

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



## **Použití kombinace biocharu a syntetického oxidu manganu (AMO) ke snížení transportu Pb a Zn v kontaminované půdě**

Utilization of biochar and amorphous manganese oxide (AMO)  
combination to reduce transport of Pb and Zn in contaminated soil

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Diplomant:** Bc. Zdeněk Soldán

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

**2015**

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Zdeněk Soldán

Krajinné inženýrství

Název práce

**Použití kombinace biocharu a syntetického oxidu manganu (AMO) ke snížení transportu Pb a Zn v kontaminované půdě**

Název anglicky

**Utilization of biochar and amorphous manganese oxide (AMO) combination to reduce transport of Pb and Zn in contaminated soil**

---

### Cíle práce

- 1) Pomocí vsádkových experimentů stanovit, kdy je systém v rovnováze a určit parametry sorpční izotermy Pb a Zn (půda vs. ošetřená půda)
- 2) Snížit rozpouštění organické hmoty z půdy ošetřené syntetickým oxidem manganu (AMO) přítomností biocharu.
- 3) Stanovit komplexní model transportu Pb a Zn v kontaminované půdě

### Metodika

V první řadě bude vypracována stručná a výstižná literární rešerše (max 15 stran). V experimentální části bude nejprve testována sorpční účinnost olova a zinku v půdě resp. ošetřené půdě s použitím laboratorních vsádkových experimentů. V další experimentální části budou realizovány loučící kolonové experimenty pro účely sledování transportu/biodostupnosti olova a zinku půdním profilem. V poslední fázi budou následně veškeré výsledky zpracovány a využity k 1D modelu s použitím programu HP1.

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

### Doporučený rozsah práce

50 – 60 stran (včetně příloh a referencí)

---

### Doporučené zdroje informací

Adriano, D.C., (2001), Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, Springer, New York, USA, 867s.

Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J.-C., Joussein E. (2013): Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide, Journal of Colloid and Interface Science 399: 99-106.

Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Mihaljevič M., Klementová M. & Šebek O. (2014): Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils, Geoderma 214-215: 2-9.

Hillel, D., (1998), Environmental soil physics. Academic Press, San Diego, USA, 771s.

Lehmann, J., Joseph, S. (2009), Biochar for Environmental Management Science and Technology Earthscan, London, UK, 416s.

Radcliffe, D.E., Šimůnek, J., (2010), Soil Physics with HYDRUS Modeling and Applications, CRC Press Taylor and Francis Group, Abingdon, UK, 373s.

Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N.S., Pei, J., Huang, H., 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. Environmental Science and Pollution Research 20, 8472-8483.

---

### Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

### Vedoucí práce

Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 10. 3. 2014

**doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 10. 3. 2014

**prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.**

Děkan

V Praze dne 28. 02. 2015

## **Prohlášení**

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

V Praze dne

.....

.....

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval celé Katedře geoenvironmentálních věd za cenné rady a pomoc, jmenovitě Mgr. Lukáši Trakalovi, Ph.D. za vedení práce, Mgr. Martině Vítkové, Ph.D. za pomoc s programem Phreeqc a Ing. Haně Šillerové, Ph.D., Mgr. Sylvě Číhalové a Ing. Marii Králové za měření obrovského množství našich dat. Dále bych chtěl poděkovat Lence Jílkové a RNDr. Ondřeji Šebkovi, Ph.D. z Laboratoří geologických ústavů PřF UK za další měření obrovského množství našich dat. Na závěr bych chtěl poděkovat Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy (COST CZ LD13068), Grantové agentuře České republiky (GAČR 14-02183P) a Interní grantové agentuře FŽP (IGA-20144217) za spolufinancování této práce.

V Praze dne

.....

.....

## **Abstrakt**

Hlavním cílem této diplomové práce bylo posoudit účinnost kombinace sorbentů AMO (amorfní oxid manganu) a biocharu na snížení mobility rizikových kovů, konkrétně olova a zinku, v kontaminované půdě. Účinnost sorbentů byla zkoumána pomocí vsádkových a kolonových experimentů, kde byla vždy zhotovena varianta se samostatnou kontaminovanou půdou a varianta s půdou ošetřenou sorbenty. Oběma typy experimentů bylo prokázáno, že kombinace AMO+BC významně zvýšila sorpční účinnost půdy pro studované kovy a snížila mobilitu kovů v půdě ( $p$ -value < 0,01), efektivnější bylo toto ošetření půdy pro sorpci olova než pro sorpci zinku. Sorpční maximum pro olovo během vsádkových experimentů bylo zvýšeno ze 79,7 mmol/kg na 111,3 mmol/kg a celkové množství olova vylouhovaného z kolony během kolonových experimentů bylo po stabilizaci sorbenty sníženo z téměř 1900 mg na zhruba 60 mg. Tyto výsledky byly potvrzeny i pomocí modelu transportu kovů zhotoveného v programu HYDRUS-1D, kde dle modelu pro kontrolní kolonu byla půda schopna nasorbovat zhruba poloviční množství aplikovaného roztoku kovu, zatímco ošetřená půda dle modelu zachytila téměř veškeré množství kovu aplikovaného v roztoku.

**Klíčová slova:** sorbent, toxické kovy, sorpční izoterma, hydro-pedologický a geochemický model, biodostupnost kovů

## **Abstract**

The main aim of this master's thesis was to assess the efficiency of the combination of sorbents AMO (amorphous manganese oxide) and biochar to reduce the mobility of trace metals, specifically zinc and lead, in the contaminated soil. The efficiency of the sorbents was investigated by batch and column experiments. Samples with contaminated soil and samples with soil treated by sorbents were made in both variants of experiments. The AMO+BC combination significantly increased sorption efficiency of soil for both metals and decreased the mobility of these metals in soil in both types of experiments ( $p$ -value  $< 0,01$ ). This treatment proved to be more effective for lead sorption. Sorption maximum for lead was increased from 79,7 mmol/kg to 111,3 mmol/kg during batch experiments and the total amount of lead leached from column during column experiments was decreased after sorbents stabilization from almost 1900 mg to approximately 60 mg. These results were also confirmed by a metal transport model made using HYDRUS-1D. The control column model showed that the soil was able to sorb approximately half the amount of applied solution of metal, whereas treated soil was able to sorb almost the whole amount of metal applied in solution.

**Key words:** sorbent, toxic metals, sorption isotherm, hydropedological and geochemical model, bioavailability of metals

## Obsah

1. Úvod.....	11
2. Hypotézy a cíle práce .....	13
3. Literární rešerše.....	14
3.1. Historie studované oblasti .....	14
3.2. Kovy v půdě .....	15
3.2.1. Zinek .....	15
3.2.2. Olovo.....	17
3.3. Biogeochemické procesy ovlivňující chování kovů v půdě.....	19
3.3.1. Sorpce.....	19
3.3.2. Absorpce .....	21
3.4. Řídící faktory biogeochemických procesů ovlivňujících sorpci.....	22
3.4.1. pH.....	22
3.4.2. Kationtová výměnná kapacita .....	23
3.4.3. Redox potenciál.....	23
3.4.4. Typ a chemická speciace prvků .....	24
3.5. Modelování sorpce a transportu kovů v půdě .....	25
3.6. Sorbenty .....	27
3.6.1. Biochar .....	28
3.6.2. AMO .....	29
4. Metodika .....	31
4.1. Příprava půdy a materiálů .....	31
4.2. Příprava roztoků.....	32
4.3. Vsádkové experimenty.....	32
4.4. Kolonové experimenty .....	34
4.5. Matematické modelování .....	37
5. Výsledky .....	39



5.1.Kinetika a vsádkové experimenty .....	39
5.2.Kolonové experimenty .....	41
5.3.Matematické modelování .....	45
6.Diskuze.....	50
7.Závěr .....	54
8.Literatura .....	55
9.Přílohy.....	61

## **Seznam zkratek**

AMO – Amorfni oxid manganu

BC – Biochar

DOC – Rozpušteny organicky uhlík (Dissolved organic carbon)

HP1 – HYDRUS 1D-PHREEQC

KVK – Kationtová vyměnná kapacita

OM – Organický materiál

PTR – Příbramský těžební region

PZC – Nulový náboj (Point of zero charge)

$S_{\max}$  – Sorpční maximum dle Langmuirova modelu

SEM – Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning electron microscope)

TC – Celkové množství uhlíku (Total carbon)

TOC – Celkové množství organického uhlíku (Total organic carbon)

## 1. Úvod

Kontaminace půdy rizikovými kovy je celosvětový problém, obzvláště pak v těžebních oblastech. Kovy totiž, na rozdíl od organických kontaminantů, nepodléhají mikrobiální ani chemické degradaci a zůstávají v prostředí po velmi dlouhou dobu (Bolan a kol. 2014). Zinek a olovo patří mezi kovy běžně způsobující kontaminaci půd, zinek především kvůli zemědělským hnojivům a těžbě, olovo pak hlavně kvůli těžbě a dřívějšímu používání olovnatých pohonných hmot (Adriano 2001). Pro jejich odlišné vlastnosti a chování v půdě mohou konkrétně tyto dva kovy posloužit jako zástupci pro zjištění chování celých skupin ostatních kovů s podobnými vlastnostmi. Příbramský těžební region, z něhož pochází experimentální půda, patří kvůli dlouholeté těžbě a několika haváriím k jednomu z nejvíce kovy kontaminovaných míst v celé střední Evropě a právě koncentrace zinku a olova zde patří k nejvyšším (Ettler a kol. 2014). Běžně používané metody remediace půd kontaminovaných kovy, jako jsou odtěžení zeminy, vitrifikace, zapouzďování či *in situ* a *ex situ* promývání půdy, jsou nejen velmi finančně nákladné, ale také mohou narušovat přirozené půdní podmínky a mechanismy v místě zásahu (Kumpiene a kol. 2008). Stabilizace kovů přímo v půdě může být alternativní metoda remediace, která je nejen šetrná k životnímu prostředí, ale i finančně dostupnější. Stabilizace kovů a metaloidů v půdě snížením jejich mobility a biodostupnosti může být dosaženo pomocí přidání různých imobilizačních látek do půdy, neboli pomocí tzv. chemické stabilizace (Komárek a kol. 2013). Tato metoda patří mezi běžně používané imobilizační metody remediace půd. Existuje velké množství osvědčených i nově zkoumaných sorbentů, vhodných pro imobilizaci kovů. Mezi takovéto známé a v posledních letech hojně používané sorbenty patří biochar, neboli pyrolyzovaný organický materiál (Xu a kol. 2012; Uchimiya a kol. 2011; Singh a kol. 2010; Trakal a kol. 2014). Oproti tomu amorfní oxid manganu (AMO) je poměrně nový sorbent, který ale vykazuje velmi dobré sorpční vlastnosti, především pak pro sorpci olova (Della Puppa a kol. 2013). Ovšem AMO přidané do půdy může významně ovlivnit vymývání půdního organického materiálu a tím zvyšovat koncentrace rozpuštěného organického uhlíku v půdním roztoku (Ettler a kol. 2014). Předpokládá se, že kombinací organického biocharu a anorganického AMO by se mohlo snížit vymývání půdního organického materiálu. Z toho důvodu je tato práce zaměřena na použití dosud nezkoumané kombinace těchto

dvou sorbentů jako vhodné imobilizační remediační techniky pro půdy kontaminované kovy a metaloidy.

## 2. Hypotézy a cíle práce

Očekává se, že (i) přidáním kombinace sorbentů (Biochar a amorfní oxid manganu – AMO) do půdy se zvýší její sorpční účinnost a díky tomu se sníží mobilita zinku a olova v půdě; (ii) sorbenty zamezí zpětné extrakci kovů do půdy – sníží jejich biodostupnost; (iii) programy HYDRUS 1D a Phreeqc jsou vhodné pro sestavení transportního modelu transportu olova a zinku v kontaminované půdě, respektive pro sestavení modelu zastoupení jednotlivých specií kovů v systému.

Hlavním cílem této práce je pomocí chemické sorpce prokázat schopnost kombinace samostatně známých sorbentů (BC, AMO) snížit mobilitu olova a zinku v experimentální půdě.

V rámci hlavního cíle budou řešeny tyto dílčí cíle:

- i. Pomocí vsádkových experimentů určit, kdy je systém v rovnováze a stanovit parametry sorpčních izoterem půdy pro olovo, zinek a jejich kompetici
- ii. Pomocí kolonových experimentů zjistit chování a účinnost sorbentů v dynamickém prostředí
- iii. Posoudit intenzitu výluhu OM z půdy ošetřené AMO+BC v porovnání se samotným AMO
- iv. Různými extrakčními činidly určit stabilitu sorpce
- v. Simulace transportu kovů experimentální půdou

### 3. Literární rešerše

#### 3.1. Historie studované oblasti

Historie těžby v Příbramském těžebním regionu (PTR) sahá až do 13. století, těžba zde byla ukončena roku 1978, místy až v roce 1980 (Bambas 1990). Nicméně od začátku těžby do konce 18. století byla produkce kovů velmi nízká, období nejintenzivnější těžby bylo od druhé poloviny 19. století do druhé poloviny 20. století (Obr. 1). Zatím co v severní části PTR se nacházejí geologicky starší Ag–Pb–Zn±Sb žíly, v jižní části regionu se nacházejí geologicky mladší U–žíly. Rudy Ag–Pb–Zn±Sb typu byly těženy z ložisek Březové Hory a Bohutín. Celková produkce těchto dvou ložisek byla 3 500 tun stříbra, 480 000 tun olova, 260 000 tun zinku a 80 000 tun antimonu (Žák a kol. 2009). Celková produkce uranového ložiska byla 49 990 tun uranu (Vlašimský a kol. 1995). Všechna tato ložiska, společně s přilehlými hutěmi, se buď zcela, nebo částečně nacházejí v povodí řeky Litavky. Usazování emisí z ložisek během těžby a z hutí během následného zpracování rud je jedním z hlavních zdrojů kontaminace v nivě řeky. Druhým zdrojem bylo několikanásobné poškození odkalovacích nádrží, nacházejících se v PTR, během poměrně častých povodní a následné vylití kontaminované vody do okolí (Vaněk a kol. 2005). Z těchto důvodů patří půda v nivě řeky mezi nejvíce kovy kontaminované půdy ve střední Evropě (Ettler a kol. 2014).



Obrázek 1: Roční produkce olova a stříbra v PTR (upraveno podle Žák a kol. 2009)

## 3.2. Kovy v půdě

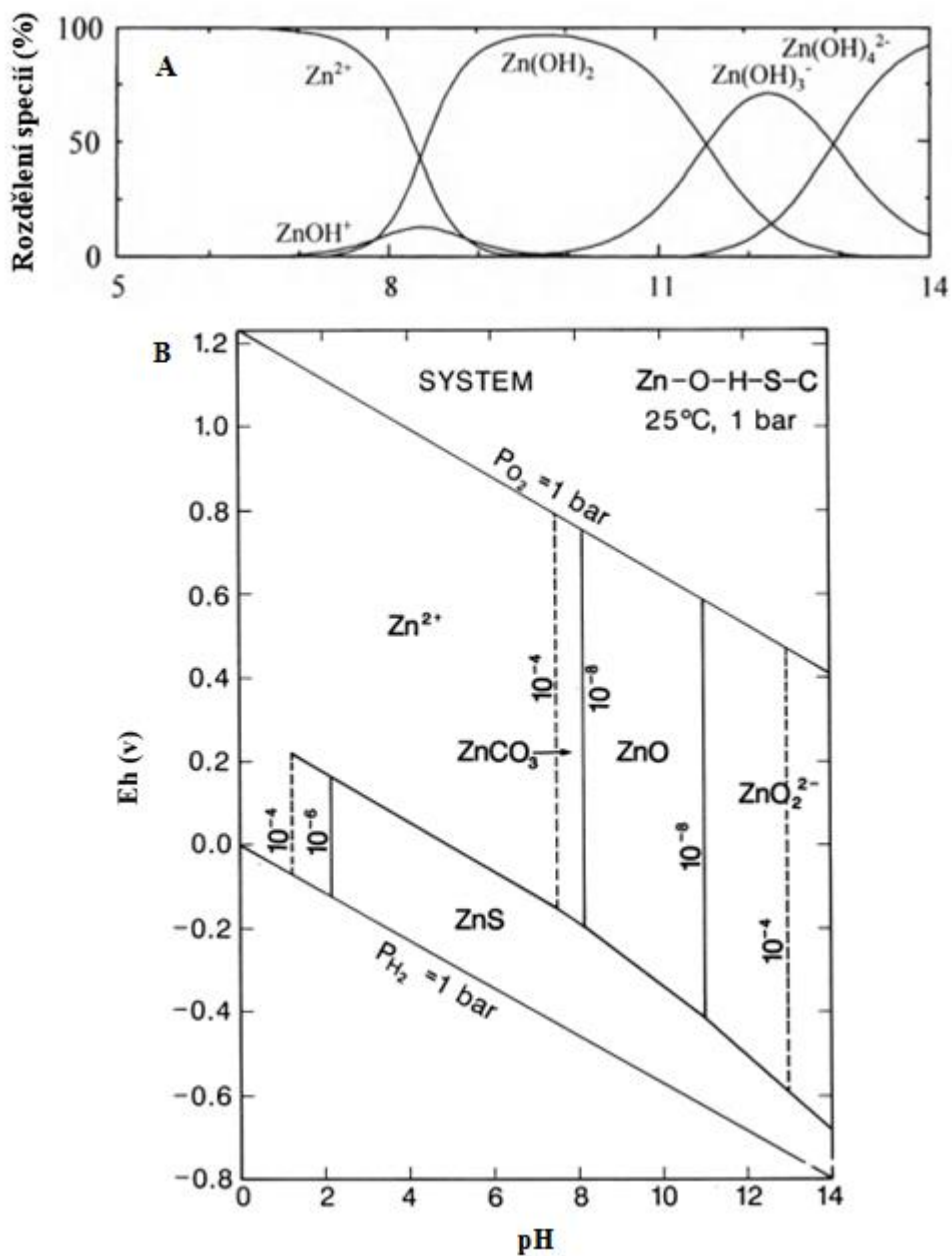
Kovy a metaloidy jsou značně rozšířené prvky v životním prostředí. Do půdy se dostávají přirozenými procesy i antropogenní činností. Mezi přirozené procesy patří zvětrávání matečné horniny a kovových minerálů. Z antropogenních zdrojů jsou nejvýznamnější těžba a zpracování kovů, zemědělské činnosti, především přidávání umělých hnojiv či hnoje do půdy a používání pesticidů, výroba energie (elektrárny, výroba baterií), dřívější používání olovnatého benzínu a mnoho dalších (Adriano 2001). Některé kovy či polokovy jsou v malém množství nezbytné pro růst rostlin i zdraví živočichů, včetně člověka. Těmto prvkům se říká stopové prvky, pro správný růst a vývoj rostlin jsou potřebné B, Cu, Fe, Zn, Mn a Mo, ve výživě živočichů jsou pak nezbytné As, Co, Cr, Ni, Se, Sn a V. Bez těchto stopových prvků nemohou rostliny a živočichové optimálně žít, ovšem pokud se tyto prvky vyskytují ve vyšších koncentracích, stávají se toxickými (Sparks 2005). Dle Adriana (2001) se třináct (polo)kovových stopových prvků považuje za prioritní kontaminanty, patří mezi ně např. As, Cd, Cr, Ni, Pb či Zn. Nejčastěji se tyto (polo)kovy dostávají do půdy atmosférickými depozicemi, převážně ve formě pevných částic (Cu, Pb nebo Zn), z různých průmyslů viz výše.

