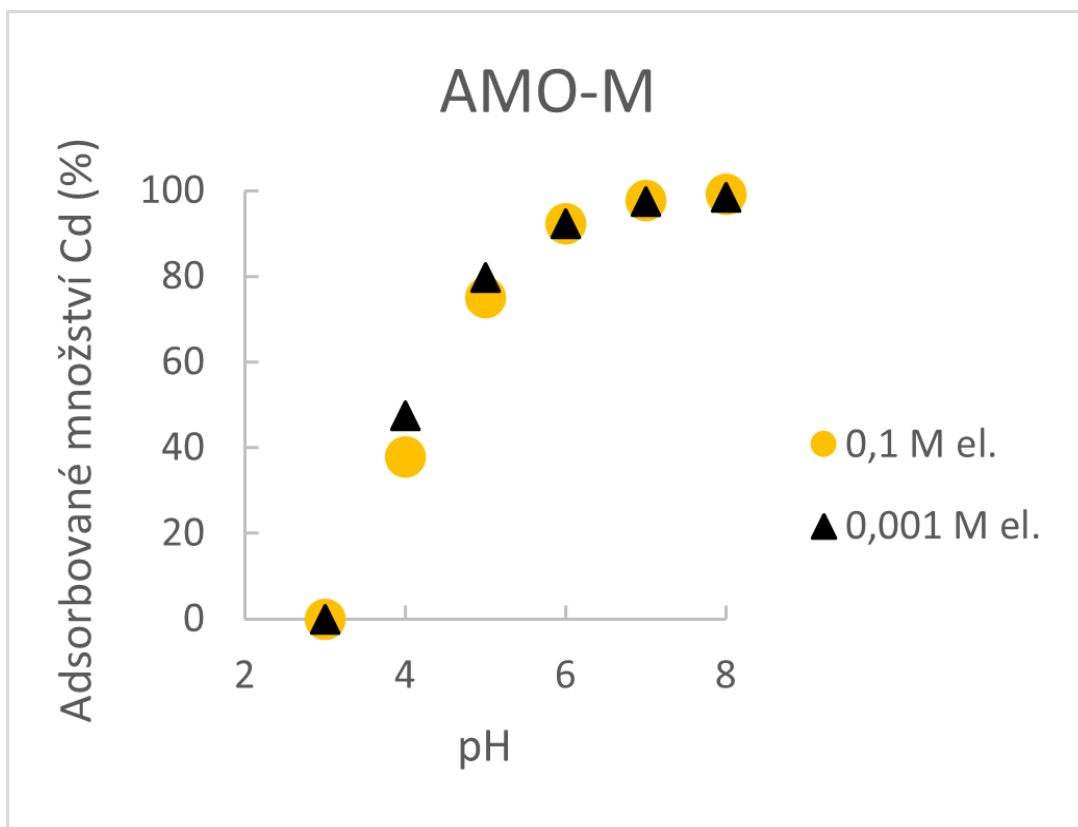
2, kdy se v případě obou elektrolytů sorbovalo přes 30 % Cd (obr. č. 5). Množství sorbovaného Cd se u obou elektrolytů výrazněji lišilo při pH 3 a 4. V elektrolytu 10^{-1} M se při pH 3 sorbovalo 54 % Cd a při pH 4 kolem 87 %, zatímco v elektrolytu 10^{-3} M se při pH 3 sorbovalo již 70 % Cd a při pH 4 sorbované množství dosahovalo téměř 96 %. Při vyšších hodnotách pH (5-8) pak sorpce probíhala u obou elektrolytů obdobně, kdy se od pH 5 sorbovalo okolo 98 % Cd, přičemž tato hodnota postupně rostla se zvyšujícím se pH, až při pH 8 dosáhla téměř 100 %. Na obr. č. 6 jsou znázorněny adsorpční hrany Cd na AMO-M. Je patrné, že se Cd ani v jednom elektrolytu při pH 3 ještě nezačalo sorbovat. Sorbované množství Cd se v jednotlivých elektrolytech výrazněji lišilo při pH 4 a 5. V případě elektrolytu 10^{-1} M se při pH 4 sorbovalo téměř 38 % a při pH 5 kolem 75 %, zatímco v elektrolytu 10^{-3} M se při pH 4 sorbovalo téměř 48 % a při pH 5 již 80 %. Od pH 6 probíhala sorpce pro oba elektrolyty obdobně, kdy se při pH 6 sorbovalo kolem 92 % a tato hodnota se postupně zvyšovala až po pH 8, kdy bylo sorbováno kolem 99 %. Ve všech případech lze pozorovat pouze malý vliv iontové síly, a to převážně v rozmezí pH (4-5). Na rozdíl od Zn byl však malý vliv iontové síly pozorován i u AMO-G.



Obrázek 4: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Cd na AMO-G



Obrázek 5: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Cd na AMO-S



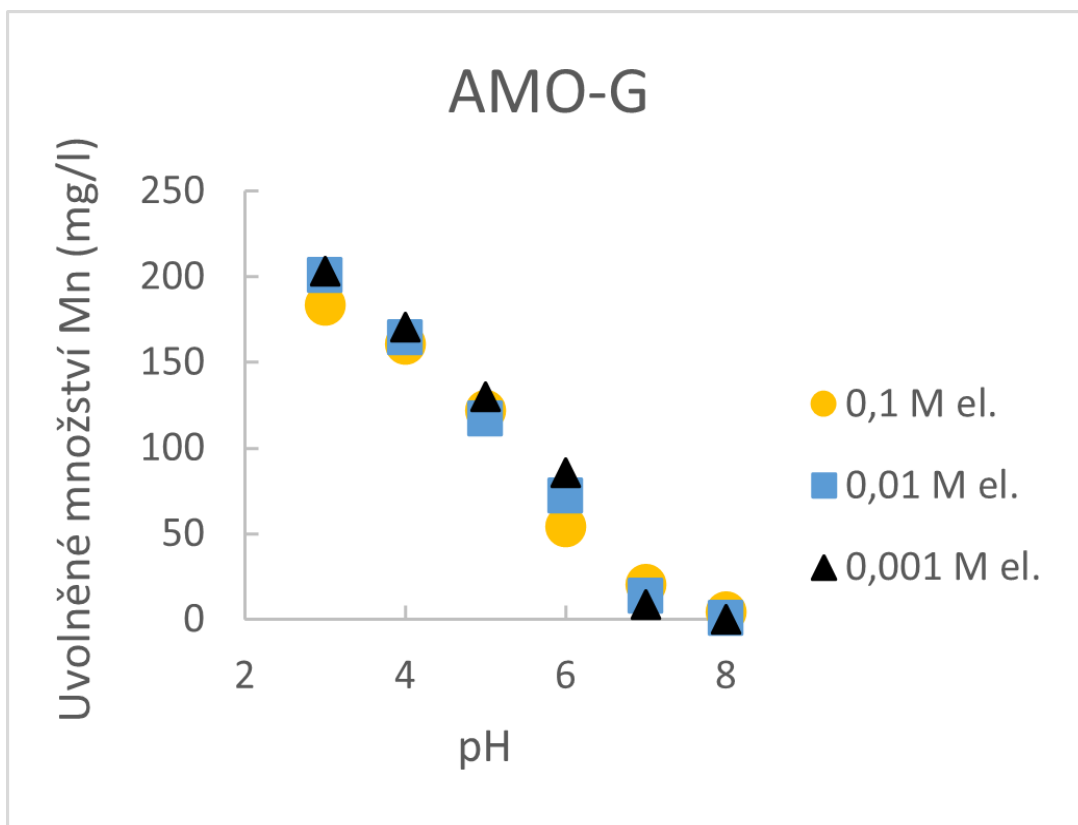
Obrázek 6: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Cd na AMO-M

4.2.2 Stabilita materiálů

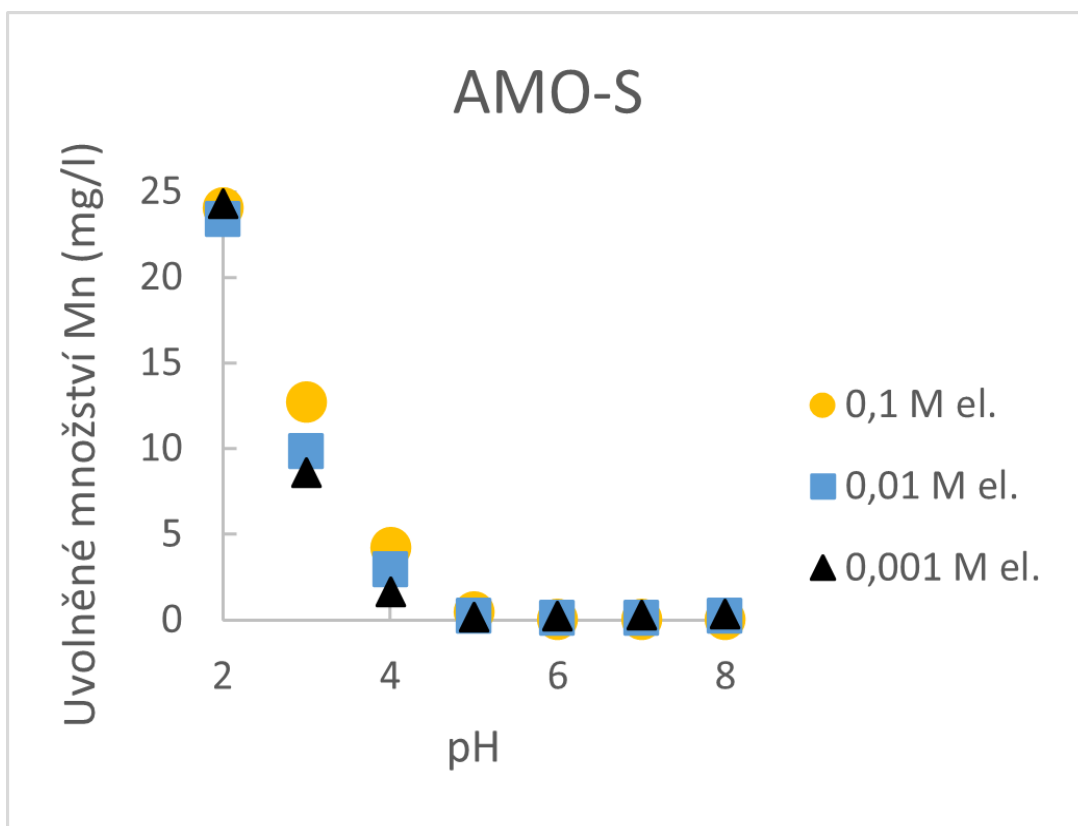
a) Množství uvolněného Mn při sorpci Zn

Na obr. č. 7-9 lze vidět uvolněné množství Mn z AMO-G (obr. č. 7), AMO-S (obr. č. 8) a AMO-M (obr. č. 9) při koncentraci Zn 10^{-4} M, rozdílných hodnotách pH (3-8) a koncentracích elektrolytu, tj. při různých iontových silách (10^{-1} M, 10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO₃) (označeno body). Na obr. č. 7 je zobrazena stabilita AMO-G. Největší množství Mn se ve všech elektrolytech uvolnilo při pH 3. V případě elektrolytu 10^{-1} M se při pH 3 uvolnilo 183 mg/l, zatímco v elektrolytu 10^{-2} M a 10^{-3} M se uvolnilo kolem 200 mg/l. Tyto hodnoty dosahují téměř 20 % z celkového přidaného AMO. Uvolněné množství se ve všech elektrolytech postupně se zvyšujícími se hodnotami pH snižovalo, kdy se při pH 7 uvolňovalo přibližně 10x méně Mn ve srovnání s pH 3, tj. 20 mg/l (v elektrolytu 10^{-1} M), kolem 14 mg/l (v elektrolytu 10^{-2} M) a 9 mg/l (v elektrolytu 10^{-3} M). Při pH 8 se již uvolnilo jen malé množství Mn. Dále bylo porovnáno uvolněné množství Mn v požadovém elektrolytu 10^{-1} M NaNO₃ (bez Zn) s uvolněným množstvím Mn v roztoku Zn ve stejném