### 3.2.1. Zinek

Zinek je ve všech svých sloučeninách dvojmocný. Zinečnatý iont  $Zn^{2+}$  se vyskytuje v kyselém či neutrálním vodním roztoku v hydratované formě, v alkalickém prostředí se sráží na hydroxid. Zinek tvoří různé soli, ve vodě snadno rozpustné chloridy, sírany nebo dusičnany a téměř nerozpustné oxidy, uhličitany, sulfidy či křemičitany. Na suchém vzduchu zinek oxiduje, ve vlhkém prostředí se na povrchu tvoří uhličitán ( $2 ZnCO_3 \cdot 3 H_2O$ ), který chrání kov před korozi. Pro těžbu nejdůležitější minerály jsou sulfidy sfalerit a wurtzit (Adriano 2001).

Zinek je esenciální prvek, ovšem ve vyšších koncentracích se stává toxickým. Přesto zhruba třetina všech zemědělských půd trpí nedostatkem zinku, z důvodu jeho nízkých koncentrací a/nebo jeho nízké biodostupnosti (Alloway 2013). V půdách s vyšším pH nebo vysokým obsahem OM bývá často celková koncentrace zinku vysoká, zinek se však vyskytuje ve formách nedostupných pro rostliny. V těchto půdách může být nedostupnost zinku způsobena sorpcí na uhličitany či srážením na hydroxidy nebo uhličitany (Adriano 2001).

Dle Lindsayho (1979) popisu monomerních chemických specií zinku ve vodném prostředí převažuje do hodnot pH 7,7 v systému zinečnatý iont  $Zn^{2+}$ , od této hodnoty výše začíná převažovat  $ZnOH^+$ . Hlavní specie od pH hodnot 9,1 výše je  $Zn(OH)_2^0$ ,  $Zn(OH)_3^-$  a  $Zn(OH)_4^{2-}$  pak v pH rozmezí půd již netvoří dominantní specie (Obr. 2).



Obrázek 2: (A) Předpokládané chemické specie zinku v závislosti na pH (upraveno podle Schulthess, Huang 1990); (B) Předpokládané Eh-pH podmínky pro různé formy zinku v systému Zn-O-H-S-C (upraveno podle Brookins 1988)



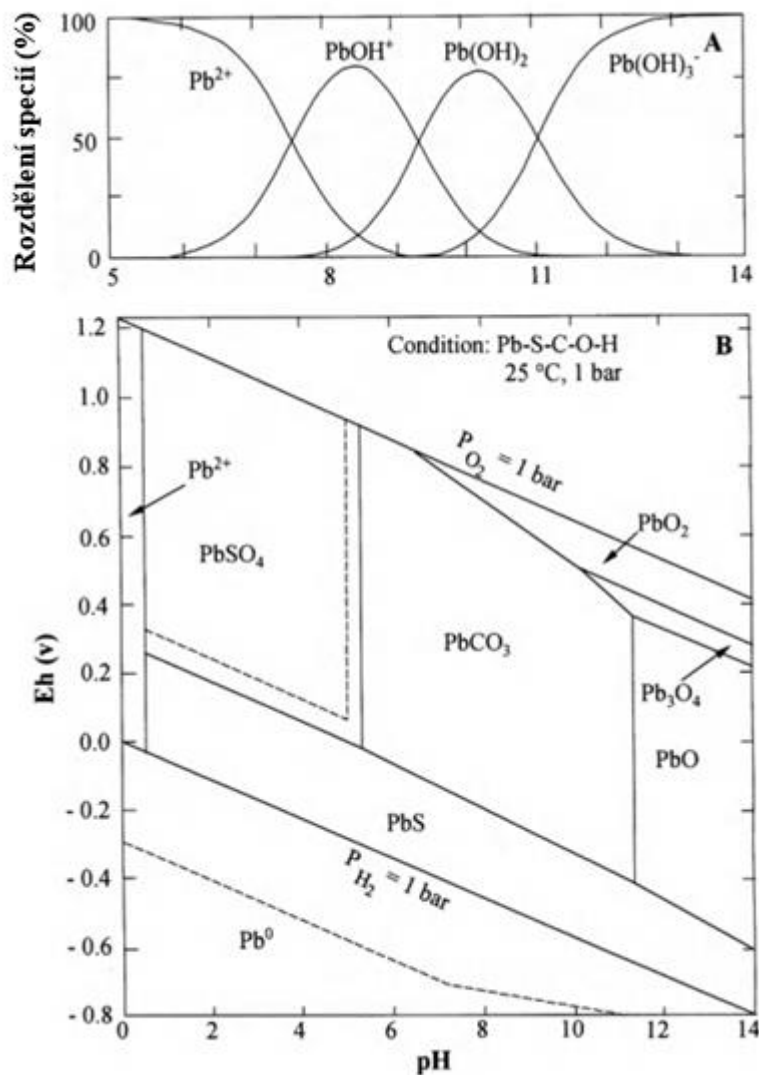
Koncentrace zinku v půdním roztoku může být ovlivněna sorpcí, rozpouštěním-srážením či tvorbou komplexů (Alloway 2013). Dle Adriana (2001) je sorpce nejdůležitější faktor ovlivňující koncentrace zinku v půdním roztoku a jeho biodostupnost pro rostliny. Sorpce Zn v půdě je ovlivněna několika faktory, patří mezi ně například pH, typ půdy, množství OM, KVK nebo typ jílového minerálu, ty se totiž liší v jejich kapacitě pro sorpci zinku kvůli jejich různé KVK, specifickému povrchu a vnitřní struktuře. Sorpci do půdy přidaného zinku dále mohou ovlivnit hydratované oxidy, jílové minerály či uhličitany.

### 3.2.2. Olovo

Olovo má dva oxidační stavy (II a IV), v naprosté většině anorganických sloučenin se však vyskytuje v oxidačním stavu II. Čisté olovo je nerozpustné ve vodě a v půdě velmi málo mobilní, některé soli olova jsou mírně rozpustné (Adriano 2001). Některé sloučeniny olova jsou těkavé, a proto je Pb snadno uvolnitelné během vysoko teplotních procesů jako tavení olovnatých rud či dřívější používání olovnatých benzínů v automobilech. Olovo se proto od počátku průmyslového období akumulovalo v povrchových materiálech, což mělo za následek značné znečištění povrchových půd, především v okolí těžby a zpracování olova (Alloway 2013).

V půdách se olovo vyskytuje převážně v oxidačním stavu +2, v redukčním prostředí se vyskytuje především jako nerozpustný PbS vysrážený při redukci sulfátu. Za oxidačních podmínek se vyskytuje ve formě olovnatého kationtu  $Pb^{2+}$ . S rostoucím pH se stává méně rozpustné v půdním roztoku v důsledku tvorby komplexů s OM, sorpce na jílové minerály nebo srážení na uhličitany, fosforečnany či sírany. V alkalických zeminách se však může rozpustnost opět zvýšit tvorbou rozpustných komplexů (McBride 1994).

Forma, ve které se olovo bude vyskytovat v prostředí, závisí především na pH a na hydrochemickém systému. V systému Pb-O-H převažuje okolo pH 10  $Pb(OH)_2$ , zatímco v rozmezí hodnot pH mezi 6 a 10 převažuje  $Pb(OH)^+$ . Zastoupení olovnatého kationtu  $Pb^{2+}$  mezi pH 7 a 8 závisí především na rozpustnosti  $Pb(OH)^+$  (Obr. 3A; Schulthess, Huang 1990). V systému Pb-S-C-O-H se budou v pH rozmezí 6 až 11 vyskytovat především uhličitany  $PbCO_3$ , při nižších hodnotách pH pak budou dominovat sírany  $PbSO_4$  (Obr. 3B; Brookins 1988).

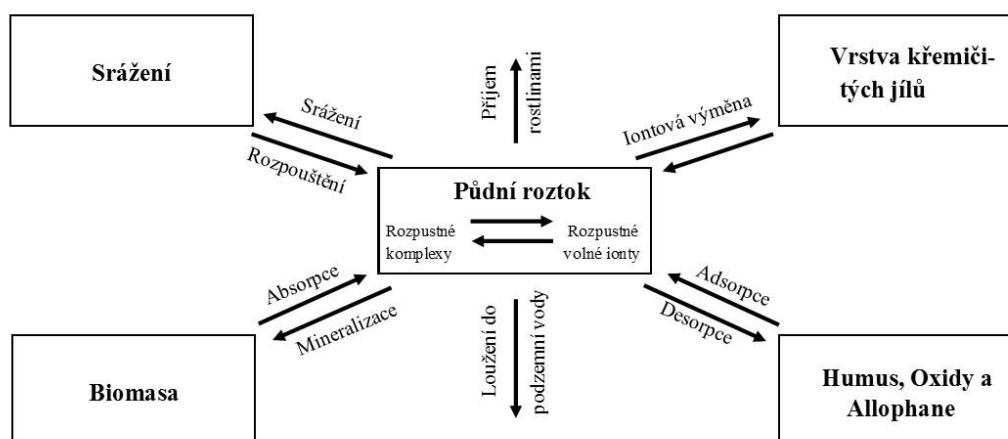


Obrázek 3: (A) Předpokládané chemické specie olova v závislosti na pH (upraveno podle Schulthess, Huang 1990); (B) Předpokládané Eh-pH podmínky pro různé formy olova v systému Pb-S-C-O-H (upraveno podle Brookins 1988)

Soldatini a kol. (1976) uvádějí, že dominantní složky, které přispívají k adsorpci olova, jsou OM a jílové minerály. Vliv jiných adsorpčních fází, jako oxidů manganu, se v jejich práci ukázal jako zanedbatelný, ovšem nutno dodat, že v prostředí, které zkoumali, byly kationty olova silně převládající. Oproti tomu McKenzie (1980) zjistil, že v jiných situacích právě oxidy Mn mohou hrát hlavní roli při adsorpci Pb v půdě díky silné specifické adsorpci, speciální afinitě Pb pro oxidy Mn a tvorbě specifických Pb-Mn minerálu jako coronadit. Adriano (2001) však dodává, že právě díky silné afinitě olova pro OM a různé oxidy olovo nepředstavuje vážnou hrozbu ani v silněji kontaminovaných půdách.

### 3.3. Biogeochemické procesy ovlivňující chování kovů v půdě

Různé interakce procesů, které řídí chování kovů v půdě, jsou znázorněny na obr. 4. Hlavní jevy zahrnují iontovou výměnu (adsorpce-desorpce), rozpustnost (srážení-rozpouštění) a absorpci (asimilace nebo imobilizace) živými organismy. Tyto procesy do značné míry určují specie prvků a ovlivňují jejich rozpustnost, mobilitu, biodostupnost a toxicitu. Který z těchto procesů bude v prostředí převládat, ovlivňují biogeochemické faktory popsané níže.



Obrázek 4: Schéma hlavních procesů v půdě ovlivňujících rozdělení stopových kovů mezi pevnou a kapalnou fází (upraveno podle Adriano 2001)

#### 3.3.1. Sorpce

Sorpce se považuje za nejdůležitější proces řídící rozdělení kovů v půdě mezi pevnou a kapalnou fází, může představovat kombinovaný vliv iontové výměny (existuje jak kationtová, tak aniontová výměna, většina kovů se ovšem vyskytuje ve formě kationtů, proto bude dále popisována jen kationtová výměna), specifické adsorpce, srážení a tvoření komplexů při přenosu iontů z kapalné fáze do pevné. Sorpce může být tedy definována jako schopnost zadržet chemické složky při přenosu iontů z roztoku do pevné fáze (Adriano 2001).

Pokud se na rozhraní jílového minerálu a půdního roztoku vyskytuje izomorfní substituce (záměna jednotlivých iontů v minerálu za jiné bez významných změn v krystalové mřížce), kationty s nižším nábojem nahrazují kationty s vyšším nábojem, tím na povrchu jílu nechávají permanentní náboj a vytvářejí místa pro další výměnu

(např. substituce oktaedru  $Mg^{2+}$  za  $Al^{3+}$ , při které vzniká jeden záporný náboj v krystalové mřížce). Kationty z půdního roztoku jsou poté přitahovány k záporně nabitému povrchu částic za účelem zachování elektroneutrálnosti v půdním systému. Síla přitažlivosti je dána iontovým potenciálem (náboj/poloměr iontu). Tyto výměnné reakce jsou stechiometrické ( $2 Na^+$  ionty zahrazují jeden  $Ca^{2+}$ ), rychlé a snadno vratné. Pořadí výměny závisí na afinitě kationtů na nabitém místě ve srovnání s jejich přitažlivostí pro molekuly vody. Jelikož ionty podílející se na procesu výměny kationtů jsou vratně adsorbované, jsou označovány jako vyměnitelné kationty. Množství reverzibilně adsorbovaných kationtů na jednotku hmotnosti adsorbentu (např. jílu) se nazývá kationtová výměnná kapacita (KVK). Obecně platí, že s rostoucím pH roste i KVK půdy v důsledku zvýšení na pH závislého náboje povrchu (Adriano 2001).

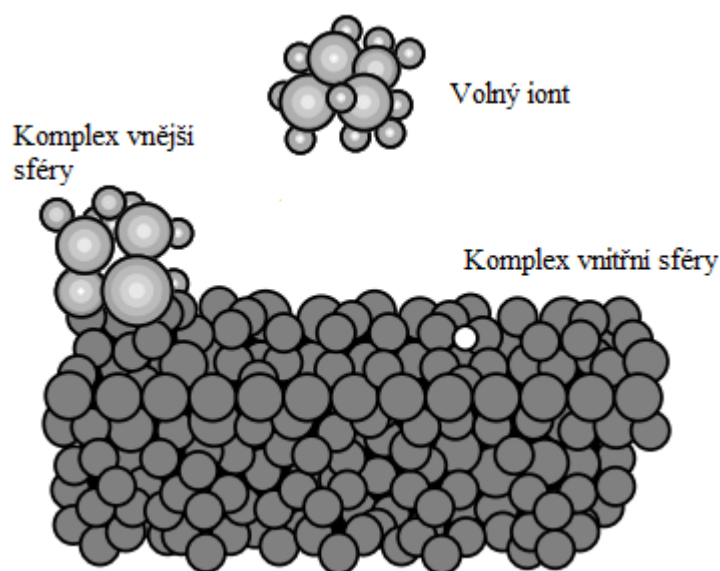
Jsou známy dva typy adsorpce na pevnou fázi půdy. První z nich je přes slabou elektrostatickou, nespecifickou přitažlivost na pH nezávislý stálý náboj na jílovém povrchu, kde jsou kationty vratně sorbovány pomocí výměny kationtů. Druhý typ je selektivní a méně vratná adsorpce kationtů jako výsledek vazby na pH závislý, variabilní náboj povrchu, kde tvoří komplexy s funkčními skupinami OM. První typ, známý jako fyzikální adsorpce, lze snadno odlišit od specifické adsorpce, někdy označované jako chemisorpce, pomocí kationtové výměny. Zatím co u fyzikální adsorpce probíhá kationtová výměna, u specifické adsorpce jsou kationty drženy mnohem silněji, protože pronikají koordinační sférou centrálního atomu a jsou vázány kovalentní vazbou přes atomy kyslíku nebo přes OH-skupiny. (Adriano 2001).

V běžných půdách, zejména v orné půdě, může být rozpustnost hojnějších prvků (např. Al, Si, Fe, Ca a Mg) limitována jejich srážením, ke kterému dochází, pokud je půdní roztok přesycen jejich kationty. Ke vzniku nové pevné fáze (sraženiny) dochází, pokud je součin rozpustnosti pro tuto fázi překročen. V normálních půdách je srážení rizikových kovů nepravděpodobné, avšak v půdách značně kontaminovaných těmito kovy může srážení hrát důležitou roli při jejich imobilizaci (Adriano 2001).

Organický uhlík, zejména rozpuštěný organický uhlík (DOC), hraje důležitou roli při biogeochemických reakcích v půdním systému. Ovlivňuje například mobilitu kovů, jejich biodostupnost či rozpouštění kovových iontů. Rozpuštěné organické látky, které interagují s půdními složkami a kovovými ionty jsou dvou hlavních typů: 1) organické sloučeniny s nízkou molekulární hmotností (např. polyfenoly či aminokyseliny) a 2) ve vodě rozpustné huminové kyseliny a fluvokyseliny. Huminové kyseliny a fluvokyseliny v půdě převládají, výjimkou je rhizosféra, tam převládají organické

sloučeniny s nízkou molekulární hmotností (Smith 1976). Výron těchto organických sloučenin kořenovým systémem může ovlivnit rozpustnost kovových iontů a jejich absorpci (Marschner 1995; Zang a kol. 1991). Například Khrishnamurti a kol. (1997) a o rok později také Cieslinski a kol. (1998) prokázali, že tyto sloučeniny s nízkou molekulární hmotností byly schopny ovlivnit rychlost uvolňování Cd z různých půd a zvýšily rozpustnost Cd v sypkých půdách tvorbou rozpustných organických komplexů. Následně byly tyto komplexy biologicky dostupnější pro příjem rostlinami.

S huminovými kyselinami a fluvokyselinami reagují kationty kovů za vzniku dvou typů komplexů: 1) komplexy vnější sféry a 2) komplexy vnitřní sféry (Obr. 5). Komplexy vnitřní sféry jsou obecně stabilnější, neboť nemohou zahrnovat iontovou nebo kovalentní vazbu mezi centrální skupinou a ligandem, zatímco komplexy vnější sféry mohou (Sposito 1989).



Obrázek 5: Dva mechanismy tvorby komplexů (upraveno podle Sposito 1989)

### 3.3.2. Absorpce

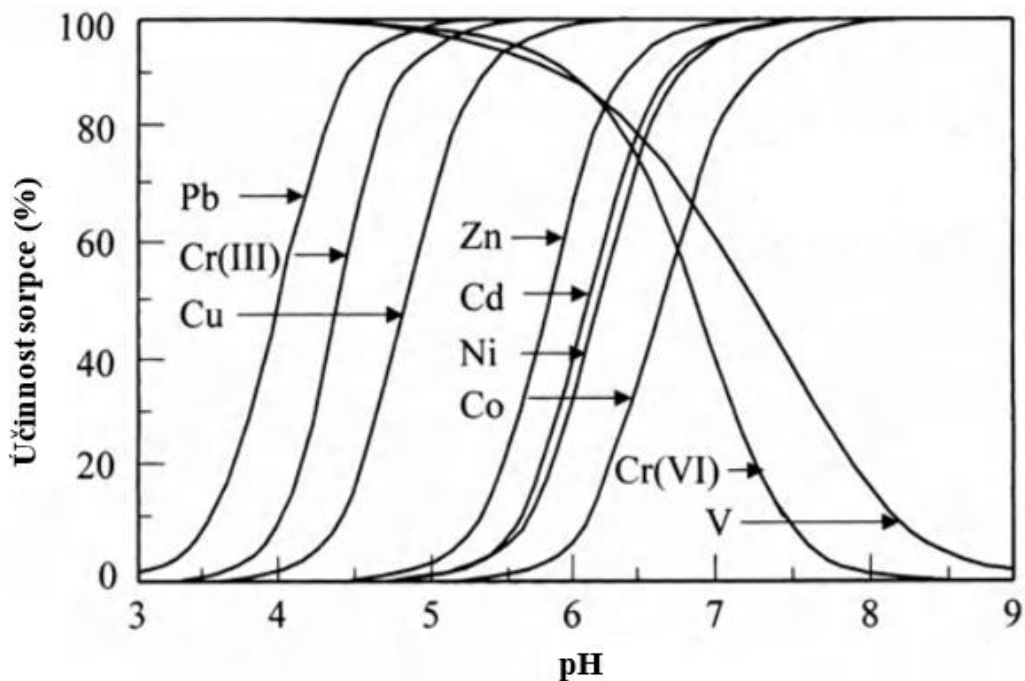
V půdě se nachází obrovské množství organismů (především mikroorganismů), které mají nesčetně funkcí, od rozkladu organických těl až po mineralizaci. Kromě toho půdní organismy zprostředkovávají i přeměnu specií některých kovů (např. Hg, Se, Sn, As, Cr) prostřednictvím oxidačně-redukčních reakcí nebo methylace-demethylace. Kořeny rostlin jsou rovněž zapojeny do půdních procesů. Mimo jiné mohou sloužit jako měniče kationtů (katexy). Organické kyseliny obsažené v kořenových exudátech mohou z iontů kovů tvořit mobilnější komplexy. Ty se pak

pomocí transpirace dostávají do těl rostlin (Adriano 2001). Míru absorpce mobilních iontů, obsažených v půdním roztoku, určuje především celkové množství těchto iontů v půdě, u silně adsorbovaných iontů je však míra absorpce určena spíše množstvím kořenů rostlin. Absorpce kořeny rostlin může být jak pasivní tak aktivní proces. Pasivní příjem zahrnuje difúzi iontů z půdního roztoku do kořenové endodermis. Aktivní příjem se uplatňuje proti koncentračnímu gradientu, vyžaduje však metabolickou energii. Typ příjmu iontů do rostlin se u různých kovů liší, zatím co olovo je absorbováno především pasivně, zinek či měď pak hlavně pomocí aktivní metabolické absorpce. Jak bylo řečeno, mechanismus absorpce se liší u různých kovů, kovy absorbované pomocí stejného mechanismu si však mohou konkurovat. Například absorpce zinku může být omezována mědí a naopak (Alloway 2013). Živé rostliny mohou takto absorbované a asimilované kovy imobilizovat uvnitř svých těl. Po úhynu rostliny se však kovy opět uvolňují do půdy pomocí dekompozice (Adriano 2001).

### **3.4. Řídící faktory biogeochemických procesů ovlivňujících sorpci**

#### **3.4.1. pH**

Dle Adriana (2001) je pH nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím biogeochemické procesy v půdě. Hodnota pH ovlivňuje povrchový náboj křemičitých jílu, OM, nebo oxidů Fe a Al. U těchto amfoterních látek je důležitým ukazatelem hodnota pH, kdy má povrch sorbentu nulový náboj ( $pH_{PZC}$ ). Pod úrovní  $pH_{PZC}$  má povrch náboj kladný, v takovém prostředí tedy kladně nabitý povrch sorbentu brání vlastnímu procesu adsorpce, nad úrovní  $pH_{PZC}$  má povrch náboj záporný, tím pádem může adsorpce probíhat (Taraba a kol. 2011). Hodnota pH tedy ovlivňuje intenzitu sorpce kationtů, která roste s rostoucím pH, ovlivňuje také tvorbu komplexů s OM, srážení-rozpouštění, oxidačně redukční reakce, mobilitu kovů, jejich loužení i jejich biologickou dostupnost. Obecně platí, že retenční kapacita půdy se zvyšuje s rostoucím pH a její očekávané maximum je zhruba kolem neutrálních hodnot pH (Obr. 6). Výjimkou jsou kovy, které se v půdě vyskytují ve formě aniontů (např. As, Mo, Se, V, nebo Cr), ty jsou obvykle v alkalickém prostředí naopak mobilnější.



Obrázek 6: Znázornění účinnosti sorpce některých kovů na hydratovaný oxid železitý v závislosti na pH, (upraveno podle Evans a kol. 1995)

### 3.4.2. Kationtová výměnná kapacita

Kationtová výměnná kapacita půdy z velké části závisí na množství a typu jílu, OM a oxidů Fe, Al a Mn v ní obsažených. Obecně platí, že čím větší je KVK půdy, tím větší množství kovů může půda udržet bez potencionálního rizika. Obsah jílu, prachu a písku v půdě určuje zrnitost půdy, ta dále ovlivňuje její KVK. Půda má tím větší KVK, čím větší je množství jílu v ní obsažených. KVK je do značné míry úměrná ploše povrchu jednotlivých komponent. Jelikož plocha povrchu klesá od jílu k písku, KVK jílu je největší, zatímco KVK písku nejmenší. Dle Adriana (2001) mohou proto jílovité půdy mít KVK od 4 do 58 meq/100g zatím co písčité půdy jen od 2,5 do 17 meq/100g.

### 3.4.3. Redox potenciál

Vlhkost půdy může ovlivňovat její schopnost retence kovů pomocí oxidačně-redukčních reakcí. V oxidovaných půdách může být redox potenciál zhruba v rozmezí od 400 do 700 mV. U sedimentů či zaplavovaných půd může redox potenciál nabývat hodnot zhruba od -400 (silně redukční prostředí) do +700 mV (dobře oxidované

prostředí; Gambrell, Patrick 1978). V redukčních podmínkách se mohou tvořit sulfidy kovů, tyto sulfidy jsou poměrně nerozpustné, proto se mobilita kovů a jejich biodostupnost může v redukčním prostředí předpokládat mnohem nižší než u oxidovaných půd. To potvrdili například Bingham a kol. (1976), kdy biodostupnost Cd, Cu a Zn byla v půdě ošetřené kaly v redukčním prostředí značně snížena oproti půdám oxidovaným.

#### 3.4.4. Typ a chemická speciace prvků

Na chování kovů v půdě mohou mít určitý vliv i fyzikálně chemické vlastnosti prvků, jako je elektronegativita či iontový potenciál. Elektronegativita ovlivňuje pořadí, ve kterém se kovy sorbují na složky půdy. Pro některé dvojmocné kovy může být preference vázat se v následujícím pořadí:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$ . Na základě elektrostatické přitažlivosti je však síla vazby ovlivněna iontovým potenciálem (náboj/ poměr poloměru), výše zmíněná řada bude tedy pro sílu vazby pozměněna:  $\text{Ni} > \text{Mg} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Sr} > \text{Pb}$ . V přítomnosti trojmocných kovových kationtů jako  $\text{Fe}^{3+}$  nebo  $\text{Cr}^{3+}$  budou tyto trojmocné kationty sorbovány přednostně před výše zmíněnými dvojmocnými kovy (McBride 1994).

Oxidační stav a chemická speciace kovu tak může také ovlivnit jeho reaktivitu a mobilitu v prostředí. Některé kovy se mohou v prostředí vyskytovat ve více oxidačních stavech, kdy některé mohou být reaktivnější než jiné, například šestimocný chrom Cr(VI) je v prostředí mnohem mobilnější a toxičtější než chrom trojmocný Cr(III) (Adriano 2001).

Jednotlivé specie prvků se v půdním roztoku mohou vyskytovat jako volné ionty, nebo jako ionty tvořící komplexy s organickými a anorganickými ligandy. Tvorba komplexů je výměnná reakce, kde jsou molekuly vody vyměňovány za vhodné ligandy. Tyto reakce popisuje princip slabých a silných Lewisových kyselin a bází. Lewisova kyselina je jakákoliv chemická specie, která v reakci poskytuje volný elektronový orbital, zatímco Lewisova báze je chemická specie, která slouží jako donor elektronového páru. Všechny kationty kovů v půdním roztoku jsou tak Lewisovy kyseliny, Lewisovy báze zahrnují  $\text{H}_2\text{O}$  a oxyanionty jako  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  či  $\text{NO}_3^-$  (Adriano 2001).



### 3.5. Modelování sorpce a transportu kovů v půdě

Modelování sorpce kovů v půdě je v dnešní době velmi důležitý a často používaný proces, který poskytuje informace o chování rizikových kovů v půdě, na jehož základě je možné vyhodnotit skutečná rizika vznikající při kontaminaci půd v přítomnosti i predikovat následná rizika vzniklá kontaminací (Vidal a kol. 2009). Mobilita rizikových kovů v půdě a podzemní vodě je ovlivněna mnoha faktory, jako jsou vlastnosti kovů, fyzikálně chemické vlastnosti půdy či klimatické podmínky. Modelování pohybu a distribuce kovů v půdě tudíž mimo jiné vyžaduje znalosti sorpčních a transportních vlastností porézního prostředí (Chotpanarat a kol. 2012). Sorpce je hlavním procesem odpovědným za chování kovů v půdě, jelikož mobilita kovů je v přímém vztahu k jejich rozdělení mezi pevnou fázi půdy a půdním roztokem (Vidal a kol. 2009). K modelování sorpce a transportu kovů v půdě se v dnešní době používá velké množství různě komplexních modelů s různou úrovní řešení daného problému (Šimůnek a kol. 2008; Tab. 1).

Mezi základní modely demonstrující potenciální sorpci kovů patří sorpční izotermy, které popisují vztah mezi nasorbovanou koncentrací na povrch sorbentu a rovnovážnou koncentrací v půdním roztoku. Sorpce se dá modelovat pomocí dvou, tří a čtyřparametrických sorpčních izoterem (Vijayaraghavan a kol. 2006), avšak v praxi se nejčastěji používají dvouparametrické modely podle Langmuira a Freundlicha. Langmuirův model (1) popisuje rovnovážný vztah mezi objemem kapalné a pevné fáze a byl vytvořen pro sorpci na homogenní povrchy s konečným počtem identických sorpčních míst. Zatím co Freundlichův model (2) popisuje sorpci na heterogenní povrch za předpokladu, že nejprve dochází k sorpci na silnější vazebná místa a vazebná síla klesá s rostoucím množstvím zaplněných vazebných míst (Ansari a kol. 2015).

$$s = \frac{s_{max}K_L}{1 + K_L} \quad (1)$$

$$s = K_F c^\beta \quad (2)$$

Kde  $s$  [ $M M^{-1}$ ] je koncentrace v pevné fázi a  $c$  [ $M L^{-3}$ ] v kapalné fázi,  $s_{max}$  [ $M M^{-1}$ ] je maximální nasorbovaná koncentrace  $K_L$  [-] a  $K_F$  [ $L^{3\beta} M^{1-\beta} M^{-1}$ ] jsou Langmuirův a Freundlichův sorpční koeficient a  $\beta$  [-] je empirický koeficient Freundlichova modelu.

Dále existuje celá řada modelů, zaměřených na určování jednotlivých specií kovů v roztoku a další geochemické procesy jako tvorbu komplexů, iontovou výměnu či srážecí/rozpuštěcí reakce. Mezi tyto modely patří například MINTEQA2 (Allison a kol. 1991), což je geochemický rovnovážný speciální model pro vodné prostředí, či model PHREEQC (Parkhurst, Appelo 1999) pro modelování zastoupení specií a rozpustnosti jednotlivých sloučenin různých prvků, který umožňuje do modelu zahrnout různé hydrogeochemické možnosti jako velké množství reakcí ve vodě či geologickém prostředí.

Jak již bylo zmíněno, proces sorpce mimo jiné ovlivňují transportní vlastnosti porézního prostředí. Pro modelování transportu vody a kovů v saturovaném i nesaturovaném prostředí slouží celá řada tzv. transportních modelů, kde tok vody v půdě je modelován pomocí numerického řešení Richardsovy rovnice (3), která vychází z rovnice kontinuity a Darcyho zákona. Transport rozpuštěných látek je poté modelován pomocí advekčně-disperzní rovnice pro nekonzervativní (při transportu rozpuštěných látek v půdě dochází k různým geochemickým reakcím) mísitelné proudění (4). Obě rovnice jsou uvedeny ve tvaru pro jednorozměrný vertikální systém.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial H}{\partial z} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \frac{\partial \rho_d s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta D \frac{\partial c}{\partial z} - q c \right) \quad (4)$$

Kde  $H$  [L] je celkový potenciál,  $K$  [L T<sup>-1</sup>] je hydraulická vodivost,  $\theta$  [-] je objemová vlhkost,  $z$  [L] je prostorová souřadnice,  $t$  [T] je čas,  $c$  [M L<sup>-3</sup>] je koncentrace v roztoku,  $q$  [L T<sup>-1</sup>] je tok kapality v půdě,  $D$  [L<sup>2</sup> T<sup>-1</sup>] je hydrodynamická disperze,  $q_d$  [M L<sup>-3</sup>] je objemová hmotnost a  $s$  [M M<sup>-1</sup>] je sorbovaná koncentrace na pevné fázi. Sorpční člen v advekčně-disperzní rovnici je pak popsán pomocí výše zmíněných Langmuirovy a Freundlichovy adsorpční izotermy (Ansari a kol. 2015). Mezi tyto transportní modely patří například freeware program HYDRUS-1D (Šimůnek a kol. 2008), pro 1D modelování toku vody a transportu rozpuštěných látek v porézním prostředí.