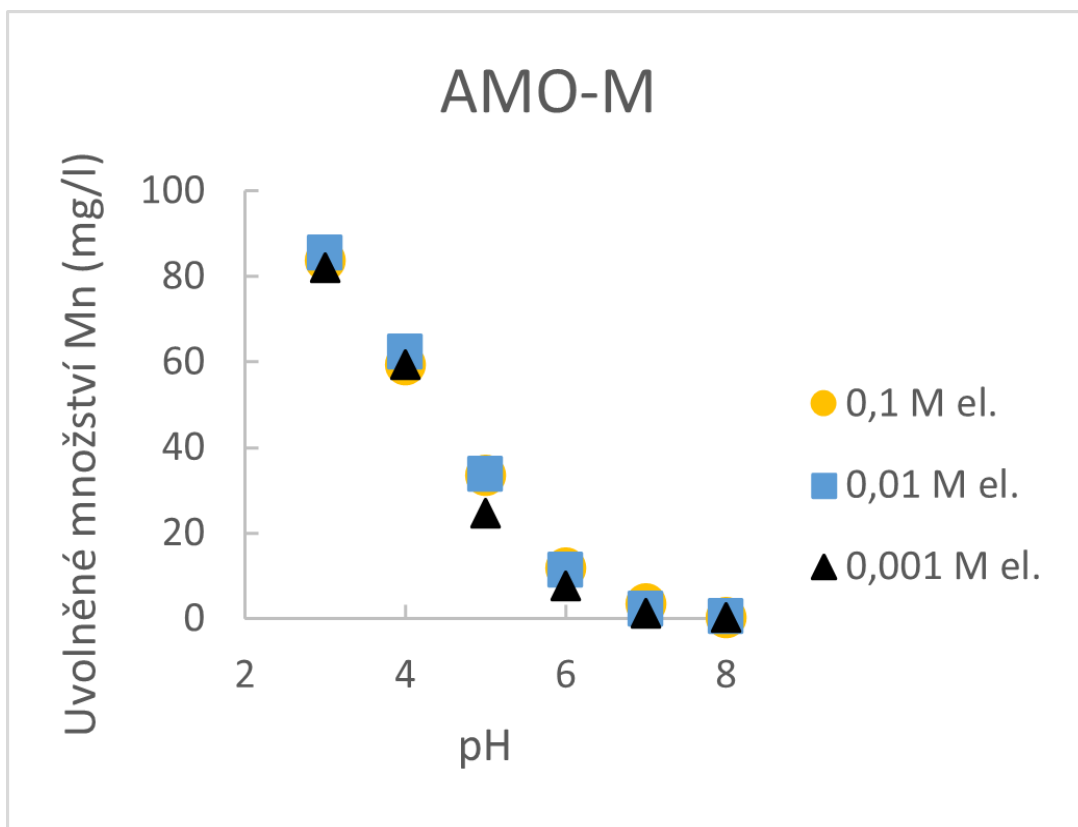
pozad'ovém elektrolytu. Při pH 5 se v pozad'ovém elektrolytu uvolnilo 8 % Mn (z celkového množství přidaného AMO) a v roztoku Zn se uvolnilo 12 %. Při pH 7 se v pozad'ovém elektrolytu uvolnilo pouze 1,6 % Mn (z celkového množství přidaného AMO) a v roztoku Zn se uvolnilo 2 %. V pozad'ovém elektrolytu se tedy uvolnilo nižší množství Mn než v roztoku Zn. Na obr. č. 8 je zobrazeno uvolněné množství Mn z AMO-S. Při pH 2 se ve všech elektrolytech uvolňovalo podobné množství Mn, a to kolem 24 mg/l, což je významně méně ve srovnání s uvolňováním Mn z AMO-G při nízkých hodnotách pH. Při pH 3 a 4 se uvolněné množství Mn ve všech elektrolytech lišilo, kdy se v elektrolytu 10^{-1} M při těchto hodnotách pH uvolňovalo větší množství Mn než v případě obou slabších elektrolytů. Od pH 5 byl AMO-S téměř stabilní, kdy se uvolňovalo jen nepatrné množství Mn. Porovnáno také bylo uvolněné množství Mn v pozad'ovém elektrolytu 10^{-1} M NaNO_3 s uvolněným množstvím Mn v roztoku Zn o stejné koncentraci elektrolytu. Při pH 5 se v pozad'ovém elektrolytu uvolnilo 0,06 mg/l Mn a v roztoku Zn se uvolnilo 0,44 mg/l Mn. Při pH 7 se v pozad'ovém elektrolytu i v roztoku Zn uvolnilo shodně 0,01 mg/l Mn. Při pH 5 bylo tedy uvolněné množství Mn v pozad'ovém elektrolytu nižší než v případě roztoku Zn, avšak v obou těchto případech bylo celkové množství uvolněného Mn téměř zanedbatelné. Při pH 7 k uvolňování Mn téměř nedocházelo a hodnoty byly pro oba roztoky totožné. Na obr. č. 9 je zobrazena stabilita AMO-M. Uvolňování Mn probíhalo ve všech elektrolytech obdobně. Při pH 3 se uvolnilo kolem 80 mg/l Mn, přičemž tato hodnota postupně s vyššími hodnotami pH klesala, kdy se při pH 8 uvolnilo jen malé množství Mn. V případě stability AMO-M bylo rovněž porovnáno uvolněné množství Mn v pozad'ovém elektrolytu 10^{-1} M NaNO_3 s uvolněným množstvím Mn v roztoku Zn o stejné koncentraci, které se při obou studovaných hodnotách pH ukázalo stejné. Při pH 5 se uvolnilo 3 % Mn a při pH 7 se uvolnilo 0,3 % Mn z celkového množství přidaného AMO.



Obrázek 7: Množství uvolněného Mn z AMO-G při sorpci Zn



Obrázek 8: Množství uvolněného Mn z AMO-S při sorpci Zn

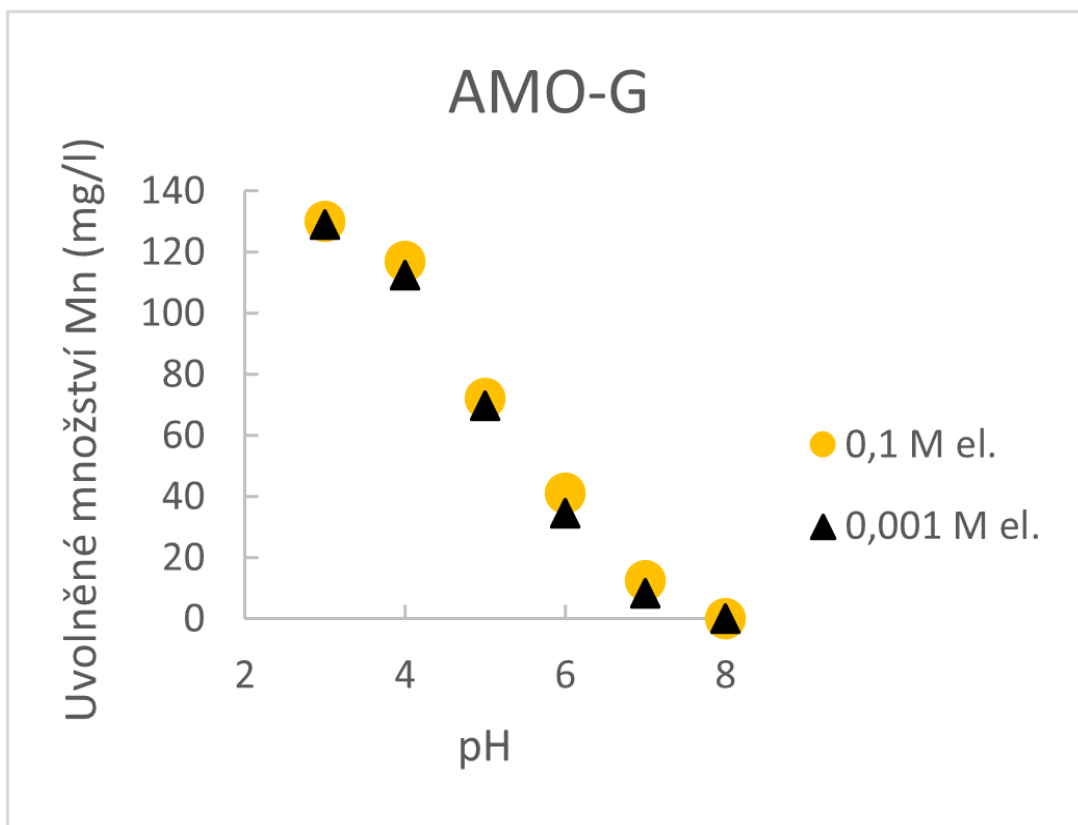


Obrázek 9: Množství uvolněného Mn z AMO-M při sorpci Zn

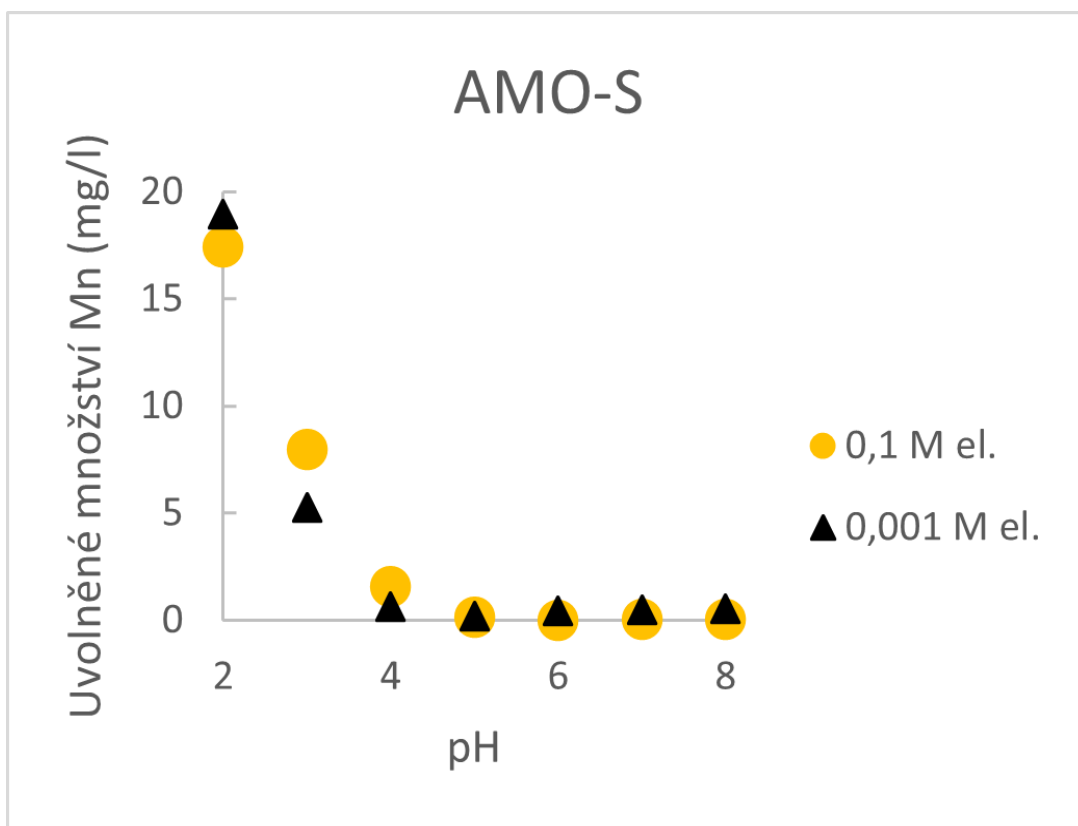
b) Množství uvolněného Mn při sorpci Cd

Na obr. č. 10-12 lze vidět uvolněné množství Mn z AMO-G (obr. č. 10), AMO-S (obr. č. 11) a AMO-M (obr. č. 12) při koncentraci Cd 10^{-4} M, při rozdílných hodnotách pH (3-8) a koncentracích elektrolytu, tj. při různých iontových silách (10^{-1} M a 10^{-3} M NaNO₃) (označeno body). Na obr. č. 10 je zobrazena stabilita AMO-G. Uvolňování Mn, probíhalo ve všech elektrolytech obdobně. Ve všech elektrolytech se uvolňování Mn snižovalo postupně se zvyšujícími se hodnotami pH. Při pH 3 se v obou elektrolytech uvolnilo kolem 130 mg/l Mn, tzn. 13 % z celkového množství přidaného AMO. Tato hodnota postupně klesala až se Mn při pH 8 téměř přestalo uvolňovat. Dále bylo porovnáno uvolněné množství Mn v pozadovém elektrolytu 10^{-1} M NaNO₃ (bez Cd) s uvolněným množstvím Mn v roztoku Cd ve stejném pozadovém elektrolytu. Při pH 5 se v pozadovém elektrolytu uvolnilo 8 % Mn (z celkového množství přidaného AMO) a v roztoku Cd se uvolnilo 7 %. Při pH 7 se v pozadovém elektrolytu uvolnilo 1,6 % Mn (z celkového množství přidaného AMO) a v roztoku Cd se uvolnilo 1,2 %. V pozadovém roztoku se tedy uvolnilo

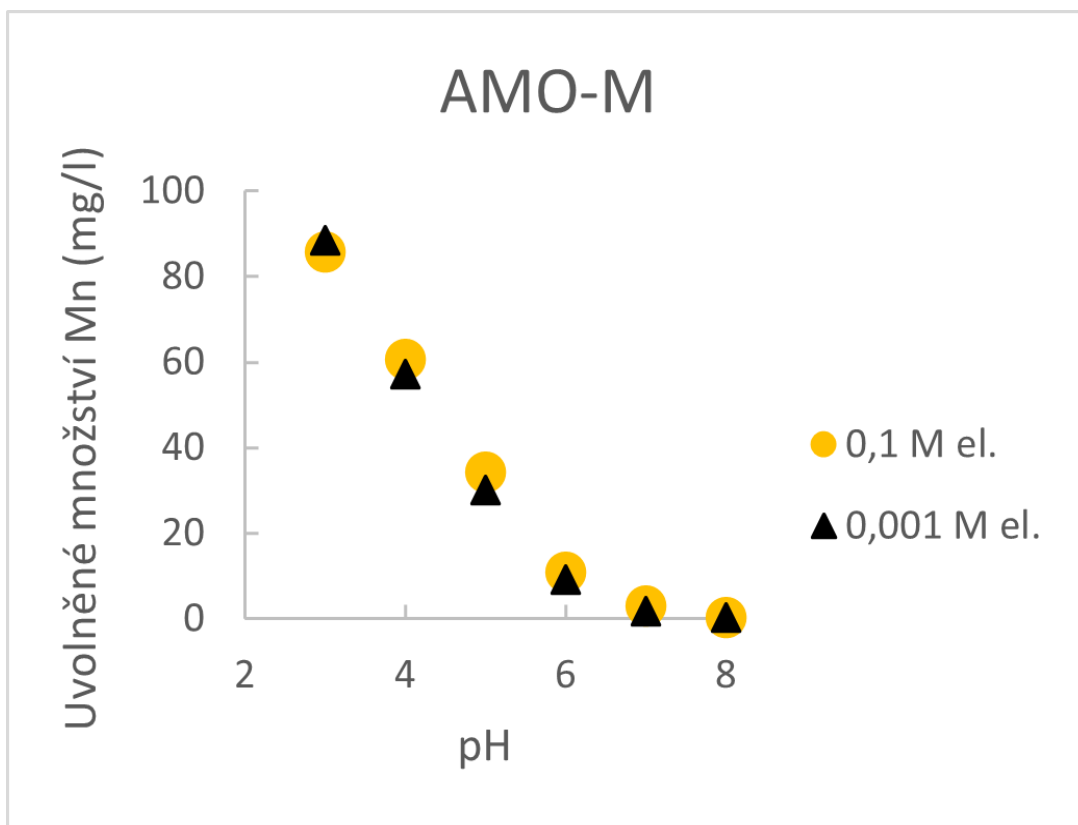
vyšší množství Mn než v roztoku Cd, avšak hodnoty byly téměř srovnatelné. Na obr. č. 11 je zobrazeno uvolněné množství Mn z AMO-S, kdy se jeho největší množství (kolem 18 mg/l) uvolnilo při pH 2 (v elektrolytu 10^{-1} M se uvolnilo menší množství než v elektrolytu 10^{-3} M). K největším rozdílům uvolněného množství Mn v jednotlivých elektrolytech došlo při pH 3 a 4. Zatímco v elektrolytu 10^{-1} M se při pH 3 uvolnilo 8 mg/l Mn a při pH 4 se uvolnilo 1,5 mg/l Mn, tak v elektrolytu 10^{-3} M se při pH 3 uvolnilo 5 mg/l Mn a při pH 4 se uvolnilo 0,6 mg/l Mn. Při pH 5 se v obou elektrolytech uvolňovalo zanedbatelné množství Mn, a to až po pH 8. Porovnáno také bylo uvolněné množství Mn v pozad'ovém elektrolytu 10^{-1} M NaNO_3 s uvolněným množstvím Mn v roztoku Cd o stejné koncentraci elektrolytu. Při pH 5 se v pozad'ovém elektrolytu uvolnilo 0,06 mg/l Mn a v roztoku Cd se uvolnilo 0,16 mg/l Mn. Při pH 7 se v pozad'ovém elektrolytu uvolnilo 0,01 mg/l Mn a v roztoku Cd se uvolnilo 0,02 mg/l Mn. Při pH 5 bylo tedy uvolněné množství Mn v pozad'ovém elektrolytu nižší než v případě roztoku Cd, avšak dosahovalo velmi malých hodnot (stejně jako u Zn). Při pH 7 však bylo uvolněné množství Mn téměř stejné a celkově zanedbatelné. Na obr. č. 12 je znázorněné uvolněné množství Mn z AMO-M, které mělo v jednotlivých elektrolytech při jednotlivých hodnotách pH podobné hodnoty. Uvolňování začalo při pH 3 (86 mg/l Mn) a postupně se snižovalo se zvyšujícími se hodnotami pH až po pH 8, kdy se uvolnilo jen nepatrné množství Mn. V případě stability AMO-M bylo rovněž porovnáno uvolněné množství Mn v pozad'ovém elektrolytu 10^{-1} M NaNO_3 s uvolněným množstvím Mn v roztoku Cd o stejné koncentraci, které se při pH 5 v pozad'ovém elektrolytu ukázalo trochu nižší než v roztoku Cd a při pH 7 stejné. Při pH 5 a 7 se v pozad'ovém elektrolytu uvolnilo 3,3 % Mn a 0,3 % zatímco v roztoku Cd se při pH 5 a 7 uvolnilo 3,4 % Mn a 0,3 % z celkového přidaného AMO.



Obrázek 10: Množství uvolněného Mn z AMO-G při sorpci Cd



Obrázek 11: Množství uvolněného Mn z AMO-S při sorpci Cd



Obrázek 12: Množství uvolněného Mn z AMO-M při sorpci Cd

4.2.3 Modelování precipitace

Analýza speciace Zn a Cd a modelování precipitace pevné fáze proběhlo pomocí programu Visual MINTEQ 3.1. Výsledky analýzy speciace Zn a Cd o koncentraci (10^{-4} M) pro jednotlivé hodnoty pH (7-8 pro Zn; 6-8 pro Cd) a iontové síly (10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M) jsou zobrazeny v tab. č. 1-5. Analýza byla provedena pro všechny hodnoty pH, ale uvedeny jsou pouze hodnoty pH 7 a 8 pro Zn a 6 až 8 pro Cd, aby bylo patrné, kdy přesně začíná docházet ke srážení. Z tohoto důvodu zde nejsou uvedeny nižší hodnoty pH, při kterých ke srážení nedochází. Postupně byl vypočítán saturační index (SI) pro jednotlivé minerály, který vyšel buď v záporných (v tab. č. 1-5 vyznačeno modrou barvou; $SI < 0$, jedná se o nenasycený roztok a minerál se bude v roztoku rozpouštět; viz kapitola 4.1.3 Adsorpční experimenty; c. Visual MINTEQ) nebo kladných hodnotách (v tab. č. 1-5 vyznačeno červenou barvou; $SI > 0$, jedná se o přesycený roztok a daný minerál se vysráží; viz kapitola 4.1.3 Adsorpční experimenty; c. Visual MINTEQ). Díky získaným hodnotám bylo možné zhodnotit případnou precipitaci pevné fáze za daných podmínek experimentu.