Pro modelování jak dynamického toku vody v porézním prostředí spojeném s transportem rozpuštěných látek a zároveň i geochemických reakcí ovlivňující chování těchto látek existuje komplexní hydrogeochemický reakčně-transportní model

HP1 (Jasques a kol. 2008), který spojuje dohromady transportní model HYDRUS-1D a speciální model PHREEQC. Řídící rovnice pro proudění vody, transport tepla a rozpuštěných látek se však řeší postupně. U více složkových reakčně transportních rovnic je nejprve řešena fyzikální část bez všech chemických interakcí, ty jsou řešeny až následně (Jasques a kol. 2008).

Tabulka 1: Přehled vybraných modelů používaných pro modelování sorpce a transportu kovů

Název modelu	Typ modelu	Použití
Dvou a více parametrická izoterma	Adsorpční izotermy	Modelování sorpce v rovnovážném prostředí
Langmuirův a Freundlichův model	Adsorpční izotermy	Modelování sorpce v rovnovážném prostředí
MINTEQA2	Speciální	Zastoupení jednotlivých specií ve vodném prostředí
PHREEQC	Speciální	Zastoupení jednotlivých specií, rozpustnost sloučenin
WHAM	Speciální	Zastoupení anorganických specií ve vodném prostředí
ORCHESTRA	Speciální	Modelování rovnovážné chemie
MATLAB	Transportní	Modelování dynamiky kovů ve vodném prostředí a jiné
HYDRUS-1D	Transportní	1D modelování toku vody a transportu rozpuštěných látek
HYDRUS 2D/3D	Transportní	2D/3D modelování toku vody a transportu rozpuštěných látek
HP1	Komplexní hydrogeochemický	1D modelování toku vody a transportu rozpuštěných látek + zastoupení specií, rozpustnost sloučenin

### 3.6. Sorbenty

Remediace pomocí sorpce patří mezi imobilizační/stabilizační techniky. Na rozdíl od mobilizačních technik, kdy je účelem zvýšit výluh polutantu (např. toxického kovu) do vodného roztoku a poté polutant odstranit z půdy pomocí navázání například do nadzemních částí rychle rostoucích vyšších rostlin, imobilizační způsoby remediace spočívají v zamezení transportu polutantu. Ten tak zůstává v půdě ovšem v inertní podobě (Bolan a kol. 2014). Půda sama o sobě má určitou schopnost tyto toxické látky zachytávat díky sorbentům, které se v ní přirozeně vyskytují. Mezi tyto sorbenty patří organická složka půdy (humus), jílové minerály a oxidy kovů, např. oxidy železa a manganu (Adriano 2001; Della Puppa a kol. 2013). Tyto přirozené sorbenty se v různém zastoupení vyskytují prakticky ve všech typech půd. Přestože se na sorpci kovů podílejí všechny přítomné sorbenty současně, za určitých podmínek v půdě

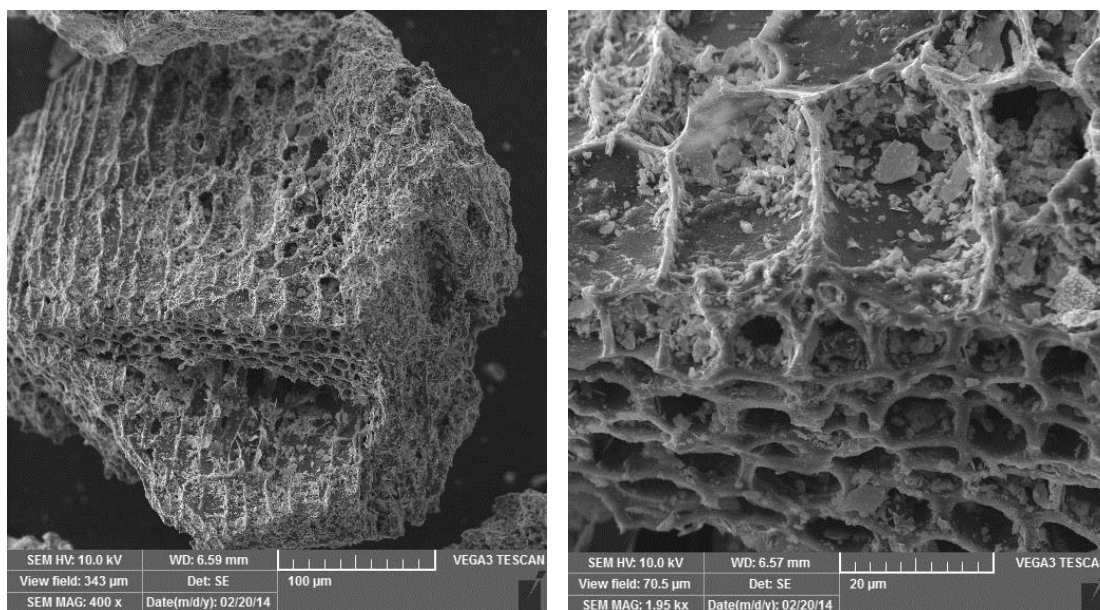
(např. různá hodnota pH) se může lišit dominantní sorbent, na který se váže největší množství kovů. Alloway (2013) uvádí, že zatímco při nižších hodnotách pH (<6) převládá sorpce na humus, při hodnotách pH (>6) již převládá sorpce na oxidy kovů. Sorpční kapacitu půdy však lze navýšit aplikací různých půdních aditiv. Většina těchto půdních aditiv patří do některé z výše zmíněných skupin. Například biochar je pyrolyzovaný organický materiál, který patří mezi, v posledních letech používaný a fungující, organický sorbent, oproti tomu AMO patří mezi nové anorganické sorbenty ze skupiny oxidů kovů.

### **3.6.1. Biochar**

Biochar je produkt vzniklý pyrolýzou (spalováním bez přístupu kyslíku) organického materiálu (Xu a kol. 2012). Vlastnosti takto vzniklého BC ovlivňují převážně dva faktory: i) podmínky nastavené při pyrolýze (v největší míře teplota) a ii) materiál použitý pro pyrolýzu (Uchimiya a kol. 2011; Singh a kol. 2010). Biochar vzniká při tzv. „rychlé pyrolýze“, kdy je původní materiál spalován po velmi krátkou dobu při relativně vyšších teplotách v rozmezí zhruba 500-800°C (Xu a kol. 2012). Pro výrobu biocharu může být použita prakticky jakákoliv organická surovina od dřeva až po kuřecí hnůj (Verheijen a kol. 2010). Například Trakal a kol. (2014) testovali účinnosti BC připravených z pěti různých materiálů (skořápky ořechů, jádra švestek, pšeničnou slámu, stopky z hroznového vína a slupky z hroznového vína) na sorpci Cd a Pb. Účinnost těchto BC byla od 43 do 100%. To, z jakého materiálu byl BC připraven, může také ovlivnit, které kovy bude BC úspěšně sorbovat. Biochary připravené z rostlinného materiálu nejlépe sorbují Pb, Cu, Zn a Cr (Qiu a kol. 2008; Chen a kol. 2011), zatímco BC připravené z živočišných odpadů mohou lépe sorbovat Cu, Cd, Ni a Pb (Cao a kol. 2009; Uchimiya a kol. 2010a).

Biochar zapravený do půdy navyšuje její úrodnost, ovlivňuje její strukturu, texturu, pórovitost či vodní kapacitu půdy (Amonette, Joseph 2009). Biochar sám o sobě má velký specifický povrch (Obr. 7; Xu a kol. 2012) a neutrální až zásadité pH (dle Singha a kol. 2010 se pH biocharu může pohybovat v rozmezí zhruba 6,9-10,3 v závislosti na materiálu a podmínkách při pyrolýze). Přidáním BC do půdy lze tedy navýšit její pH i další chemické vlastnosti jako konduktivitu či KVK (Amonette, Joseph 2009) a tím pádem zvýšit sorpční efektivitu půdy pro rizikové kovy (Beesley a kol. 2010,

Uchimiya a kol. 2010b). Zvláště silnou afinitu má BC pro anorganické ionty (např.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  či  $\text{NO}_3^-$ ; Xu a kol. 2012).

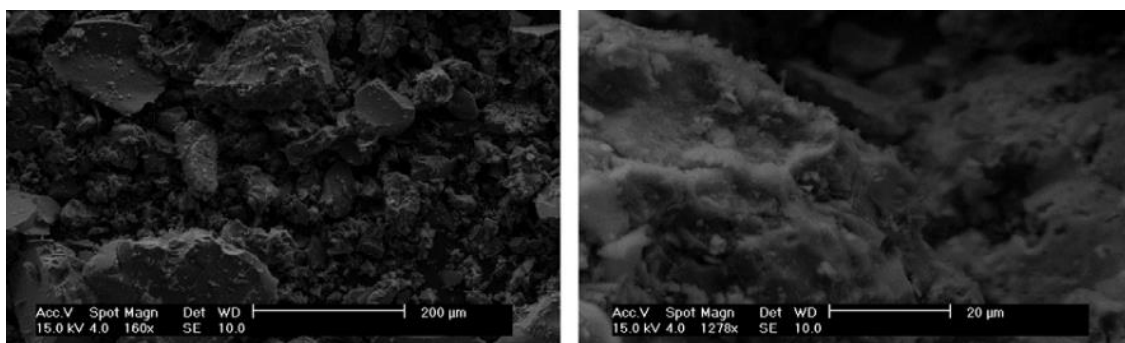


Obrázek 7: SEM snímky biocharu z odpadu z vinné révy v různých rozlišeních (upraveno podle Trakal a kol. 2014)

### 3.6.2. AMO

Sekundární oxidy manganu jsou známy jako účinné přirozeně se vyskytující sorbenty v půdě (Della Puppa a kol. 2013). Dle McBrida (1994) vykazují oxidy manganu především velkou preferenci pro sorpci  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$ . Nejběžnější oxid manganu v půdě je birnessit (Komárek a kol. 2013). Postup pro jeho syntetickou výrobu popsali Ching a kol. (1997). Z důvodu relativně levné a jednoduché výroby byl modifikací tohoto postupu vyroben nový amorfní oxid manganu (AMO). Ačkoliv AMO (chemický vzorec  $\text{MnO}_{1,26}$ ; Michálková a kol. 2014) má znatelně menší KVK i specifický povrch než birnessit (Obr. 8), jejich sorpční kapacita je srovnatelná. To Della Puppa a kol. (2013) vysvětlují tím, že sorpce kovů na povrch birnessitu či AMO nekoreluje přímo s jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi. AMO je poměrně stabilní ve vodním prostředí, v interakci s půdou je již stabilita menší a značně ovlivněna hodnotou pH (Ettler a kol. 2014). Aplikace AMO do půdy může signifikantně ovlivnit vymývání půdního OM a tím zvyšovat koncentrace DOC v půdním roztoku (Ettler a kol. 2014). Dle Michálkové a kol. (2014) však velká část

tohoto DOC pochází ze samotného rozpouštění AMO jako výsledek zbytkových reaktantů při syntéze AMO. Ošetření půdy pomocí AMO má pozitivní vliv i na aktivitu půdních mikroorganismů, to však souvisí se zvýšením koncentrace DOC v půdním roztoku způsobeném vymýváním půdního OM. AMO taktéž zvyšuje pH půdního roztoku zhruba o 1,5 – 2 jednotky, čímž zvyšuje efektivitu adsorpce kovových kationtů (Michálková a kol. 2014). Jak již bylo řečeno, stabilita i sorpční účinnost AMO je značně závislá na hodnotě pH z důvodu menší afinity kovových iontů na tento sorbent (Della Puppa a kol. 2013). Michálková a kol. (2014) porovnávala účinnost sorpce AMO v porovnání s oxidy železa. Nejlepších sorpčních vlastností dosahovalo právě AMO. Díky velmi jednoduché a levné syntéze a díky svým vlastnostem se AMO ukázalo jako velmi účinný sorbent při imobilizaci kovových kationtů v půdě, obzvláště pak pro ionty Pb a Cu (Della Puppa a kol. 2013).



Obrázek 8: SEM snímky AMO v různých rozlišeních (upraveno podle Della Puppa a kol. 2013)

## 4. Metodika

### 4.1. Příprava půdy a materiálů

Experimentální půda byla odebrána z nivy řeky Litavky, konkrétně severně od obce Trhové Dušínky, cca 2,5 km od Příbrami (Obr. 9). Celá tato oblast spadá do Příbramského těžebního regionu (PTR). Půda byla získána z orníčního horizontu (0-25cm), homogenizována, vysušena na vzduchu při pokojové teplotě a nakonec proseta přes laboratorní síto (2mm). Všechny základní vlastnosti experimentální půdy jako je pH, KVK, celkový obsah uhlíku, DOC či koncentrace kovů byly převzaty z práce Trakal a kol. (2011), kde byla tato půda podrobně zkoumána (Tab. 2).

Tabulka 2: Fyzikálně-chemické vlastnosti experimentální půdy a celkové obsahy sledovaných kovů (upraveno podle Trakal a kol. 2011)

pH	KVK (mmol/kg)	TOC (%)	DOC (mg/kg)	Dostupná forma živin (mg/kg)				Celkový obsah kovů (mmol/kg)	
				Ca	K	Mg	P	Pb	Zn
5,7	134 ± 3	3,72	146	995 ± 68	155 ± 4	125 ± 1	58,8 ± 1	12,1 ± 0,5	65,6 ± 1,0

Biochar byl vyroben v Ústavu chemických procesů AV ČR pyrolýzou odpadu z vinné révy při teplotě 600 °C. Takto pyrolyzovaný produkt byl nadrcen a proset na velikost zrn < 0.5mm, promyt deionizovanou vodou (Watek, IWA 120 iol, Czech Republic) a vysušen při teplotě 60 °C podle metodiky Trakal a kol. (2014). Pro tuto práci byl vybrán právě biochar z odpadu z vinné révy z důvodu, že se v práci Trakal a kol. (2014) ukázal jako nejúčinnější z pěti zkoumaných BC připravených z různých materiálů.

Syntetický oxid manganu byl vyroben na České zemědělské univerzitě modifikací postupu pro syntézu birnessitu (Ching a kol. 1997) při syntéze 0,4M manganistanu draselného  $\text{KMnO}_4$  s 1,4M glukózou  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Vzniklý gel byl poté promýván deionizovanou vodou (Watek, IWA 120 iol, Czech Republic) kvůli odstranění nadbytečných reaktantů. Finální gel byl poté vysušen v pokojové teplotě (oproti syntéze birnessitu bylo vynecháno zahřívání již vysušeného gelu na 400 °C), nadrcen a proset na velikost zrn < 0.5mm (Ettler a kol. 2014).

Takto připravené materiály byly smíchány s připravenou půdou v poměru 50:1 w/w (půda: BC+AMO). Takto ošetřená půda byla v následných experimentech srovnávána a testována s půdou bez ošetření



Obrázek 9: Niva řeky Litavky, Trhové Dušníky, místo odběru vzorků

## 4.2. Příprava roztoků

Jako pozadřový elektrolyt pro následné experimenty byl rozpuštěním krystalického  $\text{NaNO}_3$  v deionizované vodě (Watek, IWA 120 iol, Česká republika) připraven 0,01M roztok  $\text{NaNO}_3$ . Rozpuštěním dusičnanů  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  v pozadřovém elektrolytu byly připraveny 10mM „zásobní“ roztoky zinku, olova a jejich kombinace pro vsádkové experimenty. Pro saturaci kolon při kolonových experimentech byly rozpuštěním dusičnanů v deionizované vodě připraveny 12mM roztok olova, 6mM roztok zinku a roztok kombinace obou dvou v poměru 1:1, pH těchto roztoků bylo upraveno na hodnotu 5. Jako extrakční činidla pro kolonové experimenty byly připraveny 0,01M  $\text{NaNO}_3$  a 0,43M  $\text{HNO}_3$ . Všechny použité chemikálie byly čistoty pro analytické účely (p.a.; Penta, Česká republika).

## 4.3. Vsádkové experimenty

Nejprve byl pomocí vsádkových experimentů stanoven čas potřebný pro dosažení rovnováhy v systému a celková reakční kinetika. Ze zásobních roztoků byly elektrolytem rozředěny 0,2mM roztok zinku, 1mM roztok olova a 0,5mM roztok kombinace olova a zinku, pH všech tří roztoků upraveno na hodnotu 5 pomocí 0,01M  $\text{HNO}_3$  a  $\text{NaOH}$ . Koncentrace kovů těchto roztoků byly analyzovány pomocí emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES (Agilent Technologies 720



series, USA). Do jednotlivých kyvet byl pomocí analytických vah (Mettler-Toledo ML 104) navážen 1g kontrolní půdy a přidáno 20 ml příslušného roztoku. Takto připravené kyvety byly dány do třepačky (GFL 3006, Německo) při frekvenci 200 ot./min., pro zjištění, kdy systém dosáhl rovnováhy, byly kyvety odebírány v časových krocích 10 min, 30 min, 60 min, 2 hod, 4 hod, 8 hod, 24 hod a 48 hod. Po vyndání z třepačky byly kyvety odstředěny v centrifuze (Hettich Universal 320, UK) při 5 000 ot./min. po dobu 10 minut, bylo u nich změřeno pH (inoLab® pH-metr 7310 WTW, Německo), roztoky byly přefiltrovány přes 0,45 $\mu$ m filtry a následně v nich byly změřeny koncentrace kovů pomocí ICP-OES.