V případě Zn při pH 7 je dle záporných hodnot SI patrné, že nedocházelo ke srážení tzn. nedocházelo k nasycení roztoků a případně vzniklé minerály by se ihned rozpouštěly (tab. č. 1). Při pH 8 docházelo k vysrážení minerálů (hydrozinkit, smitsonit, zinkit) v případě všech koncentrací elektrolytu NaNO₃ (10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M) (tab. č. 2). Většina možných minerálů se vysrážela v případě pH 8 v elektrolytu (10⁻³ M), kde převládalo přesycení roztoku. V případě Cd (10⁻⁴ M) při pH 6 je dle záporných hodnot SI patrné, stejně jako v případě Zn při pH 7, že nedocházelo ke srážení (tab. č. 3). Při pH 7 je dle výskytu kladných hodnot SI patrné, že na rozdíl od Zn docházelo již při této hodnotě pH ke srážení minerálu (otavitu) v elektrolytu NaNO₃ o koncentraci 10⁻² M a 10⁻³ M (tab. č. 4). Otavit byl vysrážen také při pH 8 ve všech elektrolytech (10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M) (tab. č. 5).

0,0001 M (Zn)	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
pH	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
7	Hydrozinkit	-4,205	Hydrozinkit	-2,796	Hydrozinkit	-2,182
	Natron	-8,504	Natron	-10,352	Natron	-12,29
	Smitsonit	-1,142	Smitsonit	-0,861	Smitsonit	-0,738
	Termonatrit	-10,438	Termonatrit	-12,298	Termonatrit	-14,238
	Zinkit	-1,702	Zinkit	-1,421	Zinkit	-1,299
	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-10,024	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-11,599	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-13,415
	Zn(OH) ₂ (am)	-2,948	Zn(OH) ₂ (am)	-2,666	Zn(OH) ₂ (am)	-2,543
	Zn(OH) ₂ (beta)	-2,228	Zn(OH) ₂ (beta)	-1,946	Zn(OH) ₂ (beta)	-1,823
	Zn(OH) ₂ (delta)	-2,318	Zn(OH) ₂ (delta)	-2,036	Zn(OH) ₂ (delta)	-1,913
	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-2,008	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-1,726	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-1,603
	Zn(OH) ₂ (gamma)	-2,208	Zn(OH) ₂ (gamma)	-1,926	Zn(OH) ₂ (gamma)	-1,803
	ZnCO ₃ (s)	-1,242	ZnCO ₃ (s)	-0,961	ZnCO ₃ (s)	-0,838
	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-1,783	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-1,501	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-1,378

Tabulka 1: Saturační indexy minerálů při koncentraci Zn 10⁻⁴ M, různé iontové síle a pH 7

0,0001 M (Zn)	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
pH	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
8	Hydrozinkit	5,514	Hydrozinkit	6,709	Hydrozinkit	7,193
	Natron	-6,504	Natron	-8,352	Natron	-10,29
	Smitsonit	0,802	Smitsonit	1,04	Smitsonit	1,137
	Termonatrit	-8,438	Termonatrit	-10,299	Termonatrit	-12,238
	Zinkit	0,241	Zinkit	0,479	Zinkit	0,576
	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-10,08	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-11,698	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-13,54
	Zn(OH) ₂ (am)	-1,004	Zn(OH) ₂ (am)	-0,765	Zn(OH) ₂ (am)	-0,668
	Zn(OH) ₂ (beta)	-0,284	Zn(OH) ₂ (beta)	-0,045	Zn(OH) ₂ (beta)	0,052
	Zn(OH) ₂ (delta)	-0,374	Zn(OH) ₂ (delta)	-0,135	Zn(OH) ₂ (delta)	-0,038
	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-0,064	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,175	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,272
	Zn(OH) ₂ (gamma)	-0,264	Zn(OH) ₂ (gamma)	-0,025	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,072
	ZnCO ₃ (s)	0,702	ZnCO ₃ (s)	0,94	ZnCO ₃ (s)	1,037
	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	0,161	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	0,4	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	0,497

Tabulka 2: Saturační indexy minerálů při koncentraci Zn 10⁻⁴ M, různé iontové síle a pH 8

0,0001 M (Cd)	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
pH	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
6	Cd(OH) ₂ (s)	-6,125	Cd(OH) ₂ (s)	-5,833	Cd(OH) ₂ (s)	-5,825
	Natron	-10,504	Natron	-12,352	Natron	-14,35
	Otavit	-2,039	Otavit	-1,748	Otavit	-1,74
	Termonatrit	-12,438	Termonatrit	-14,298	Termonatrit	-16,297

Tabulka 3: Saturační indexy minerálů při koncentraci Cd 10⁻⁴ M, různé iontové síle a pH 6

0,0001 M (Cd)	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
pH	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
7	Cd(OH) ₂ (s)	-4,126	Cd(OH) ₂ (s)	-3,834	Cd(OH) ₂ (s)	-3,708
	Natron	-8,504	Natron	-10,352	Natron	-12,29
	Otavit	-0,04	Otavit	0,251	Otavit	0,376
	Termonatrit	-10,438	Termonatrit	-12,298	Termonatrit	-14,238

Tabulka 4: Saturační indexy minerálů při koncentraci Cd 10⁻⁴ M, různé iontové síle a pH 7

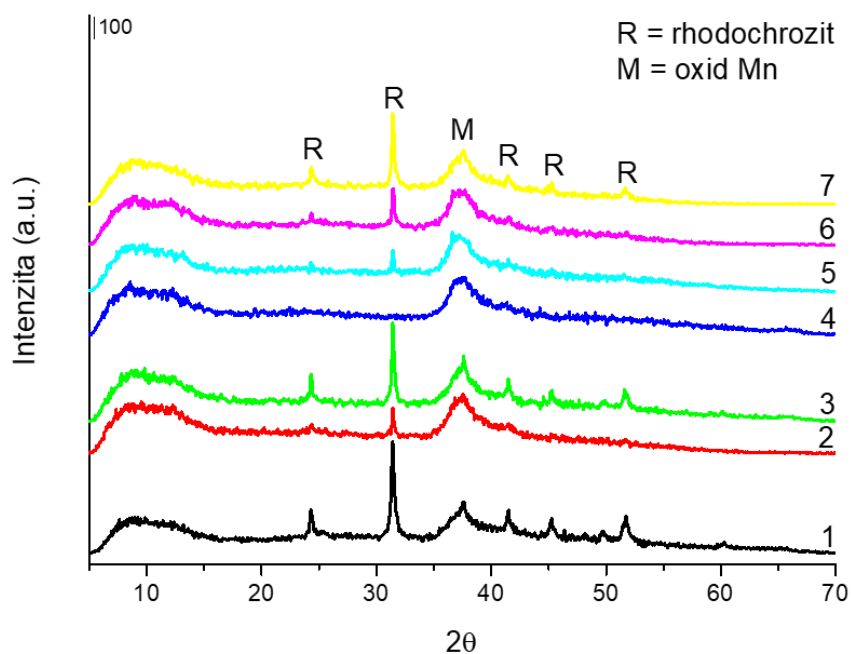
0,0001 M (Cd)	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
pH	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
8	Cd(OH) ₂ (s)	-2,139	Cd(OH) ₂ (s)	-1,858	Cd(OH) ₂ (s)	-1,74
	Natron	-6,504	Natron	-8,352	Natron	-10,29
	Otavit	1,947	Otavit	2,227	Otavit	2,345
	Termonatrit	-8,438	Termonatrit	-10,299	Termonatrit	-12,238

Tabulka 5: Saturační indexy minerálů při koncentraci Cd 10⁻⁴ M, různé iontové síle a pH 8

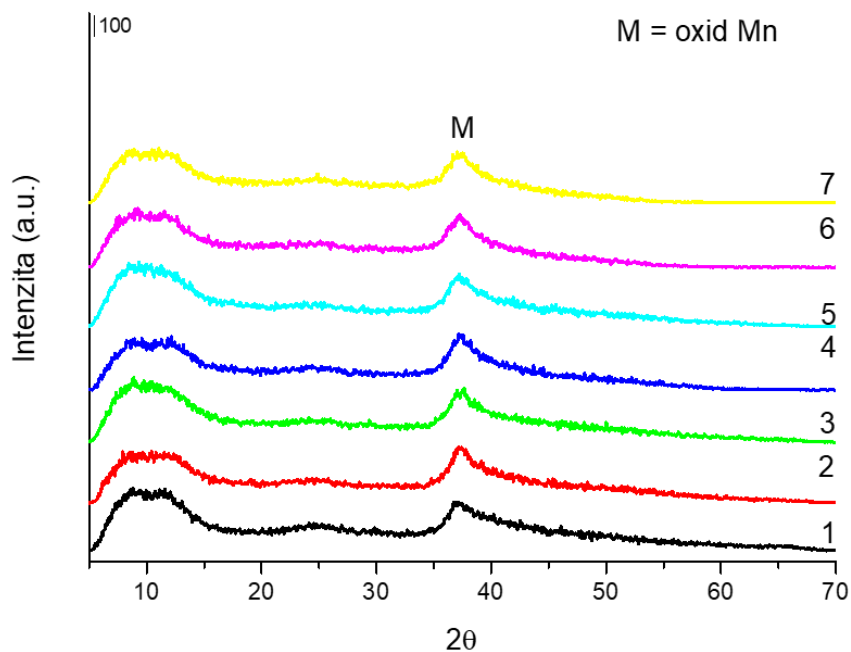
4.2.4 XRD

Na obr. č. 13-15 lze vidět difraktogramy AMO-G (obr. č. 13), AMO-S (obr. č. 14) a AMO-M (obr. č. 15) před sorpcí, po třepání v pozadovém elektrolytu při pH 5 a 7 a po sorpci Zn a Cd při pH 5 a 7. Krystalické fáze jsou na difraktogramu

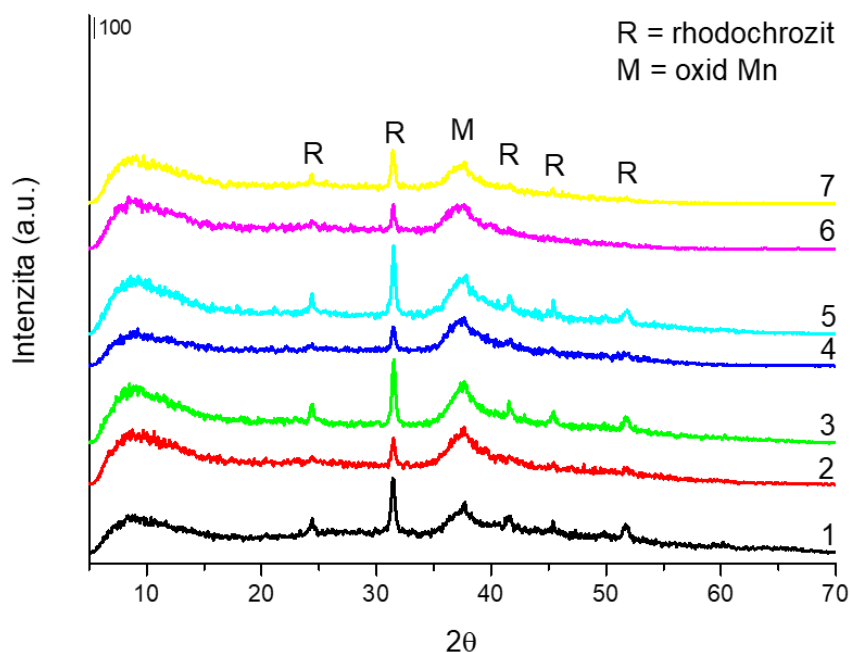
zobrazeny ostrými píky (s patrným maximem) a amorfní fáze je zobrazena širokými píky, což je dáno mírou uspořádání dané fáze. Výsledky analýzy ukázaly převážně amorfní charakter původního AMO-G, AMO-S a AMO-M, přičemž je ale patrné, že bylo u těchto původních vzorků přesto přítomno několik ostrých píků, a to při hodnotách 2θ kolem 24° , 32° , 38° , 42° , 45° a 52° . Jak již bylo zmíněno, samotný AMO je čistě amorfního charakteru, tudíž byla tato fáze na základě polohy píků přiřazena jinému materiálu obsahujícímu Mn, a to rhodochrofitu, který je krystalického charakteru. Na rozdíl od výsledků obsažených ve studii Ouředníček a kol. (2019) se u materiálů před adsorpcí rhodochrofit vyskytuje více (obr. č. 13, 14, 15; difraktogram s označením 1), což bylo pravděpodobně způsobeno pomalejším přidáváním KMnO_4 do roztoku cukru během syntézy. Jak je zobrazeno na difraktogramech po adsorpci Zn a Cd (obr. č. 13, 14, 15; difraktogramy s označením (4-7), výraznější změny ve struktuře nejsou patrné, stejně jako není patrný vznik nových fází. V roztoku Cd při pH 7, kde je dle modelování v MINTEQ možný vznik pevné fáze, může docházet ke tvorbě nových fází ve velmi malém množství (o velmi malých rozměrech), které ale není možné pomocí XRD detekovat. Na obr. č. 13 jsou znázorněny difraktogramy AMO-G, kde je patrné, že u materiálu po třepání v elektrolytu při pH 5 (obr. č. 13; difraktogram s označením 2) a po sorpci Zn při pH 5 (obr. č. 13; difraktogram s označením 4) došlo k redukci píku odpovídajícího rhodochrofitu, což může souviset i s vysokým uvolňováním Mn při této hodnotě pH. Minimální změny jsou pozorovány po třepání v pozad'ovém elektrolytu při pH 7 (obr. č. 13; difraktogram s označením 3) a po sorpci Cd při pH 7 (obr. č. 13; difraktogram s označením 7). Na obr. č. 14 jsou znázorněny difraktogramy AMO-S, kde je patrné, že nedošlo k žádným změnám a všechny vzorky jsou srovnatelné a bez vzniku nových fází. Výsledky ze vzorků AMO-M (obr. č. 15) jsou obdobné jako při identifikaci AMO-G. V tomto případě je však patrné, že difraktogram při pH 5 (obr. č. 15; difraktogram s označením 2, 4, 6) poskytuje srovnatelné výsledky, kdy první pík a následně zadní pík odpovídající rhodochrofitu zmizely. Nejvýraznější druhý pík je však stále patrný a o stejné intenzitě pro všechny vzorky při pH 5 (obr. č. 15; difraktogram s označením 2, 4, 6).



Obrázek 13: Identifikace AMO-G pomocí XRD (1 = AMO-G před sorpcí; 2 = AMO-G v pozad'ovém el. při pH 5; 3 = AMO-G v pozad'ovém el. při pH 7; 4 = AMO-G po sorpci Zn při pH 5; 5 = AMO-G po sorpci Zn při pH 7; 6 = AMO-G po sorpci Cd při pH 5; 7 = AMO-G po sorpci Cd při pH 7)



Obrázek 14: Identifikace AMO-S pomocí XRD (1 = AMO-S před sorpcí; 2 = AMO-S v pozad'ovém el. při pH 5; 3 = AMO-S v pozad'ovém el. při pH 7; 4 = AMO-S po sorpci Zn při pH 5; 5 = AMO-S po sorpci Zn při pH 7; 6 = AMO-S po sorpci Cd při pH 5; 7 = AMO-S po sorpci Cd při pH 7)



Obrázek 15: Identifikace AMO-M pomocí XRD (1 = AMO-M před sorpcí; 2 = AMO-M v pozadovém el. při pH 5; 3 = AMO-M v pozadovém el. při pH 7; 4 = AMO-M po sorpci Zn při pH 5; 5 = AMO-M po sorpci Zn při pH 7; 6 = AMO-M po sorpci Cd při pH 5; 7 = AMO-M po sorpci Cd při pH 7)

4.3 Diskuse

Jak již bylo zmíněno v rešeršní části diplomové práce, adsorpci iontů rizikových kovů na pevné materiály ovlivňuje řada parametrů, z nichž nejdůležitější jsou hodnoty pH, koncentrace kovu a iontová síla. Obecně platí, že je adsorpce rizikových kovů, které se vyskytují ve formě kationtů, při nízkém pH malá. Při středních hodnotách pH se v relativně malém rozmezí hodnot adsorbované množství rizikového kovu zvyšuje z téměř nulové hodnoty až ke 100 %. Při vysokých hodnotách pH jsou pak ionty rizikového kovu zcela odstraněny (Bradl 2004). Uvedený průběh adsorpce byl pozorován i v experimentální části této diplomové práce, kdy tuto závislost adsorbovaného množství rizikového kovu na hodnotě pH vyjadřovaly adsorpční hrany Zn a Cd s využitím amorfních oxidů Mn připravených z různých vstupních surovin, a to glukózy (AMO-G), sacharózy (AMO-S) a melasy (AMO-M) v roztocích o různé iontové síle.

Z výsledků je patrné, že sorpce Zn na AMO-G, AMO-S a AMO-M probíhala rozdílně. V případě AMO-S začala probíhat sorpce ve všech elektrolytech již při pH 2, v případě AMO-G při pH 3, zatímco v případě AMO-M se Zn začal sorbovat až při hodnotě pH 4. Adsorpční hrany sorpce Zn na AMO-S jsou strmé, a k téměř 100 % sorbovaného množství došlo již mezi hodnotami pH 5 a 6. Adsorpční hrany AMO-G jsou rovněž strmé, avšak k významnému zvýšení sorbovaného množství došlo až mezi hodnotami pH 5 a pH 6 a téměř plné saturace bylo dosaženo při pH 8. Je tedy patrné, že AMO-S vykazovalo vyšší efektivitu již při nižších hodnotách pH. Sorbované množství Zn na AMO-M se zvyšovalo mírně a postupně. Z výsledků je patrné, že adsorpční hrany nejsou v porovnání s AMO-S a AMO-G tak strmé, což ukazuje na menší afinitu tohoto materiálu vůči Zn. Téměř plné saturace bylo dosaženo až při pH 8, stejně jako v případě AMO-G. V případě sorpce Zn na AMO-S a AMO-M byl patrný jen malý vliv iontové síly, a to převážně v rozmezí pH 4-5, kdy se ve slabších elektrolytech sorbovalo při těchto hodnotách pH vyšší množství Zn než v silnějším elektrolytu. Sorpce na AMO-G probíhala ve všech elektrolytech jen s nepatrnými rozdíly, což dokazuje zanedbatelný vliv iontové síly. Z výsledků sorpce Cd na AMO-G, AMO-S a AMO-M je patrné, že rovněž probíhala rozdílně s ohledem na daný typ materiálu, avšak začátek pro jednotlivé materiály byl totožný, jako v případě sorpce Zn (pH 2 pro AMO-S, pH 3 pro AMO-G a pH 4 pro AMO-M). Adsorbované množství Zn a Cd se však při jednotlivých hodnotách pH liší. V případě sorpce Cd se při pH 2 na AMO-S sorbovalo významné vyšší množství Cd ve srovnání se Zn. Podobný trend byl pozorován i u AMO-G a AMO-M při pH 3. Stejně jako u sorpce Zn dosáhlo v případě AMO-S sorbované množství Cd téměř kompletní saturace při nižších hodnotách pH, tj. kolem pH 5, ve srovnání se zbylými pevnými materiály. Adsorpční hrany AMO-G jsou, stejně jako v případě sorpce Zn, poměrně strmé. Téměř kompletní saturace bylo dosaženo mezi hodnotami pH 7 a 8. K velkému zvýšení sorbovaného množství však nedošlo mezi hodnotami pH 5 a pH 6 stejně jako u Zn, ale již mezi hodnotami pH 3 a pH 5. Adsorpční hrany AMO-M jsou až na počátek sorpce podobné jako v případě AMO-G a jsou strmější než adsorpční hrany sorpce Zn na AMO-M. K saturaci povrchu došlo mezi hodnotami pH 7 a 8, stejně jako v případě sorpce Cd na AMO-G, což se od sorpce Zn nepatrně liší. U všech materiálů byla tedy pozorována vyšší afinita vůči Cd ve srovnání se Zn,

což bylo pozorováno i ve studiích Della Puppa a kol. (2013) a Ouředníček a kol. (2019).