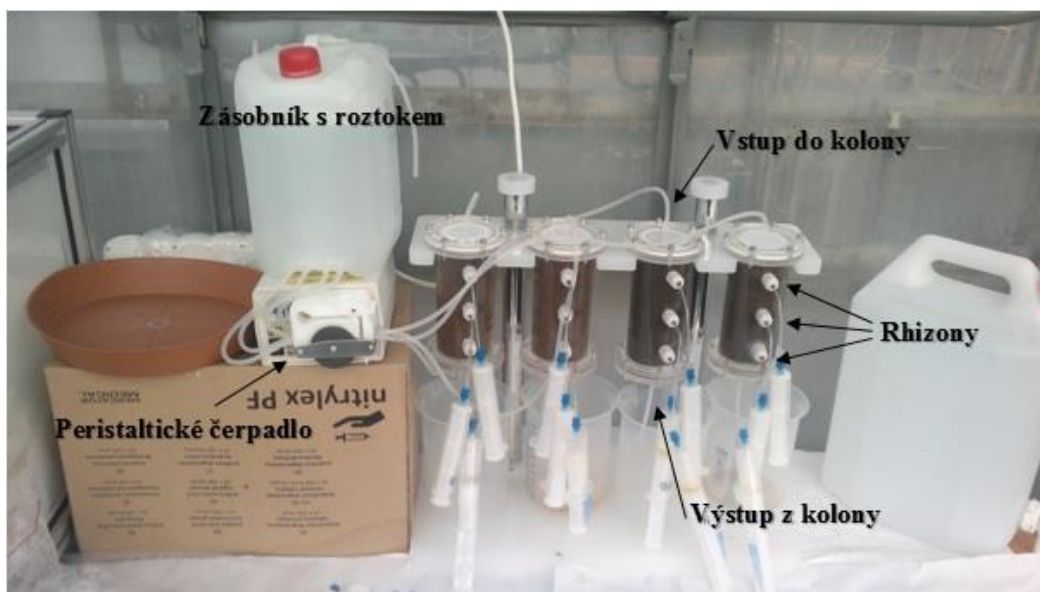
Následně bylo obdobným způsobem zjišťováno sorpční maximum půdy a zbylé parametry sorpčních izoterm. Ze zásobních roztoků byly postupně připraveny roztoky olova, zinku a jejich kombinace o koncentracích 0,05mM; 0,1mM; 0,2mM; 0,5mM; 1mM; 2mM, 3mM, 4mM a 6mM, pH všech připravených roztoků bylo upraveno na hodnotu 5, poté byla v roztocích změřena koncentrace kovů pomocí ICP-OES. Jednotlivé kyvety s 1g půdy, ošetřené kombinací sorbentů BC+AMO (kontrolní vzorky samostatná půda bez ošetření), a 20ml příslušného roztoku byly dány do třepačky po dobu, než systém dosáhne rovnováhy (určeno z kinetického experimentu). Poté byly vzorky odstředěny v centrifuze, změřeno u nich pH, přefiltrovány a poté u nich byly změřeny koncentrace kovů pomocí ICP-OES.

Pro simulaci interakce sorbentů přes vodní médium byla část samotné experimentální půdy (kontrolní vzorky) i část půdy ošetřené kombinací sorbentů inkubovaná po dobu jednoho týdne při udržování 80% retenční vodní kapacity půdy. Poté byla půda vysušena při pokojové teplotě a byly s ní provedeny výše popsané vsádkové experimenty.

K popisu průběhu a efektivity sorpce byly použity modely Freundlichovy a Langmuirovy adsorpční izotermy. Data z vsádkových experimentů byla použita jako vstupní hodnoty do spreadsheetu vytvořeného Bolsterem a Hornbergerem (2007) pro výpočet parametrů těchto dvou modelů. Grafické výstupy byly zhotoveny v programu SigmaPlot 11 (Wass 2009) a veškeré statistické analýzy byly provedeny ve statistickém programu R (R Development Core Team 2008) pomocí Wilcoxonova testu, jelikož data neměla normální rozdělení.

#### 4.4. Kolonové experimenty

Pro kolonové experimenty (Obr. 10) byly použity válcové nádoby z plexiskla, 15 cm vysoké s vnitřním průměrem 6 cm. Tyto kolony byly naplněny půdou ošetřenou kombinací sorbentů (AMO+BC), respektive samotnou kontaminovanou půdou v kontrolní koloně. Takto připravené kolony byly gravitačně promývány z vrchu při konstantním průtoku (0,6 ml/min) pomocí peristaltického čerpadla (PCD 82.4 K, Kouřil, Česká republika). Experiment se skládal ze tří částí, které na sebe plynule navazovaly: i) saturace kolon roztokem příslušného kovu (12mM roztok Pb, 6mM roztok Zn; Obr. 11), ii) extrakce kovů z půdy 0,01M roztokem NaNO<sub>3</sub> (požadový elektrolyt) a iii) extrakce kovů z půdy 0,43M roztokem HNO<sub>3</sub> reprezentující geochemicky aktivní formu kovů (Tipping a kol. 2003; Obr.12). Každá část experimentu trvala 82 hodin. Vzorokly byly odebírány pomocí rhizonů (Eijkelkamp, Holandsko) ze třech úrovní každé kolony v těchto časových krocích: 0, 6, 12, 24, 48, 72 a 82 hodin od začátku experimentu. Roztok, proteklý kolonou, byl zachycován, v každém časovém kroku bylo zaznamenáno proteklé množství, odebrán vzorek a následně přefiltrován přes 0,45μm filtr. U všech vzorků bylo změřeno pH (inoLab® pH-metr 7310 WTW, Německo), redox potenciál a konduktivita (multi 3420 WTW, Německo). Následně byly změřeny koncentrace kationtů kovů pomocí ICP-OES, celkové množství uhlíku (TC) a celkové množství organického uhlíku (TOC) pomocí TOC-L CPH Analyser (Shimadzu, Japonsko) a koncentrace F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aniontů pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC; Dionex ICS-2000, USA; Příloha 1).



Obrázek 10: Schéma kolonového experimentu



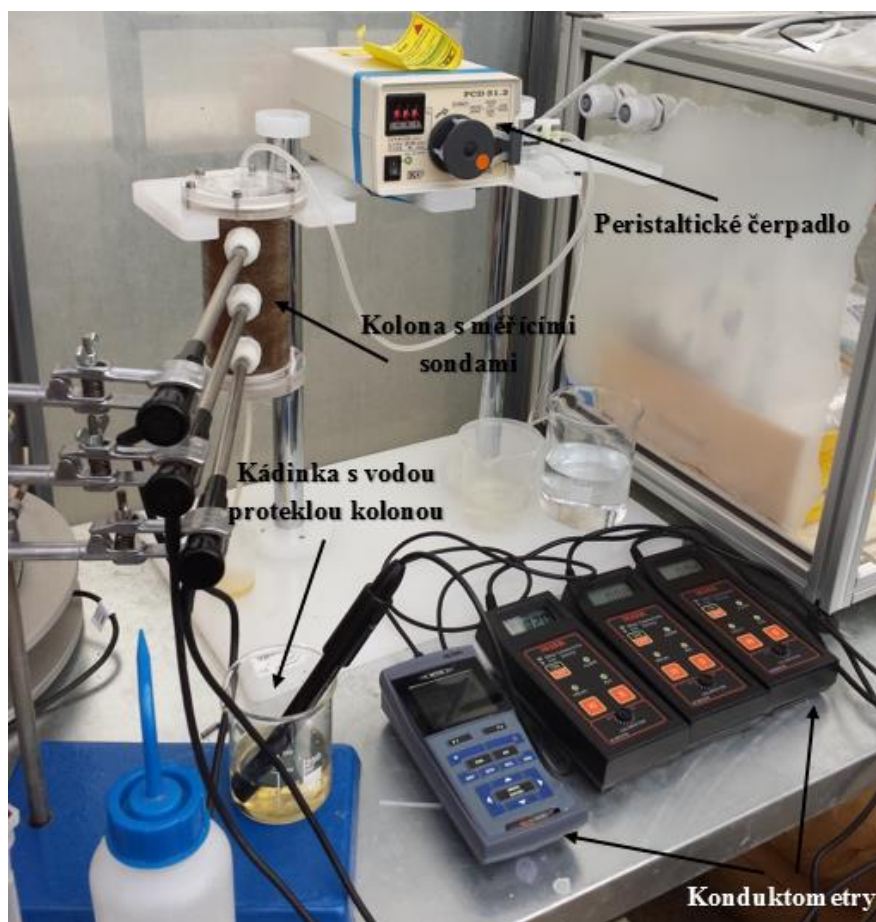
Obrázek 11: Saturace kolon



Obrázek 12: Extrakce kovů z kolon pomocí  $\text{HNO}_3$

Na závěr kolonových experimentů byla sestavena speciální kolona (Obr. 13) pro zjištění disperze v půdním prostředí pomocí konduktometrů (Hanna Instruments, USA). Kolona naplněná půdou byla nasycena deionizovanou vodou, poté bylo do horní části kolony vpraveno 30 ml stopovače NaCl o koncentraci 1M. Kolona byla

poté kontinuálně promývána deionizovanou vodou za konstantního průtoku 2,5 ml/min pomocí peristaltického čerpadla (PCD 31.2, Kouřil, Česká republika). Promývání probíhalo do té doby, než se hodnoty půdních aktivit, měřené konduktometry v koloně ve třech úrovních, vrátily na počáteční hodnoty před aplikací stopovače. Po tuto dobu byly nepřetržitě zaznamenávány změny půdních aktivit. Dále bylo zaznamenáváno celkové proteklé množství vody kolonou, proteklá voda byla postupně zachytávána do kádinky, kde byla následně měřena měrná elektrická vodivost. Dále byla provedena kalibrace pro potřeby přepočtu půdních aktivit a konduktivit na koncentraci stopovače, která byla použita do následného modelu. Kalibrace zahrnovala změření půdních aktivit a konduktivit pro roztoky NaCl o několika přesně známých koncentracích a následné sestavení grafů závislosti koncentrace na půdní aktivitě a vodivosti. Stejně jako u vsádkových experimentů byly grafické výstupy zhotoveny v programu SigmaPlot 11(Wass 2009) a veškeré statistické analýzy byly provedeny ve statistickém programu R (R Development Core Team 2008) pomocí Wilcoxonova testu, jelikož data opět neměla normální rozdělení.



Obrázek 13: Kolona s konduktometry pro měření změn konduktivit v čase

Po skončení kolonových experimentů byla pomocí laboratorního permeometru s konstantním gradientem (Eijkelkamp, Holandsko) zjištěna hydraulická vodivost půd z kolon a následně průběhy retenčních křivek, obojí potřebné pro následné sestavení transportního modelu. Z kolon byly odebrány neporušené půdní vzorky o objemu 100 ml, ty byly poté vloženy do permeometru a nasyceny vodou. Po nasycení byla na horním okraji vzorků vytvořena větší tlaková výška, než byla tlaková výška na spodním okraji. Rozdílem tlakových výšek byl vyvolán průtok vody půdním vzorkem. Hydraulická vodivost byla poté vypočtena z Darcyho zákona, který definuje rychlost proudění jako funkci nasycené hydraulické vodivosti  $K_s$  a gradientu potenciálu  $h/L_s$ . Darcyho zákon byl poté rozšířen o vztah definující rychlost proudění pomocí proteklého objemu vody  $V$  za daný čas  $t$  kolmo průřezovou plochou  $A$  (5).

$$\frac{V}{At} = v = K_s \frac{h}{L_s} \quad \text{potom} \quad K_s = \frac{L_s V}{hAt} \quad (5)$$

#### 4.5. Matematické modelování

Pomocí matematických modelů byly řešeny dva rozdílné problémy. Transport vody a rozpuštěných látek kolonou byl modelován pomocí programu HYDRUS-1D (Šimůnek a kol. 2008), ve kterém bylo nejprve řešeno modelování toku vody, poté modelování transportu kovů. Zastoupení jednotlivých chemických specií a možný výskyt jejich různých sloučenin v systému byl řešen pomocí programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo 1999)

Tok vody byl řešen přímou metodou pomocí 1D modelu, kdy počáteční a okrajové podmínky byly nastaveny v souladu s kolonovými experimenty. Jelikož při kolonových experimentech byla voda do kolony přiváděna pomocí peristaltického čerpadla, zaručujícího konstantní tok, na horním okraji modelové oblasti byl nastaven konstantní tok s hodnotou odpovídající kolonovým experimentům. Dolní okrajová podmínka byla nastavena jako „seepage face“, což znamená, že odtok z kolony je počítán pouze za předpokladu, že dolní okraj kolony je saturován. Jako půdní hydraulický model byl zvolen model single-porosity van Genuchten-Mualem, jehož parametry byly vypočteny z retenčních čar vypracovaných v rámci kolonových experimentů. Tyto vypočtené parametry byly dále optimalizovány pomocí inverzního modelování. Nasycená hydraulická vodivost byla opět vypočtena v rámci kolonových experimentů. Model byl poté kalibrován a validován pomocí naměřených dat

v průběhu kolonových experimentů. Půdní hydraulické parametry společně se stejnými okrajovými a počátečními podmínkami byly poté použity jako vstupní hodnoty do dalších částí modelu.

Dále byl sestaven model transportu vody a rozpuštěných látek, řešený inverzní metodou, ve kterém byly optimalizovány parametry transportu rozpuštěných látek, konkrétně hydrodynamické disperze, na základě zbytkových koncentrací. Pro optimalizaci byl použit rovnovážný model transportu rozpuštěných látek, do něhož byly jako vstupní hodnoty použity koncentrace stopovače NaCl měřené v čase ve třech úrovních kolony v rámci kolonových experimentů. Horní okrajová podmínka pro transport rozpuštěných látek byla určena jako koncentrace stopovače, dolní okrajová podmínka pak jako nulový koncentrační gradient. Optimalizovaná hodnota hydraulické disperze byla poté použita jako další vstupní hodnota do následných částí modelu.

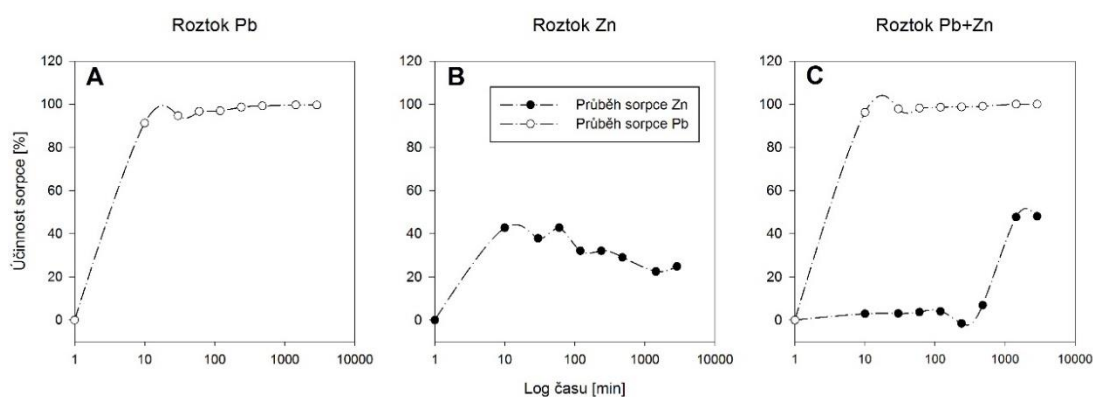
Na závěr byly sestaveny modely transportu roztoku kovů kolonou, pro každou variantu studovanou v kolonových experimentech byl sestaven samostatný model. Kromě výše zmíněných optimalizovaných parametrů byly jako další vstupní hodnoty použity parametry Freundlichovy sorpční izotermy, získané ze spreadsheetu (Bolster, Hornberger 2007), které byly vypočteny v předchozí části experimentu. Tyto parametry byly dále optimalizovány pomocí inverzního modelování. Jako hlavní transportní děj byl uvažován advekčně-disperzní proces. Molekulová difúze ve vodě i půdním vzduchu byla tedy zanedbána. Výsledné modely pak byly porovnány s měřenými hodnotami z kolonových experimentů.

Zastoupení chemických specií pro jednotlivé kovy bylo řešeno v programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo 1999). Vstupní soubor do modelu byl vytvořen z naměřených hodnot během kolonových experimentů. Konkrétní vstupní hodnoty do modelu byly pro každý časový krok pH, pe (redox potenciál vyjádřený jako aktivita elektronů přepočtený z elektrických vodivostí), hmotnostní koncentrace všech měřených prvků pomocí ICP-OES, aniontů pomocí HPLC a uhlíku v  $\text{HCO}_3^-$  formě. Po následném spočítání modelu byl vytvořen výběrový výstupní soubor, do kterého byly zahrnuty pouze významné specie kovů (jejich koncentrace byla vyšší než  $10^{-5}$ ) a minerály, jejichž hodnota saturačního indexu umožňovala jejich výskyt v systému (rozmezí -2 až +2). Zastoupení jednotlivých specií bylo poté vyjádřeno procentuálně a graficky znázorněno pomocí SigmaPlotu 11 (Wass 2009).