Jak již bylo rovněž zmíněno, vliv iontové síly hraje významnou roli při identifikaci preferenčních mechanismů sorpce, tj. fyzikální (slabší vazby; patrný vliv iontové síly) nebo chemická (pevnější vazby; zanedbatelný vliv iontové síly). S ohledem na preferenční typ vazebného uspořádání lze zhodnotit, jak silně se bude kontaminant vázat, tj. zda hrozí riziko jeho uvolnění v případě aplikace materiálů jako remediačních činidel. Vliv iontové síly byl u studovaných materiálů pozorován převážně v rozmezí pH 4-5 (kromě adsorpce Zn na AMO-G), kdy se obecně sorbovalo vyšší množství kovu ve slabším elektrolytu než v elektrolytu silnějším. Odlišení jednotlivých mechanismů jako je chemická a fyzikální adsorpce popisuje již např. studie Strawn a Sparks (1999), kde autoři uvádí, že lze podle vlivu iontové síly určit povahu adsorpce iontů na minerály. Fyzikální adsorpce je řízena povrchovým nábojem na minerálu, není však závislá na adsorbovaném kovovém iontu a vytvářejí se při ní méně stabilní komplexy, jak uvedl i Bradl (2004). Strawn a Sparks (1999) také uvedli, že při chemické adsorpci naopak vzniká silná chemická vazba mezi kovovým iontem a minerálem s proměnným nábojem (např. dle hodnoty pH) a jak uvedl i Bradl (2004), vytvářejí se tak stabilní komplexy ve vnitřní sféře. Na základě získaných výsledků v rámci této diplomové práce lze tvrdit, že hlavním mechanismem byla chemická adsorpce, protože vliv iontové síly byl při sorpci Zn a Cd na AMO-G, AMO-S a AMO-M velmi malý. Zajímavostí je, že byl tento vliv pozorován jen při nižších hodnotách pH, kdy by však dle teorie měl být povrch preferenčně pozitivně nabit, tudíž by měl být vliv fyzikální adsorpce zanedbatelný (Fiol a Villaescusa 2008). Adsorpce vlivem fyzikálních sil při těchto hodnotách pH může být zapříčiněna například vznikem negativního náboje v důsledku uvolňování Mn ze struktury materiálu (což bylo v rámci experimentu pozorováno a bude ještě dále diskutováno). Mezi těmito hodnotami však nebyla shledána přímá korelace, jelikož nejvýznamnější sorpce při nízkých hodnotách pH bylo dosaženo u AMO-S, kde bylo naopak uvolňování Mn nejmenší. Vliv tedy mohou mít i další strukturní faktory jednotlivých materiálů. Vliv fyzikální adsorpce při nižších hodnotách pH byl dříve pozorován u oxidů, jílových materiálů či zeolitů, což může souviset s procesem

kationtové výměny, která spadá pod fyzikální adsorpci (Charlet a kol. 1993; Hudcová a kol. 2021).

Sorpce Zn a Cd na AMO byla porovnána s dalšími studii, které se zabývaly podobnou problematikou. Ve studii Della Puppa a kol. (2013) byly znázorněny adsorpční hrany vyjadřující sorpci Zn, Cd, Cu a Pb na oxidy manganu (původní AMO syntetizovaný z glukózy a birnesit) v závislosti na pH (4-8). Adsorpční hrany v uvedené literatuře naznačují, že při sorpci kovů na birnesit byl vliv pH téměř zanedbatelný. Při sorpci na AMO se však vliv pH pro jednotlivé kovy lišil. Zatímco Pb se sorbovalo obdobně v celém studovaném rozsahu pH (tj. 4-8), sorbované množství Zn, Cd a Cu se zvyšovalo se zvyšujícími se hodnotami pH. V porovnání s birnesitem jsou tedy sorpční vlastnosti AMO více závislé na hodnotách pH. Sorpce Zn a Cd však, na rozdíl od výsledků této diplomové práce, nebyla příliš odlišná. Ve studii Ouředníček a kol. (2019) byla znázorněna sorpce Zn a Cd na AMO-G, AMO-S a AMO-M, syntetizovaných podobným postupem jako v této diplomové práci, a to při pH 5. V této studii byla rovněž pozorována vyšší efektivita vůči Cd ve srovnání se Zn. Výsledky sorbovaného množství Zn a Cd na AMO-G a AMO-M byly obdobné s výsledky experimentu této diplomové práce, zatímco sorbované množství na AMO-S bylo ve výsledcích zmíněné studie výrazně nižší. Rozdílné výsledky pro AMO-S mohou být způsobeny lehce modifikovanou syntézou, při které docházelo, na rozdíl od studie Ouředníček a kol. (2019), ke vzniku rhodochrozitu (jak bylo i uvedeno u XRD analýz).

Stabilita materiálů hraje rovněž důležitou roli při zhodnocení materiálů jako vhodných potenciálních remediačních činidel. Stabilita AMO-G, AMO-S a AMO-M byla stanovena pomocí hodnot uvolněného Mn při rozdílných hodnotách pH a koncentracích elektrolytu. Jak tvrdí Ettler a kol. (2015), stabilita AMO, připraveného z glukózy dle studie Ching a kol. (1995), je silně závislá na hodnotách pH, přičemž také tvrdí, že má AMO tendenci částečně se rozpouštět ve vodném prostředí. Uvolněné množství Mn v rámci experimentu diplomové práce klesalo se zvyšujícími se hodnotami pH, což vykazovalo stejnou křivku uvolňování ve tvaru L, jako v případě studie Ettler a kol. (2015), kde studovali uvolňování Mn při stejných hodnotách pH 3-8 ve vodném prostředí. Z výsledků experimentu této diplomové

práce je patrné, že se největší množství Mn uvolňovalo z AMO-G, a to jak v roztoku Zn (cca 20 % z celkového přidaného AMO při pH 3), tak v roztoku Cd (cca 13 % z celkového přidaného AMO při pH 3). V obou roztocích se Mn přestalo uvolňovat až při pH 8. Nižší uvolněné množství Mn bylo pozorováno u AMO-M. Naopak jako nestabilnější materiál se jevil AMO-S, kdy se uvolňovalo při pH 2 téměř 10x méně Mn než v případě AMO-G při pH 3. Velký rozdíl v porovnání s ostatními pevnými materiály však nastává při pH 5, kdy se již Mn z AMO-S téměř neuvolňuje. Pokud srovnáme uvolněné množství Mn v roztoku se Zn/Cd a pouze v pozadřovém elektrolytu, tak je patrné, že uvolněné množství Mn z pozadřového elektrolytu bylo při pH 5 vždy nižší nebo stejné ve srovnání s uvolněným množstvím Mn v roztoku Zn/Cd. Naopak při pH 7 byly hodnoty uvolněného Mn v roztoku obsahující Zn/Cd a v pozadřovém elektrolytu víceméně srovnatelné ve všech případech. Z výsledků je tedy patrné že AMO-S je stabilnější než AMO-G nebo AMO-M, přičemž AMO-G patří mezi nejméně stabilní. Sorpční materiály je tedy vhodné zkoumat nejen z hlediska efektivity, ale i z hlediska stability, aby případně nedocházelo k sekundární kontaminaci tím, že se uvolní velké množství kovu ze struktury pevného materiálu do roztoku (Ouředníček a kol. 2019).

Proces adsorpce může být také ovlivněn mechanismem precipitace, kdy se mohou kovy srážet ve formě uhličitanů, hydroxidů aj., a to především při vyšších hodnotách pH. Precipitace však není obecně dominantním mechanismem zadržování zinku v půdách vzhledem k poměrně vysoké rozpustnosti jeho sloučenin (McLean a Bledsoe 1992). Jak uvedli Bolan a kol. (2003b), precipitace však může být hlavním mechanismem k imobilizaci kadmia. Významný vliv na celý proces má však opět hodnota pH, která je velmi důležitým parametrem ovlivňující srážení. Obecně platí, že k maximální retenci kationových kovů dochází při $\text{pH} > 7$ (Evanko a Dzombak 1997; Raclavská 1998). Jak dále uvádí McLean a Bledsoe (1992), zinek a kadmium se nesráží při pH nižším než 7, což byl i důvod, proč byla v rámci experimentu této diplomové práce provedena analýza speciace Zn a Cd až od vyšších hodnot pH. Aby bylo možné určit nasycení roztoku, tj. případné vysrážení minerálů, bylo nutné vypočítat saturační indexy (Doubra a kol. 2017). V případě Zn se ve všech elektrolytech mohly při vyšších hodnotách pH vysrážet minerály hydrozinkit,

smitsonit a zinkit. Nejvíce kladných hodnot saturačních indexů však bylo pozorováno v nejslabším elektrolytu. Jak uvedli Ejtemaei a kol. (2014), některé minerály zinku jsou však polorozpustné. Patří mezi ně např. smitsonit a je tedy možné, že pokud by vznikal, tak se jeho ionty mohou následně znovu uvolnit zpět do roztoku. V případě Cd se ve slabších elektrolytech mohl vysrážet otavit již při pH 7, avšak při pH 8 se již mohl vysrážet ve všech elektrolytech. Lze tedy tvrdit, že v případě vyšších hodnot pH (tj. 8 pro Zn a 7 pro Cd) mohl být proces sorpce ovlivněn i precipitací, kdy se Zn a Cd mohly srážet ve formě hydroxidů a uhličitanů. Možnost ovlivnění sorpce Zn precipitací, převážně při vyšších koncentracích Zn a hodnotách pH, byla např. zmíněna ve studii Hudcová a kol. (2018).

V neposlední řadě byly oxidy Mn (AMO-G, AMO-S a AMO-M) studovány pomocí metody XRD, kdy byly změřeny vybrané vzorky před a po adsorpci. Cílem bylo identifikovat krystalické a amorfni vlastnosti materiálů a také pozorovat případný vznik nových fází pomocí interpretace difrakčních linií. Výsledky potvrdily, že charakter původního AMO-G, AMO-S a AMO-M je převážně amorfni. Na rozdíl od výsledků obsažených ve studii Ouředníček a kol. (2019) se u materiálů před adsorpci více vyskytují i malé ostré píky, což potvrzuje přítomnost krystalické formy, tj. rhodochrozitu. Jeho vznik byl pravděpodobně způsoben pomalejším přidáváním KMnO_4 do roztoku cukru. Z difrakčních linií po adsorpci nejsou patrné žádné výraznější změny ve struktuře oxidů manganu ani vznik nových fází. Díky analýze speciace Cd při pH 7 pomocí saturačních indexů však bylo zjištěno, že může docházet ke vzniku nových fází. Je tedy možné, že se vytvoří nové fáze, ale v tak malém rozsahu, že nejsou patrné z XRD. Difrakční linie AMO-S jsou velmi podobné, lze tedy tvrdit, že jsou všechny vzorky srovnatelné a beze změn a vzniku nových fází. V případě AMO-G a AMO-M však změny nastaly. U AMO-G došlo po třepání v elektrolytu a po sorpci Zn při pH 5 k redukci píku odpovídajícího rhodochrozitu, stejně tak u AMO-M. Minimální změny jsou u AMO-G pozorovány při pH 7, kdy i z roztoku je patrné, že se při tomto pH uvolňuje menší množství Mn. Největší rozdíly jsou tedy v případě AMO-G patrné při pH 5 po sorpci Zn. Při pH 5 po sorpci Cd tak výrazné změny nenastaly. Díky výsledkům získaných při uvolňování Mn z AMO-G při hodnotě pH 5 je patrné, že se v roztoku Zn uvolnilo

větší množství Mn (12 % z AMO-G) než v roztoku Cd (7 % z AMO-G), což mohlo být příčinou změn při analýze XRD a mohlo to rovněž ovlivnit celkový průběh sorpce. Ve studii Ouředníček a kol. (2019) byly pomocí analýz pevné fáze (XRD, SEM/EDX) studovány pouze materiály AMO-G a AMO-M, protože sorpce na AMO-S vykazovala stejné tvary sorpčních izoterm jako v případě dvou zmíněných materiálů a byly tedy očekávány podobné sorpční mechanismy. Vzorky AMO-G po sorpci Zn a Cd vykazovaly hladší povrch ve srovnání s povrchem materiálu před sorpcí, ale nevyskytovaly se zde žádné sraženiny. Povrch AMO-M byl po sorpci Zn drsnější než povrch AMO-G, avšak rovněž nedocházelo k žádnému srážení.