## 5. Výsledky

### 5.1. Kinetika a vsádkové experimenty

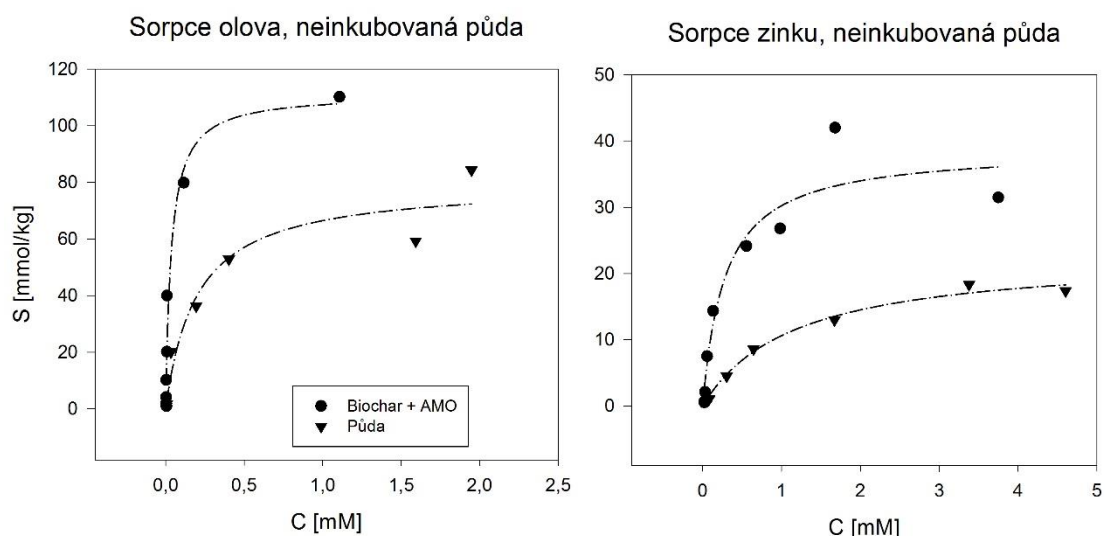
Kinetika sorpčních reakcí je velmi rychlá, obzvláště v případě sorpce olova, kde systém dosahuje rovnovážného stavu již po několika minutách (Obr. 14A, 14C). V případě zinku nebylo prokazatelně rovnovážného stavu dosaženo po 48 hodinách experimentu, ani v roztoku samotného zinku, ani při kompetici zinku s olovem. V případě samotného zinku bylo velmi rychle nasorbováno maximální množství, ovšem poté účinnost sorpce stále klesala (Obr. 14B). Při kompetici zinku s olovem začalo k prokazatelné sorpci docházet teprve po 24 hodinách, (Obr. 14C). Předchozí experimenty na této půdě (Trakal a kol. 2011) však potvrdily, že kinetika je velmi rychlá. Na základě samotného kinetického experimentu i na základě předchozích výsledků byl časový krok pro následné vsádkové experimenty stanoven na 24 hodin.



Obrázek 14: Průběh sorpce (A) olova, (B) zinku a (C) olova a zinku během kinetického experimentu

Pomocí vsádkových experimentů bylo potvrzeno, že přidáním kombinace sorbentů AMO + BC do půdy byla signifikantně navýšena její sorpční účinnost ve všech sledovaných případech ( $p$ -value < 0,01). Jak bylo zmíněno výše, AMO je obzvláště účinný sorbent pro kationty olova, proto v případech sorpce samotného olova i olova v kompetici obou kovů dosahuje sorpční maximum dle Langmuirova modelu obecně vyšší hodnoty, než v případech sorpce zinku (Obr. 15). Konkrétně při sorpci samotného olova bylo sorpční maximum po přidání kombinace sorbentů do půdy navýšeno ze 79,7 mmol/kg na 111,3 mmol/kg, v případě sorpce olova v kompetici

obou kovů bylo sorpční maximum navýšeno ze 72,1 mmol/kg na 93,7mmol/kg. Sorpční maximum u samotného zinku bylo po přidání sorbentů navýšeno z 24,3 mmol/kg na 56,5 mmol/kg, při sorpci zinku v kompetici obou kovů docházelo v půdě bez ošetření sorbenty pouze ke kontinuální desorpci, jelikož sorpční místa obsadily lépe se vážající kationty olova. Po ošetření byla půda schopna určité množství zinku nasorbovat, sorpční maximum dle Langmuirova modelu po ošetření bylo 12,6 mmol/kg.

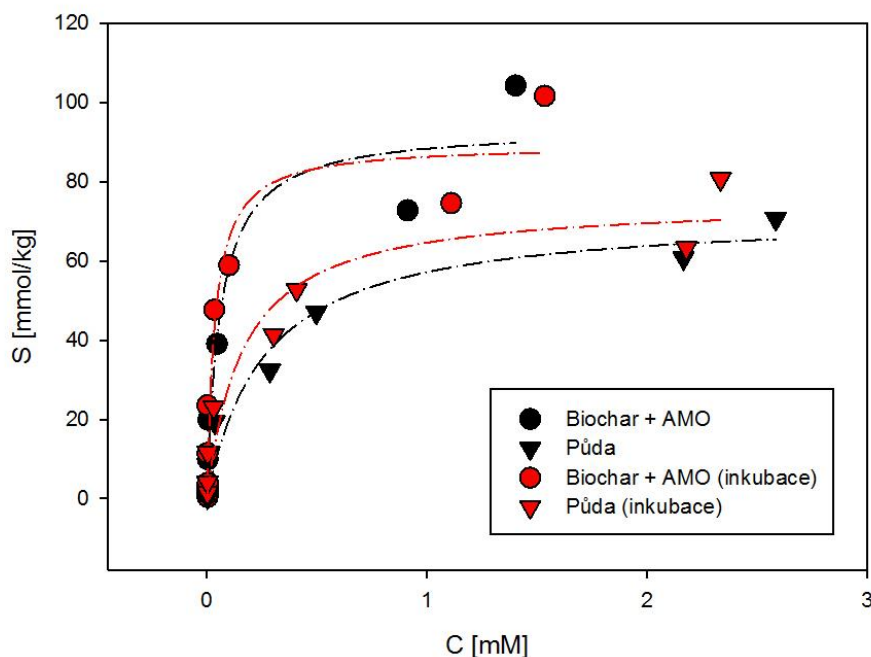


Obrázek 15: Porovnání sorpce olova a zinku

Inkubace půdy, simulující interakci sorbentů přes vodní prostředí, neměla na zlepšení sorpčních vlastností signifikantně prokazatelný účinek ( $p$ -value = 0.2626; Obr. 16). Sorpční maxima inkubovaných půd dle Langmuirova modelu dosahovala velmi podobných hodnot jako sorpční maxima neinkubovaných půd, například  $S_{\max}$  při sorpci olova v kompetici obou kovů u inkubované půdy bylo 89,4 mmol/kg oproti výše zmíněným 93,7 mmol/kg pro neinkubovanou půdu.



## Sorpce olova v roztoku Pb + Zn, porovnání inkubované a neinkubované půdy

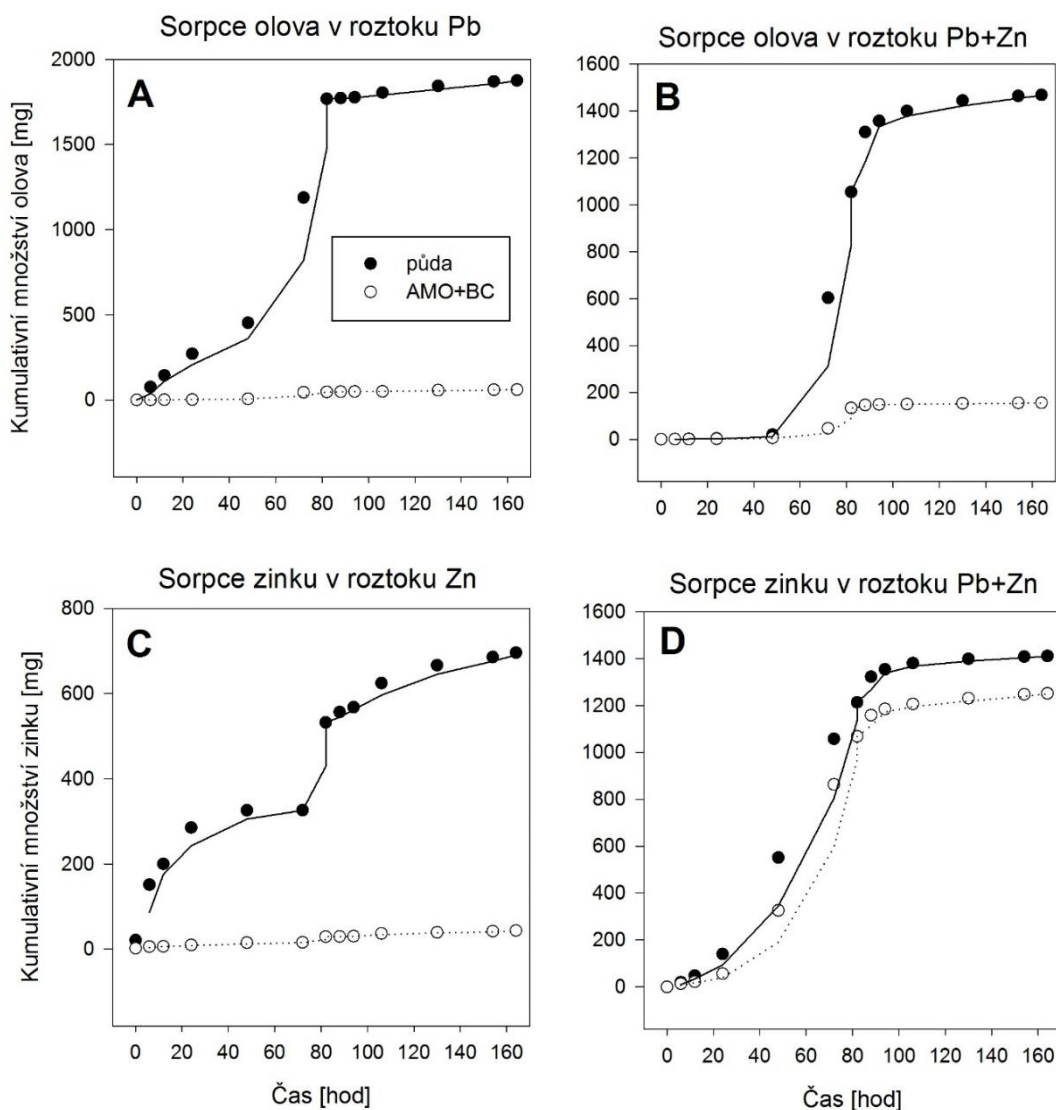


Obrázek 16: Porovnání inkubované a neinkubované půdy při sorpci olova v kompetici obou kovů

### 5.2. Kolonové experimenty

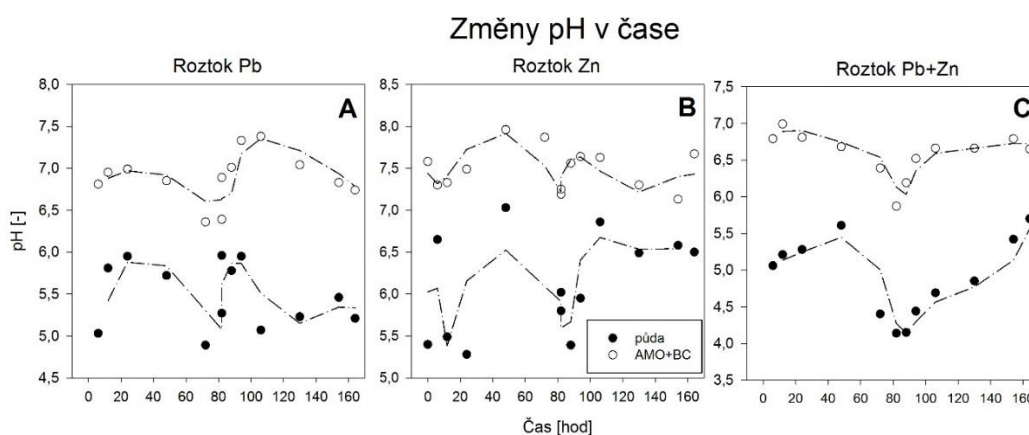
Zatím co vsádkové experimenty probíhaly při rovnovážném stavu systému, kolonové experimenty probíhaly kontinuálně v dynamicky se měnícím prostředí i při těchto podmínkách však bylo potvrzeno, že kombinace sorbentů AMO+BC byla schopna navýšit sorpční účinnost půdy ve všech sledovaných případech (Obr. 17). Zatím co v kontrolních kolonách ve všech případech docházelo k uvolňování kovů do vodného výluhu již od začátku experimentu (saturace kolony roztokem příslušného kovu), v kolonách ošetřených kombinací sorbentů začalo docházet až při promývání kolon kyselinou dusičnou. Z toho vyplývá, že při podmínkách, které mohou reálně v přírodním prostředí nastat, byla kombinace sorbentů schopna nasorbovat a při kontaktu půdy se „srážkovou vodou“ udržet prakticky veškeré množství kovů aplikovaných do půdy. Jediným případem, kdy docházelo k uvolňování kovu do vodného výluhu v půdě ošetřené sorbenty, bylo pozorování sorpce zinku v kompetici obou kovů (Obr. 17D). Jak již bylo řečeno, olovo má mnohem větší afinitu oproti zinku. Při kompetici olova a zinku jsou tudíž vazebná místa na sorbentu přednostně zaplňována olovem (Obr. 17B). I v tomto případě však byla půda ošetřená sorbenty schopna zachytit více zinku, než půda neošetřená, konkrétně z půdy ošetřené sorbenty

bylo na konci extrakce  $\text{NaNO}_3$  (simulace přírodních podmínek) do vodného výluhu kumulativně uvolněno zhruba o 160 mg zinku méně, než z půdy neošetřené při stejných hydraulických podmínkách v obou kolonách. Stejně jako v případě vsádkových experimentů byla i u kolonových experimentů půda ošetřená kombinací AMO+BC účinnější při sorpci olova (Obr. 17A, 17B), než při sorpci zinku (Obr. 17C, 17D). Konkrétně při sorpci samotného olova se z kontrolní kolony, za dobu od začátku experimentu do konce extrakce  $\text{NaNO}_3$ , uvolnilo téměř 1900 mg olova, z kolony ošetřené sorbenty pouze 60 mg, při sorpci olova v kompetici obou kovů byly hodnoty řádově stejné. Půda ošetřená sorbenty však byla účinnější než kontrolní půda i v případě sorpce samotného zinku, kumulativní množství uvolněného zinku se snížilo z téměř 700 mg na necelých 50 mg.



Obrázek 17: Kumulativní množství kovů proteklých kolonami při jednotlivých variantách experimentu

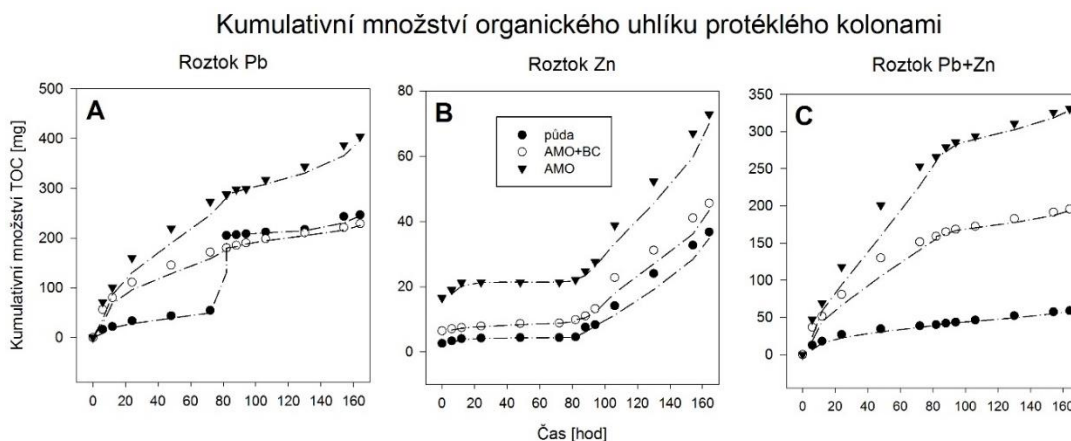
S navýšením účinnosti sorpce do jisté míry korelují změny pH u příslušných variant (Obr. 18). Přidáním kombinace sorbentů do půdy se nejen zvýšilo pH u všech variant kovů, ale došlo i ke stabilizaci pH. Hodnoty pH u ošetřené půdy dosahovaly menších výkyvů, než u půdy neošetřené. K největšímu nárůstu pH došlo u varianty kombinace obou kovů (Obr. 18C), kde se pH neošetřené půdy, v době od začátku experimentu po konec extrakce NaNO<sub>3</sub>, pohybovalo v průměru okolo hodnoty 4,9, zatímco u půdy ošetřené sorbenty se pH pohybovalo okolo hodnoty 6,6. Došlo tedy k nárůstu pH o 1,7. U ostatních dvou variant došlo k nárůstu pH za stejné časové období zhruba o 1,4 u varianty samotného olova (Obr. 18A), respektive zhruba o 1,5 u varianty samotného zinku (Obr. 18B).