5 Závěr

Z teoretické části této diplomové práce plyne, že ke kontaminaci půdy a vody může docházet díky rizikovým (toxickým) prvkům, mezi které patří kovy jako je zinek a kadmium. Jejich hlavním zdrojem jsou antropogenní procesy. S ohledem na širokou distribuci těchto kovů byly vyvinuty nákladově efektivní a šetrné metody remediace, mezi které patří např. chemická stabilizace, díky které dochází pomocí imobilizačních činidel (např. oxidy manganu a železa) k zabránění uvolňování kovů do prostředí. Jejich účinnost a stabilitu je však před reálnou aplikací nejdříve nutné posoudit v jednoduchých systémech, jako je např. vodný roztok. V experimentu provedeného v rámci této diplomové práce byly měřeny adsorpční hrany popisující adsorpci Zn a Cd na amorfní oxidy manganu připravené z odlišných vstupních surovin (glukózy, sacharózy a melasy). Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že se jako efektivnější a zároveň nejstabilnější materiál jeví amorfní oxid manganu připravený ze sacharózy. Zároveň byl i zhodnocen vliv odlišných sorpčních mechanismů, kdy byla hlavním adsorpčním mechanismem chemická adsorpce, a to hlavně při nižších hodnotách pH, což mohlo být způsobeno i uvolňováním Mn ze struktury materiálů a s tím související změny náboje na povrchu. Obecně bylo pozorováno menší adsorbované množství Zn ve srovnání s Cd, a to při sorpci na všechny použité materiály (AMO-G, AMO-S a AMO-M). Adsorpční hrany tedy ukazují, že je AMO velmi citlivý na kolísání hodnot pH (např. v porovnání s birnesitem). Výsledky této diplomové práce poukázaly, že v rámci výběru vhodných materiálů k procesu chemické stabilizace je nutné zkoumat potenciální imobilizační činidla nejen s ohledem na jejich efektivitu, ale i na jejich stabilitu, aby nedocházelo k případné sekundární kontaminaci. Amorfní oxidy manganu se jeví jako účinné sorbenty. Do budoucna by však měly být provedeny experimenty v reálných podmínkách, kdy by byla testována účinnost a stabilita těchto materiálů za dynamických podmínek.

6 Seznam použitých zdrojů a literatury

ADRIANO D. C., 2001: Bioavailability of Trace Metals. Trace elements in terrestrial environments: 61-89.

ADRIANO D. C., WENZEL W. W., VANGRONSVELD J., BOLAN N. S., 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122: 121-142.

AHN Y., HAN M., CHOI J., 2020: Monitoring the mobility of heavy metals and risk assessment in mineaffected soils after stabilization. *Journal of Hazardous Materials* 400: 123231.

AHMAD M., RAJAPAKSHA A. U., LIM J. E., ZHANG M., BOLAN M., MOHAN D., VITHANAGE M., LEE S. S., OK Y. S., 2014: Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water. *Chemosphere* 99: 19-33.

ALVAREZ-AYUSO E., GARCIA-SANCHEZ A., 2003a: Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution* 125 (3): 337-344.

ALVAREZ-AYUSO E., GARCIA-SANCHEZ A., 2003b: Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., 2003b. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *The Science of The Total Environment* 305 (1-3): 1-12.

APPELO C. A. J., POSTMA D., 2005: *Geochemistry, Grounwater and Pollution*, 2nd edition. A. A. Balkema Publishers, Leiden, Holandsko: 649.

ARTIOLA J. F., 2004: 13 - Environmental chemical properties and processes. *Environmental Monitoring and Characterization*: 241-261.

BASTA N. T., GRADWOHL R., SNETHEL K. L., SCHRODER J. L., 2001: Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality* 30 (4): 1222-1230.

BOEKHOLD A. E., TEMMINGHOFF E. J. M., VAN DER ZEE S. E. A. T. M., 1993: Influence of electrolyte composition and pH on cadmium adsorption by an acid sandy soil. *European Journal of soil science* 44: 85-96.

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. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 177: 1-44.

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

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? *J. Hazard Mater* 266: 141-166.

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

BROWN S., CHANEY R., HALLFRISCH J., RYAN J. A., BERTI W. R., 2004: In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium. *Journal of Environmental Quality* 33: 522-531.

BROWN S., CHRISTENSEN B., LOMBI E., MCLAUGHLIN M., MCGRATH S., COLPAERT J., VANGRONSVELD J., 2005: An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution* 138: 34-45.

CAO R. X., MA L. Q., SINGH S. P., CHEN M., HARRIS W. G., KIZZA P., 2003: Field Demonstration of Metal Immobilization in Contaminated Soils Using Phosphate Amendments. *Florida Institute of Phosphate Research* 1: 148-194.

CASTALDI P., SANTONA L., MELIS P., 2005: Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60 (3): 365-371.

- CHARLET L., SCHINDLER P. W., SPADINI L., FURRER G., ZYSSET M., 1993: Cation adsorption on oxides and clays: The aluminum case. *Aquatic Sciences* 55: 291-303.
- CHING S., LANDRIGAN J. A., JORGENSEN M. L., 1995: Sol-gel synthesis of birnessite from KMnO_4 and simple sugars. *Chemistry of Materials* 7: 1604-1606.
- CICCU R., GHIANI M., SERCI A., FADDA S., PERETTI R., ZUCCA A., 2003: Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering* 16: 187-192.
- CISMASU A. C., MICHEL F. M., TCACIU A. P., TYLISZCZAK T., BROWN G.E., 2011: Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. *Comptes Rendus Geoscience* 343: 210-218.
- CORNELL R. M., SCHWERTMANN U., 2003: *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- DELLA PUPPA L., KOMÁREK M., BORDAS F., BOLLINGER J. C., JOUSSEIN E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399: 99–106.
- DIMIRKOU A., IOANNOU A., DOULA M., 2002: Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite–hematite systems. *Advance in Colloid and Interface Science* 97 (1-3): 37-61.
- DOUBRA P., KAMRAN-PIRZAMAN A., MOHAMMADI A. H., HASSANALIZADEH R., 2017: Thermodynamic modelling of scale (Calcite, Barite, Anhydrite and Gypsum) deposition from brine. *Journal of Molecular Liquids* 230: 96-103.
- DUBE A., ZBYTNIIEWSKI R., KOWALKOWSKI T., CUKROWSKA E., BUSZEWSKI B., 2000: Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies*: 1-10.

EJTEMAEI M. GHARABAGHI M., IRANNAJAD M., 2014: A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. *Advances in Colloid and Interface Science* 206: 68-78.

ETTLER V., TOMÁŠOVÁ Z., KOMÁREK M., MIHALJEVIČ M., ŠEBEK O., MICHÁLKOVÁ Z., 2015: The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286: 386-394.

EVANKO C. R., DZOMBAK D.A., 1997: *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater*. Carnegie Mellon University, Pittsburgh: 53.

FAIVRE D., 2016: *Iron Oxides – From Nature to Applications*. Wiley-VCH, Germany: 611.

FIOL N., VILLAESCUSA I., 2008: Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* 7: 79-84.

FITZ W. J., WENZEL W. W., 2002: Arsenic transformations in the soilrhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99 (3): 259–278.

FRANKOVSKÁ J., KORDÍK J., SLANINKA I., JURKOVIČ L., GREIF V., ŠOTTNÍK P., DANANAJ I., MIKITA S., DERCOVÁ K., JÁNOVÁ V., 2010: *Atlas sanačných metod environmentálnych záťaží*. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra. Bratislava: 362.

GALENDE M. A., BECERRIL J. M., GÓMEZ-SAGASTI M. T., BARRUTIA O., EPELDE L., GARBISU C., HERNÁNDEZ A., 2014: Chemical Stabilization of Metal-Contaminated Mine Soil: Early Short-Term Soil-Amendment Interactions and Their Effects on Biological and Chemical Parameters. *Water, Air and Soil Pollution* 225: 1863.

GARCIA-SANCHEZ A., ALVAREZ-AYUSO E., RODRIGUEZ-MARTIN F., 2002: Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilisation in two polluted mining soils. *Clay minerals* 37 (1): 187–194.

GRÄFE M., NACHTEGAAL M., SPARKS D. L., 2004: Formation of metalarsenate precipitates at the goethite–water interface. *Environmental Science and Technology* 38 (24): 6561–6570.

GUEDRON S., AMOUROUX D., SABATIER P., DESPLANQUEE C., DEVELLE A.L., BARRE J., FENG C.Y., GUITER F., AMAUD F., REYSS J.L., CHARLET L., 2016: A hundred year record of industrial and urban development in French Alps combining Hg accumulation rates and isotope composition in sediments archives from Lake Luitel. *Chemical Geology* 431: 10-19.

GUSTAFSSON J. P., 2013: Visual MINTEQ. Version 3.1. Division Of Land and Water Resources, Royal Institute of Technology, Stockholm, Švédsko.

HÁJKOVÁ Z., BAUEROVÁ P., FEJFAR A., ŠLOUF M., 2018: Výuka chemie - Elektronový mikroskop – klíč k odhalení tajemství mikro-a nanosvěta. *Chemické listy* 112: 128-134.

HALL J., SARIN CH., CRESSER M., COTTER-HOWELLS J., 1999: Correlation of free metal ion activities with toxicity response. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Proceedings of extended abstracts: 1122-1123.

HORCKMANS L., SWENNEN R., DECKERS J., 2006: Geochemical and mineralogical study of a site severely polluted with heavy metals (Maatheide, Lommel, Belgium). *Environmental Geology* 50: 725-742.

HOWARD J. L., DUBAY B. R., MCELMURRY S. P., CLEMENCE J., DANIELS W. L., 2013: Comparison of sequential extraction and bioaccessibility analyses of lead using urban soils and reference materials. *Water, Air and Soil Pollution* 224 (1678): 13.

HUDCOVÁ B., VESELSKÁ V., FILIP J., ČÍHALOVÁ S., KOMÁREK M., 2018: Highly effective Zn(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. *Journal of Cleaner Production* 171: 944-953.

HUDCOVÁ B., OSACKÝ M., VÍTKOVÁ M., MITZIA A., KOMÁREK M., 2021: Investigation of zinc binding properties onto natural and synthetic zeolites: Implications for soil remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* 317: 111022.

IRZ-INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ, ©2020: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ (online) [cit.2020.12.22], dostupné z < <https://irz.cz/node/20>>

IYER R. S., SCOTT J. A., 2001: Power station fly ash – a review of valueadded utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling* 31: 217–228.

JAISWAL A., BANERJEE S., MANI R., CHATTOPADHYAYA M. C., 2013: Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1: 281-289.

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

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

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

KOMÁREK M., CHRASTNÝ V., VÍTKOVÁ M., TRAKAL L., 2014: *Practical Environmental Geochemistry*. Katedra geoenvironmentálních věd, fakulta životního prostředí, Česká Zemědělská Univerzita, Praha.