Obrázek 18: Změny pH v čase u příslušných variant kovů

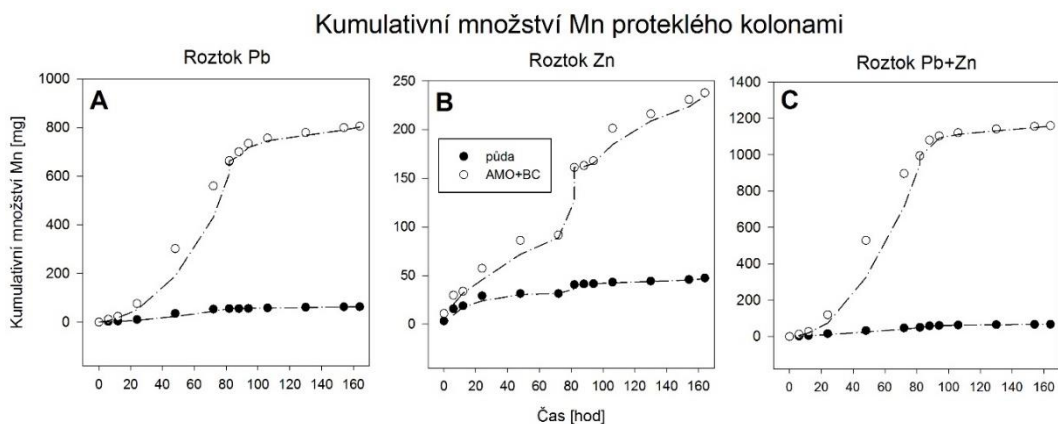
Jak již bylo řečeno, AMO přidané do půdy může signifikantně ovlivnit vymývání půdního organického materiálu a tím zvyšovat koncentrace rozpuštěného organického uhlíku v půdním roztoku. Kolonovými experimenty bylo prokázáno, že přidáním kombinace sorbentů AMO+BC do půdy se signifikantně sníží tento výluh organického uhlíku do půdního roztoku, ke kterému docházelo při ošetření půdy samotným AMO ( $p$ -value < 0,01; Obr. 19). K nejvýraznějšímu poklesu organické uhlíku ve vodném výluhu oproti variantě se samotným AMO docházelo v případě roztoku obou kovů (Obr. 19C). Kumulativní množství organického uhlíku bylo od začátku experimentu po konec extrakce NaNO<sub>3</sub> ve variantě AMO+BC sníženo na zhruba 190 mg, zatímco

u varianty AMO proteklo kolonou za stejný čas 330 mg organického uhlíku. Obecně nejméně TOC se uvolňovalo v případě roztoku samotného zinku (Obr. 19B), kde i ve variantě AMO proteklo kolonou pouze málo přes 70 mg organického uhlíku, ovšem i v tomto případě dosahovala varianta AMO+BC téměř třetinových hodnot (45 mg).



Obrázek 19: Kumulativní množství organického uhlíku protékajícího kolonami pro jednotlivé varianty experimentu

AMO samo o sobě v interakci s půdou není stoprocentně stabilní, proto při aplikaci kombinace sorbentů AMO+BC docházelo k uvolňování manganu z AMO do půdního roztoku (Obr. 20). Již bylo zmíněno, že stabilita AMO do jisté míry závisí na pH, s tímto tvrzením korelují i výsledky. Nejvyšší hodnoty pH dosahovala varianta roztoku samotného zinku, v této variantě docházelo i k nejmenšímu uvolňování manganu a AMO tudíž bylo nejstabilnější (Obr. 20B). V tomto případě se za dobu od začátku experimentu po konec extrakce  $\text{NaNO}_3$  z kolony s půdou ošetřené AMO+BC uvolnilo zhruba 240 mg manganu, z kontrolní kolony se manganu uvolnilo zhruba 50 mg. Varianta roztoku obou kovů dosahovala v průměru nejnižších hodnot pH, s tím opět koreluje největší množství uvolněného manganu z kolon (Obr. 20C). V tomto případě se z kolony ošetřené sorbenty uvolnilo až zhruba 1200 mg Mn, z kolony s kontrolní půdou pak zhruba 70 mg. To, že v kontrolních kolonách bylo kumulativní množství manganu téměř stejné, zatím co v kolonách s přítomností AMO se hodnoty výrazně liší se změnami pH, potvrzuje výraznou závislost stability AMO v půdě na hodnotě pH.



Obrázek 20: Kumulativní množství manganu proteklého kolonami pro jednotlivé varianty experimentu

Ve všech výše popsaných výsledcích byly popisovány vždy hodnoty od začátku experimentu (saturace kolon příslušných roztokem kovu) po ukončení extrakce  $\text{NaNO}_3$ . Tento čas simuluje reálné přírodní prostředí. Následná část experimentu, kdy docházelo k promývání kolon pomocí  $\text{HNO}_3$  byla do jisté míry pouze informativní, simulující potenciální chemickou havárii s únikem silných chemikálií do prostředí (časový krok 164 – 246 hodin ve všech grafech). Přítomnost kyseliny v půdě výrazně ovlivňovala nejen hodnoty pH a tím i sorpční účinnost sorbentů, ale docházelo i k výrazným změnám v hydraulických vlastnostech půdy, jako například rozpouštění půdních agregátů a tím snižování hydraulické vodivosti. Jelikož tato část experimentu nebyla pro tuto práci významná, výsledky z této části nebyly podrobněji zmiňovány. Veškeré grafické výstupy z kolonových experimentů zahrnující i tuto extrakci pomocí  $\text{HNO}_3$  jsou k nalezení v přílohách.

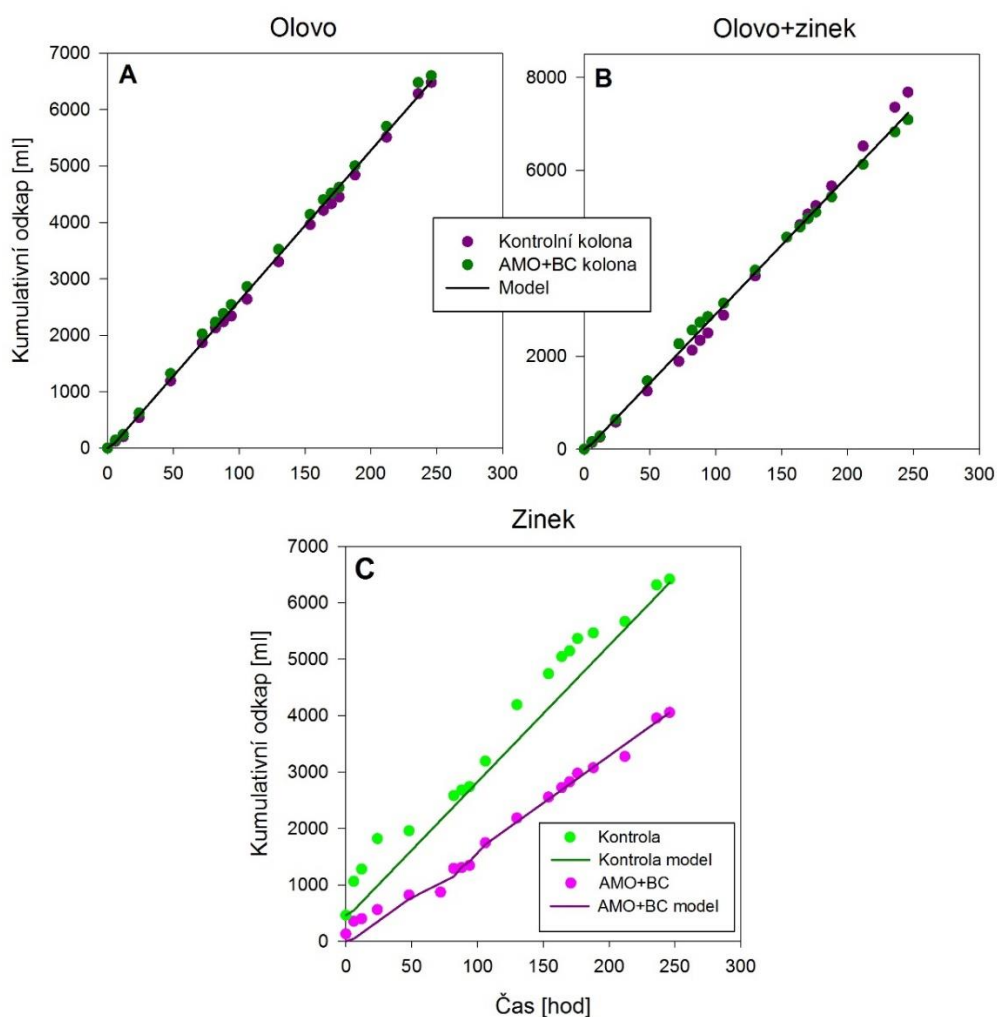
### 5.3. Matematické modelování

Jelikož v případě sorpce olova a sorpce olova + zinku nedocházelo k výrazným změnám hydraulických podmínek v kontrolní koloně a koloně ošetřené sorbenty (Obr. 21A, 21B), nebylo třeba optimalizovat model pro každou kolonu zvlášť, pro obě varianty byl tedy sestaven pouze jeden model (Tab. 3).

Tabulka 3: Přehled optimalizovaných hydraulických parametrů

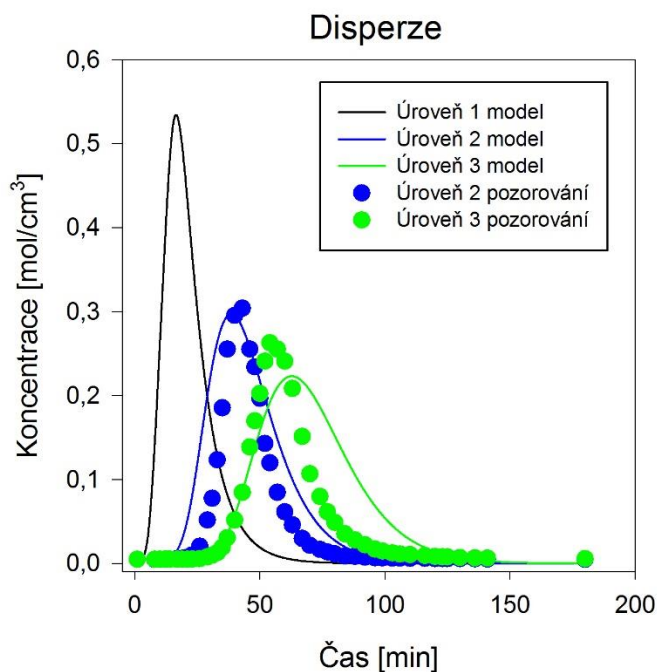
		$\theta_r$ [-]	$\theta_s$ [-]	$\alpha$ [cm <sup>-1</sup> ]	n	Ks [cm hod <sup>-1</sup> ]	Objektivní funkce	R <sup>2</sup>
měřené		1E-08	0.581	0.067	1.388	3.384		
optimalizace	Pb	-	0.575	0.088	1.340	3.380	0,0012	0,999
	Pb+Zn	-	0.563	0.079	1.346	3.365	0,0022	0,999
	Zn kontrola	-	0.546	0.075	1.320	3.350	0,0367	0,981
	Zn sorbenty	-	0.517	0.094	1.260	3.010	0,0019	0,998

V případě sorpce zinku došlo vlivem použití nevhodných filtrů v kolonách k částečnému ucpávání kolon. Výtok z kolony a potažmo ani vtok do kolony tedy nebyly konstantní a u obou kolon se lišily, především u kontrolní kolony nebylo možné model vhodně optimalizovat (Obr. 21C). Pro následné modelování byl tedy použit model s předpokladem konstantního průtoku vypočteným opět podělením kumulativního odkapu celkovou dobou experimentu.



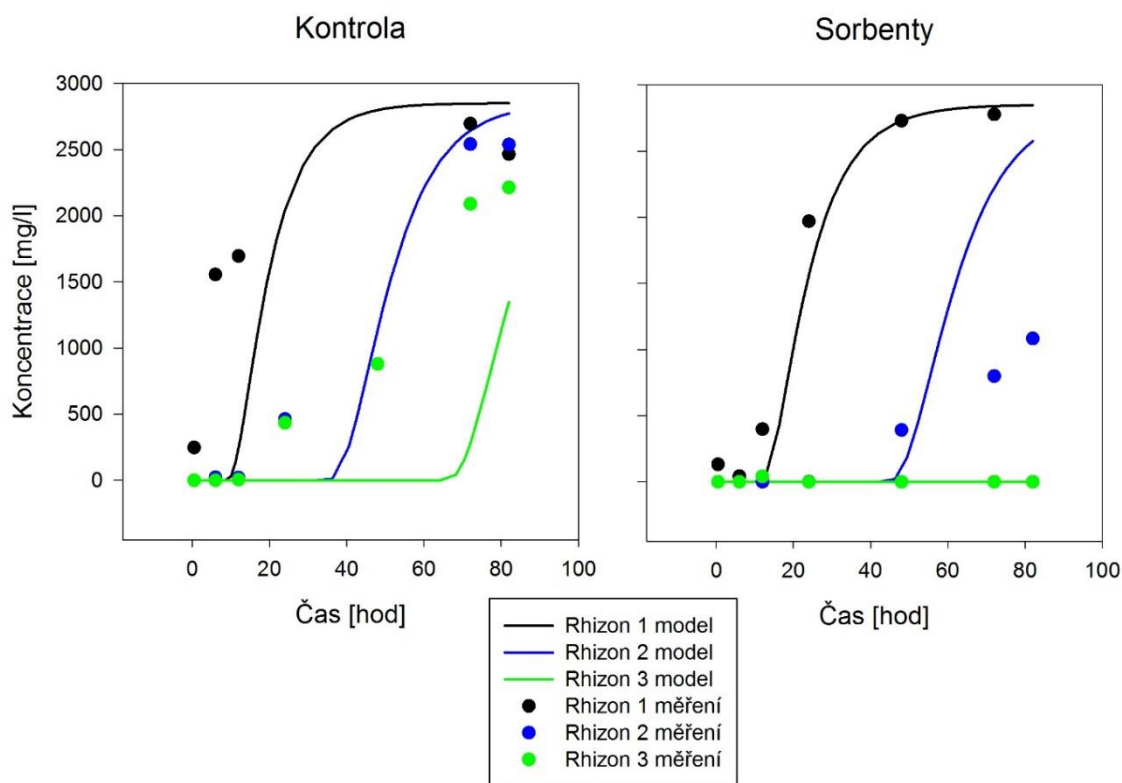
Obrázek 21: Optimalizace hydraulických parametrů

Koeficient hydrodynamické disperze byl optimalizován na hodnotu 0,549, pro optimalizaci byla použita pouze data z druhé a třetí úrovně kolony, data z vrchní úrovně se nepodařilo ani po opakování správně naměřit, proto nebyla použita (Obr. 22).



Obrázek 22: Optimalizace disperzního koeficientu

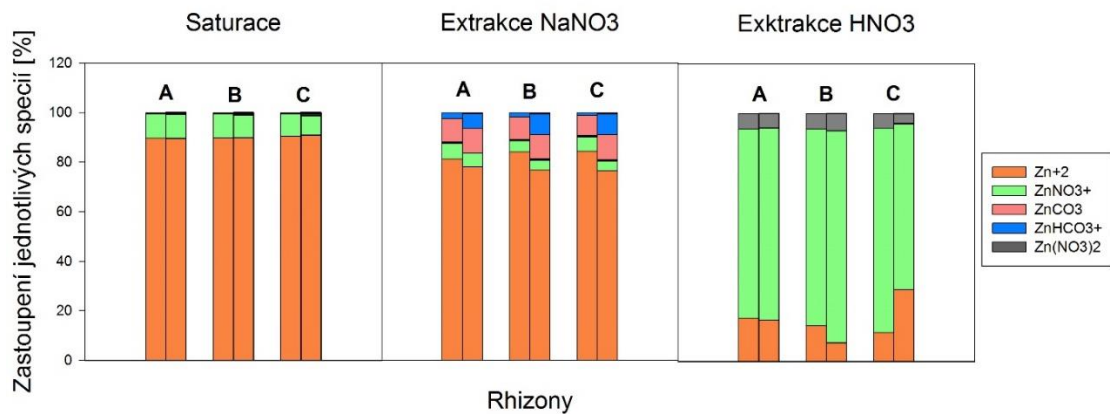
Modely transportu kovů půdou bylo taktéž prokázáno zvýšení sorpční účinnosti půdy po ošetření kombinací sorbentů AMO+BC. Dle modelu pro kontrolní kolonu byla samostatná půda schopna nasorbovat zhruba poloviční množství kovů aplikovaných v roztoku, koncentrace roztoku v nejspodnější modelované úrovni dosahovala zhruba polovičních hodnot (1350 mg/l) oproti koncentraci aplikované roztoku (2850 mg/l). U modelu pro půdu ošetřenou sorbenty byla půda schopna nasorbovat téměř veškeré množství kovů aplikovaných v roztoku. Tato situace odpovídá i změřeným hodnotám (Obr. 23). Pomocí matematického modelování tak bylo potvrzeno, že půda ošetřená zkoumanou kombinací sorbentů má prokazatelně vyšší sorpční účinnost než půda neošetřená.