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

KOVÁČOVÁ V., 2016: Vplyv sorpcie na riziko prieniku kadmia do podzemnej vody. *Acta hydrologica slovac* 17 (2): 175-181.

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

KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE CH., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, P and Zn in soil using amendments. *Waste Management* 28: 215-225.

KUMPIENE J., ANTELO J., BRANNVALL E., CARABANTE I., EK K., KOMÁREK M., SODERBERG CH., WARELL L., 2019: In situ chemical stabilization of trace element-contaminated soil – Field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field – A review. *Applied Geochemistry* 100: 335-351.

LAGREGA M. D., BUCKINGHAM P. L., EVANS J. C., 1994: *Hazardous waste management-Environmental resources management*. McGraw Hill, New York: 1202.

LEE S. H., LEE J. S., CHOI Y. J., KIM J. G., 2009: In situ stabilization of cadmium, lead and zinc contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77: 1069-1075.

LEWIS A., 2017: *Precipitation of Heavy Metals. Sustainable Heavy Metal Remediation*: 101-102.

LOMBI E., ZHAO F., ZHANG G., SUN B., FITZ W., ZHANG H., MCGRATH S., 2002: In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution* 118 (3): 435-443.

MACE CH., DESROCHER S., GHEORGHIU F., KANE A., PUPEZA M., CERNIK M., KVAPIL P., VENKATAKRISHNAN R., ZHANG W., 2006: Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediation Journal* 16 (2): 23-33.

MAHAR A., WANG P., LI R., ZHANG Z., 2015: Immobilization of Lead and Cadmium in Contaminated Soil Using Amendments: A Review. *Pedosphere* 25 (4): 555-568.

MAKOVNÍKOVÁ J., BARANČÍKOVÁ G., DLAPA P., DERCOVÁ K., 2006: Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické listy* 100: 424-432.

MARTIN T.A., RUBY M.V., 2004: Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. *The journal of environmental cleanup costs, technologies and techniques*: 35-53.

McLEAN J. E., BLEDSOE B. E., 1992: Behavior of Metals in Soils. *Ground Water Issue, EPA*: 1-25.

MEERS E., VAN SLYCKEN S., ADRIAENSEN K., RUTTENS A., VANGRONSVELD J., DU LAING G., WITTERS N., THEWYS T., TACK F. M. G., 2010: The use of bio-energy crops (*Zea mays*) for 'phytoattenuation' of heavy metal on moderately contaminated soils: A field experiment. *Chemosphere* 78: 35-41.

MENCH M., BUSSIÈRE S., BOISSON J., CASTAING E., VANGRONSVELD J., RUTTENS A., DE KOE T., BLEEKER P., ASSUNCAO A., MANCEAU A., 2003: Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment. *Plant and Soil* 249: 187-202.

MERKEL B. J., PLANER-FRIEDRICH B., 2005: Groundwater geochemistry. *A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems* 2: 20.

MICHÁLKOVÁ Z., KOMÁREK M., ŠILLEROVÁ H., DELLA PUPPA L., JOUSSEIN E., BORDAS F., VANĚK A., VANĚK O., ETTLER V., 2014: Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146: 226-234.

MICHÁLKOVÁ Z., KOMÁREK M., VÍTKOVÁ M., ŘEČÍNSKÁ M., ETTLER V., 2016: Stability, transformations and stabilizing potential of an amorphous manganese

oxide and its surface-modified form in contaminated soils. *Applied Geochemistry* 75: 125-136.

MZE-MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ, ©2009-2020: Kontaminace půdy (online) [cit.2020.12.22], dostupné z <<http://eagri.cz/public/web/mze/puda/ochrana-pudy-a-krajiny/degradace-pud/kontaminace-pudy/>>

NĚMCOVÁ I., ČERMÁKOVÁ L., RYCHLOVSKÝ P., 2004: Spektrometrické analytické metody I. Univerzita Karlova v Praze, Praha: 166.

NORTON G. J., ADOMAKO E. E., DEACON C. M., CAREY A., PRICE A. H., MEHARG A. A., 2013: Effect of organic matter amendment, arsenic amendment and water management regime on rice grain arsenic species. *Environmental Pollution* 177: 38-47.

NOVOTNÁ R., ŠILHA T., TRÁVNÍČEK Z., 2011: Spektrální metody studia chemických látek. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc: 106.

O'REILLY S. E., HOHELLA M. F., 2003: Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 4471–4487.

ORHUE E. R., FRANK U. O., 2011: Fate of some heavy metals in soils: a review. *Journal of Applied and Natural Science* 3 (1): 131-138.

OUŘEDNÍČEK P., TRAKAL L., KOMÁREK M., POHOŘELÝ M., 2016: Využití nově syntetizovaného amocharu ke stabilizaci a sorpci kovů a metaloidů. *Vodní zdroje Ekomonitor*: 65-71.

OUŘEDNÍČEK P., HUDCOVÁ B., TRAKAL L., POHOŘELÝ M., KOMÁREK M., 2019: Synthesis of modified amorphous manganese oxide using low-costsugars and biochars: Material characterization and metal(loid)sorption properties. *Science of the Total Environment* 670: 1159-1169.

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

PITTER P., 1990: *Hydrochemie*. SNTL, Praha: 565.

POLÁKOVÁ Š., FLORIÁN M., 2006: Balance and forms of zinc in soils and its uptake by plants. *Acta univ. Agric. Et silvic. Mendel. Brun* 1: 59-70.

POST J. E., 1999: Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 96: 3447–3454.

PRIYADARSHANEE M., DAS S., 2020: Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*: 23.

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

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

SPOSITO G., 2008: *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford, UK: 328.

REDMAN A. D., MACALADY D. L., AHMANN D., 2002: Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology* 36 (13): 2889–2896.

SCOKART P. O., MEEUS – VERDINNE K., DE BORGER R., 1983: Mobility of heavy metals in polluted soils Nera zinc smelters. *Water, Air and Soils Pollution* 20: 451-463.

SEAMAN J. C., HUTCHISON J. M., JACKSON B. P., VULAVA V. M., 2003: In situ treatment of metals in contaminated soils with phytate. *Journal of Environmental Quality* 32: 153–161.

SHI W., SHAO H., LI H., SHAO M., DU S., 2009: Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170 (1): 1-6.

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

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

SPARKS D. L., 2003: *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, California, USA: 352.

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

ŠRÁČEK O., ZEMAN J., 2004: *Introduction to environmental hydrogeochemistry*. Masarykova Universita, Přírodovědecká fakulta. Brno: 106.

STRAWN D. G., SPARKS D. L., 1999: The Use of XAFS to Distinguish between Inner- and Outer-Sphere Lead Adsorption Complexes on Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 216: 257-269.

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

TOLOD K. R., HERNANDEZ S., QUADRELLI E. A., RUSSO N., 2019: Chapter 4 - Visible Light-Driven Catalysts for Water Oxidation: Towards Solar Fuel Biorefineries. *Studies in Surface Science and Catalysis* 178: 65-84.

TONHÁ M. S., GARNIER J., ARAÚJO D. F., CUNHA B. C. A., MACHADO W., DANTAS E., ARAÚJO R., KUTTER V. T., BONNET M., SEYLER P., 2020: Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: A survey of

Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments. *Science of the Total Environment* 743: 14.

ÚKZÚZ-ÚSTŘEDNÍ KONTROLNÍ A ZKUŠEBNÍ ÚSTAV ZEMĚDĚLSKÝ V BRNĚ, ©2016: Bazální monitoring zemědělských půd, obsah přístupných mikroelementů 1995-2013 (online) [cit.2021.02.09], dostupné z <http://eagri.cz/public/web/file/521876/BMP_ME_naweb.pdf>

VÁCHA R., SÁŇKA M., 2009: Podklady pro kvalitativní ochranu půdy a vypracování návrhu vyhlášky o stanovení preventivních a indikačních hodnot rizikových látek v půdě. Studie pro MŽP ČR: 38.

VODYANITSKII Y. N., 2009: Mineralogy and Geochemistry of Manganese: A Review of Publications. *Soil Mineralogy and Micromorphology* 42: 1170-1178.

WILLIAMS P. N., ZHANG H., DAVISON W., MEHARG A. A., SUMON M. H., NORTON G. J., BRAMMER H., ISLAM M. R., 2011: Organic matter- solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in Bangladesh paddy soils. *Environmental Science and Technology* 45: 6080-6087.

XENIDIS A., MYLONA E., PASPALIARIS I., 2002: Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. *Waste Management* 22: 631-641.

XU Y., LIANG X., QIN X., HUANG Q., WANG L., SUN Y., 2017: Remediation of Heavy Metal-Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals: A Review. *Pedosphere* 27 (2): 193-204.

ZANUZZI A., FAZ A., ACOSTA J. A., 2013: Chemical stabilization of metals in the environment: a feasible alternative for remediation of mine soils. *Environmental Earth Science* 70: 2623-2632.

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

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

ZHU Y. M., BERRY D. F., MARTENS D. C., 1991: Copper availability in two soils amended with 11 annual applications of copperenriched hog manure. *Communications in Soil Science and Plants Analysis* 22: 769-783.

7 Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Zn na AMO-G	51
Obrázek 2: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Zn na AMO-S	51
Obrázek 3: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Zn na AMO-M.....	52
Obrázek 4: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Cd na AMO-G	54
Obrázek 5: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Cd na AMO-S.....	54
Obrázek 6: Adsorpční hrany (body) popisující sorpci Cd na AMO-M	55
Obrázek 7: Množství uvolněného Mn z AMO-G při sorpci Zn.....	57
Obrázek 8: Množství uvolněného Mn z AMO-S při sorpci Zn	57
Obrázek 9: Množství uvolněného Mn z AMO-M při sorpci Zn	58
Obrázek 10: Množství uvolněného Mn z AMO-G při sorpci Cd.....	60
Obrázek 11: Množství uvolněného Mn z AMO-S při sorpci Cd	60
Obrázek 12: Množství uvolněného Mn z AMO-M při sorpci Cd.....	61
Obrázek 13: Identifikace AMO-G pomocí XRD	65
Obrázek 14: Identifikace AMO-S pomocí XRD.....	65
Obrázek 15: Identifikace AMO-M pomocí XRD	66
Tabulka 1: Saturační indexy minerálů při koncentraci Zn 10^{-4} M, různé iontové síle a pH 7.....	62
Tabulka 2: Saturační indexy minerálů při koncentraci Zn 10^{-4} M, různé iontové síle a pH 8.....	63

Tabulka 3: Saturační indexy minerálů při koncentraci Cd 10^{-4} M, různé iontové síle a pH 6.....	63
Tabulka 4: Saturační indexy minerálů při koncentraci Cd 10^{-4} M, různé iontové síle a pH 7.....	63
Tabulka 5: Saturační indexy minerálů při koncentraci Cd 10^{-4} M, různé iontové síle a pH 8.....	63