Obrázek 23: Porovnání modelu s měřenými daty pro kontrolní variantu a variantu ošetřenou sorbenty, sorpce olova

Ze speciálního modelu je patrné, že zastoupení jednotlivých specií kovů se měnilo společně s jednotlivými částmi experimentů. Konkrétně při saturaci kolony roztokem zinku převládá téměř z 90% zinečnatý kationt  $Zn^{2+}$ , druhou vyskytující se specií je pak kationt  $ZnNO_3^+$ . Při extrakci pomocí  $NaNO_3$  se začínají vyskytovat uhličitany  $ZnCO_3$  a  $ZnHCO_3^+$  na úkor zinečnatého kationtu  $Zn^{2+}$ . Je samozřejmé, že při extrakci pomocí  $HNO_3$  budou hlavními speciemi právě dusičnany, ty se ve formě  $ZnNO_3^+$  a  $Zn(NO_3)_2$  vyskytují z více jak 80%, dominantní je pak  $ZnNO_3^+$  (Obr. 24). Ke změnám v zastoupení jednotlivých specií podél hloubky půdního profilu prakticky nedocházelo. Rozdíly mezi kontrolní půdou a půdou ošetřenou kombinací sorbentů jsou také minimální, pouze při extrakci pomocí  $NaNO_3$  došlo k nárůstu  $ZnHCO_3^+$  v jednotkách procent na úkor zinečnatého kationtu  $Zn^{2+}$ . Kombinace AMO+BC tak neměla na zastoupení jednotlivých specií téměř žádný význam. Obdobné výsledky byly obdrženy i pro samotné olovo a kombinaci obou kovů.





Obrázek 24: Zastoupení jednotlivých specií zinku, první sloupec vždy reprezentuje kontrolní půdu, druhý půdu ošetřenou kombinací sorbentů, A,B,C jsou jednotlivé rhizony v koloně

## 6. Diskuze

V rámci této práce byly potvrzeny všechny hypotézy stanovené na začátku práce. To znamená, že u půdy ošetřené kombinací sorbentů AMO+BC bylo dosaženo zvýšení sorpční účinnosti půdy pro oba sledované kovy. Při sorpci olova však vykazovala ošetřená půda mnohem vyšší účinnosti než při sorpci zinku. V rámci vsádkových experimentů sice došlo u zinku k navýšení sorpčního maxima o více než 130%, zatímco u olova o necelých 40%, výsledné sorpční maximum však bylo u olova téměř dvojnásobné než u zinku. Sama experimentální půda obsahuje velké množství olova (Trakal a kol. 2011), které má mnohem vyšší afinitu než zinek a tím pádem i v roztoku samotného zinku se upřednostňuje sorpce olova ze samotné půdy. Proto na rozdíl od olova, kdy sorpční účinnost po dosažení rovnováhy dosahuje téměř 100%, sorpční účinnost zinku se pohybuje kolem 50%. Jak je vidět z výsledků, půda samotná má poměrně velkou sorpční účinnost i bez přidání sorbentů, to je způsobeno především jílovými minerály a oxidy manganu, které se v půdě vyskytují. Oproti tomu sorpční maxima u zinku dosahují mnohem menších hodnot hlavně kvůli nižší afinitě zinku v porovnání s olovem. V dynamickém systému kolony je vyšší účinnost pro sorpci olova ještě patrnější, ošetřená půda byla za stejnou dobu schopna zachytit téměř třikrát větší množství olova než zinku. Pomocí kombinace AMO s biocharem bylo prokazatelně sníženo množství organického materiálu, k jehož uvolňování docházelo u půdy ošetřené pouze AMO. K nejvýraznějšímu poklesu OM v půdním výluhu došlo v případě kompetice obou kovů, kdy z půdy ošetřené pouze AMO se uvolnilo 330g organického uhlíku, zatímco z půdy ošetřené AMO+BC pouze 190g. V ošetřené půdě byla taktéž navýšena stabilita sorpce, která byla posuzována především promýváním kolon pomocí  $\text{NaNO}_3$ , zatímco z kolony s kontrolní půdou docházelo při tomto promývání k uvolňování nasorbovaného kovu, ošetřená půda byla schopna předešlé množství nasorbovaného kovu udržet. Jelikož celková doba experimentů se však pohybovala pouze v rozmezí prvních desítek dnů, zůstává zde otázka dlouhodobé stability sorpce, která by měla být prozkoumána dlouhodobými experimenty, které z časových důvodů nebylo možno v rámci diplomové práce provést.

Účinnost této kombinace sorbentů byla potvrzena i pomocí matematického modelování. Procesy probíhající v půdním prostředí jsou však dokonce i v laboratorně nastavených podmínkách velmi komplikované. Pro úspěšné numerické řešení je proto třeba přistoupit k různým zjednodušováním původních diferenciálních rovnic, čímž

dochází k určitým nepřesnostem řešení. Modelovaná data tak ne vždy odpovídala datům měřeným. Dalším důvodem těchto, v některých případech poměrně velkých, nepřesností je fakt, že parametry sorpčních izoterm, které sloužily jako vstupní hodnoty modelu, byly pořizovány za rovnovážného stavu během vsádkových experimentů. Je ovšem jasné, že kolona je dynamický systém, ve kterém, za podmínek stanovených pro kolonové experimenty, není dosažení rovnováhy možné. To bylo potvrzeno i pomocí speciálního modelu, kde iontová bilance často přesahovala i 60% ve prospěch aniontů. Intenzita sorpce tudíž není ve všech částech kolony rovnoměrná, což ovšem do modelu nebylo možno implementovat. I když byly tyto parametry poté optimalizovány pomocí inverzního modelu, ne vždy se podařilo parametry dostatečně optimalizovat. Z kontrolní varianty i z varianty ošetřené sorbenty je vidět, že zatím co v horní úrovni model poměrně dobře kopíruje měřená data, v nižších úrovních byl vystižen pouze začátek nárůstu koncentrace, tvar křivky však již měřeným hodnotám neodpovídá, model zde nadhodnocuje a modelovaná koncentrace kovů je proto vyšší než naměřená. To je opět způsobeno dynamičností systému. I za tohoto předpokladu je patrné, že v kontrolní variantě dochází k dřívějšímu nárůstu koncentrace v jednotlivých modelovaných úrovních. Zvýšení sorpční účinnosti půdy po ošetření kombinací sorbentů se tak podařilo prokázat i pomocí matematického modelu.

I přes potvrzení všech stanovených hypotéz byly výsledky ovlivněny několika systematickými chybami. Jelikož příprava všech navážek půd a především krystalických sloučenin potřebných pro přípravu roztoků probíhala na velmi přesných analytických vahách Mettler-Toledo ML 104, nebylo vždy možné navážit přesně stanovenou gramáž a potřebná váha se zaokrouhlovala na tisíce gramů. Jelikož koncentrace kovů i dalších látek, jako např. uhlíku, ve všech prováděných experimentech výrazně přesahovaly meze, ve kterých byly analytické přístroje (ICP-OES, Agilent Technologies 720 series; TOC-L CPH Analyser; HPLC, Dionex ICS-2000) schopny měřit, musely být veškeré vzorky rozředovány, některé až 400 krát. Při tomto ředění může docházet ke vzniku dalších systematických chyb způsobených nepřesnostmi při ředění a následnému násobení těchto chyb při opakovaném ředění. Tyto chyby nebylo možné v průběhu experimentů odstranit, jejich velikost by však měla být velmi malá a vzhledem k tomu, že jimi byly ovlivněny všechny vzorky stejnou měrou, jejich celkový význam je zanedbatelný. V průběhu kolonových experimentů byla několikrát na dobu několika hodin odstavena dodávka elektriky, potřebná pro chod peristaltického čerpadla. To mělo za následek především

nedodržení konstantního průtoku stanoveného v metodice, jelikož však byly touto chybou kolony zatíženy rovnoměrně, na výsledky tato chyba neměla žádný dopad. Vlivem použití nevhodných filtrů do kolon v první fázi kolonového experimentu (sorpce zinku) docházelo k částečnému ucpávání kolon a tím k ovlivnění hydraulických vlastností v půdě. Důsledkem je rozdíl téměř 2000 ml, o který se liší celkové množství vody proteklé kontrolní kolonou a kolonou se sorbenty. To mohlo do jisté míry ovlivnit výsledky z kolonových experimentů pro sorpci zinku. Jelikož se však výsledky pH, kumulativního množství TOC ani kumulativního množství Mn výrazně neliší od výsledků z ostatních částí experimentu, výrazné ovlivnění výsledků se nepředpokládá. Tato chyba byla pro další části kolonového experimentu odstraněna, jelikož byly výše zmíněné nevhodné filtry nahrazeny jinými, které nezpůsobovaly ucpávání kolon. Dále je třeba uvést, že všechny statistické analýzy byly testovány pouze pomocí neparametrického Wilcoxonova testu, jelikož data neodpovídala Gaussovu normálnímu rozdělení. Síla testu tudíž není taková, jako při testování parametrickými testy.

Varianta sorbentů AMO+BC zkoumaných v této práci nebyla doposud použita pro ošetření půdy a následné zkoumání sorpce. Výsledky dosažené v této práci jsou však velmi podobné výsledkům z prací, které zkoumaly oba výše zmíněné sorbenty samostatně. V práci Michálkové a kol. (2014), kde byla zkoumána účinnost AMO v porovnání s nanooxidy železa na sorpci Cu, Cd a Pb, vyšel AMO jako nejúčinnější sorbent. Jelikož afinita mědi je vyšší než u olova, v práci Michálkové a kol. (2014) byla právě měď nejvíce sorbována na AMO, zatím co v této práci byla efektivita sorpce nejvyšší pro olovo. Vysokou účinnost AMO pro imobilizaci olova potvrzují i Komárek a kol. (2013). S prací Michálkové a kol. (2014) korelují i další výsledky získané v této práci, jako je nárůst půdního pH po aplikaci sorbentu o 1,5-2, zvýšení obsahu organického uhlíku v půdním roztoku či zvýšení obsahu Mn. V obou pracích však byla použita různá extrakční činidla o rozdílných extrakčních silách, proto se nárůst Mn liší. Michálková a kol. (2014) udává, že obsah Mn uvolněný z kolony ošetřené AMO vzrostl zhruba 70 krát za použití extrakce pomocí EDTA. V této práci probíhala extrakce pomocí  $\text{NaNO}_3$ , nárůst Mn byl proto mnohonásobně menší, konkrétně 4-18 krát oproti kontrolní koloně. Jak Michálková a kol. (2014), tak i Ettler a kol. (2014) popisují stabilitu AMO v půdě jako výrazně závislou na hodnotě pH, což bylo potvrzeno i v této práci. Zatím co AMO je poměrně nový sorbent používaný pro imobilizace kovů, biochar byl již v několika pracích potvrzen jako velmi účinný

sorbent. Biochar se dá připravit z obrovského množství organických materiálů, volba materiálu však závisí na účinnosti sorpce výsledného biocharu i na možnosti použití biocharu pro imobilizaci různých kovů. Biochar použitý v této práci zkoumal již Trakal a kol. (2014), kde byla posuzována účinnost 5 různých biocharů na sorpci Cd a Pb a BC použitý v této práci vyšel jako nejučinnější z testovaných. Výsledky byly opět velmi podobné jako v této práci. Biochar byl opět účinnější pro sorpci olova a taktéž došlo k nárůstu pH. Stejných výsledků bylo dosaženo i v mnoha dalších pracích zkoumajících biochar připravený pyrolýzou různých částí rostlin (např. Jiang a kol. 2012; Xu a kol. 2013). Je tedy zřejmé, že na nárůstu pH v půdě i na zvýšení sorpční kapacity půdy a následné imobilizaci kovů se podílejí obě složky kombinace sorbentů. Dle porovnání výsledků Michálkové a kol. (2014) a Trakala a kol. (2014) však ani navýšení sorpční kapacity není způsobeno oběma složkami rovnoměrně. Zatím co Michálková a kol. (2014) udává, že sorpční maximum AMO pro Pb vypočtené pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy bylo  $4,02 \text{ mmol g}^{-1}$ , sorpční maximum použitého biocharu pro olovo bylo  $2,87 \text{ mmol g}^{-1}$ . Je tedy zřejmé, že výsledná účinnost kombinace sorbentů použitých v této práci je vyšší mírou způsobena přítomností AMO, biochar však do jisté míry snižuje negativní účinky AMO na degradaci organického materiálu v půdě. Kombinace obou sorbentů se tak zdá být vhodným řešením při imobilizaci kovů v půdě.

Jelikož olovo má vysokou afinitu především na organický materiál, nepředstavuje v zemědělských půdách výrazný problém díky přidávání organických hnojiv v zemědělském procesu. Fytotoxicita bývá mnohem častěji způsobena mobilnějšími kovy, jako je zinek, kadmium či nikl (Adriano 2001). Jelikož v této práci byla prokázána účinnost kombinace sorbentů především pro sorpci olova, zůstává tak otázkou reálné použití těchto sorbentů v zemědělské půdě. Účinnost AMO+BC byla prokázána pouze v laboratorních podmínkách, další otázkou tedy je účinnost po aplikaci přímo do půdy v přírodním prostředí. K zodpovězení této otázky bude potřeba pokusů po velkoplošné aplikaci sorbentů do půdy, které by měly následovat po této práci. Další návazný krok bude sestavení reakčně transportního modelu HP1, který měl být původně součástí již této práce, z důvodu vysoké komplexnosti modelu, náročné kalibrace a nedostatku času však bylo v rámci této diplomové práce od modelu HP1 odstoupeno a byl proveden pouze model transportu kovů půdním profilem.

## 7. Závěr

Hlavním výsledkem této práce bylo potvrzení schopnosti kombinace sorbentů AMO+BC navýšit sorpční účinnost půdy pro studované kovy. Tato kombinace sorbentů se ukázala jako velmi účinná varianta ošetření půdy především pro imobilizaci olova, pro tento kov dosahovaly výsledky jak během vsádkových, tak i během kolonových experimentů nejlepších hodnot. Avšak i v případě imobilizace zinku se tato varianta ošetření půdy prokázala jako účinná. V reálném přírodním prostředí bývá kontaminace půd jediným kovem velmi zřídka, mnohem častější je kontaminace několika kovy současně. I v tomto případě AMO+BC prokazatelně zlepšily sorpční schopnost půdy pro oba kovy v kompetici. Vyšší účinnost byla prokázána opět pro olovo, které má vyšší afinitu než zinek, i v kompetici obou kovů však kombinace sorbentů zvýšila sorpční účinnost půdy taktéž pro zinek.

Velmi důležitý je fakt, že půda ošetřená pomocí AMO+BC nejen dokáže v porovnání s neošetřenou půdou vázat poměrně velké množství kovů, ale v běžných přírodních podmínkách nedochází k téměř žádnému následnému uvolňování takto stabilizovaných kovů zpět do půdního roztoku a popřípadě do rostlinných těl, potažmo do následných potravních řetězců. Kovy v půdě se tak stávají inertními a nepředstavují další rizika.

Oba sorbenty samy o sobě jsou poměrně velmi účinné pro sorpci kovů v půdě, z dosavadních studií se AMO zdá být účinnější sorbent než biochar. Ovšem tento sorbent má i některé negativní vlastnosti, jako je částečná degradace a uvolňování půdního organického uhlíku do půdního roztoku. Bylo prokázáno, že tento výluh organického uhlíku, způsobený AMO, byl přidáním biocharu do značné míry omezen. Kombinací AMO+BC se tedy tato negativní vlastnost AMO částečně redukuje. Z toho důvodu může být tato varianta remediace kontaminovaných půd vhodným řešením u půd se sníženým obsahem organického materiálu.

Jelikož kombinace sorbentů AMO+BC nebyla doposud zkoumaná v souvislosti s imobilizací rizikových kovů v kontaminované půdě, může tato práce sloužit jako informativní nástroj pro následné rozšíření vědomostí o této variantě remediace kovy kontaminovaných půd.

## 8. Literatura

- Adriano D. C. (2001): Trace Elements in the Terrestrial Environment, 2. vydání, Springer-Verlag, New York.
- Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2.A geochemical assessment model for environmental systems. U.S. Environmental protection agency, Washington, DC.
- Alloway B. J. (ed.) (2013): Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, 3. vydání. Environmental Pollution 22, Springer Science & Business Media, 631s.
- Amonette J. E., Joseph S. (2009): Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann J., Joseph S. (eds.): Biochar for Environmental Management Science and Technology. Earthscan, London: 33–43.
- Ansari A. A., Gill S. S., Gill R., Lanza G. R., Newman L. (eds.) (2015): Phytoremediation, Management of environmental contaminants, Volume 1. Springer, New York, USA, 348s.
- Bambas J. (1990): Ore district of Březové Hory. Příbram: Hornická Příbram ve vědě a technice (In Czech).
- Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gomez-Eyles J. L. (2010): Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. Environmental Pollution 158: 2282–2287.
- Bingham F. T., Page A. L., Mahler R. J., Ganje T. J. (1976): Cadmium availability to rice in sludge-amended soil under flood and non-flood culture. Soil science society of america journal 40 (1976): 715–719.
- Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkha M. B., Scheckel K. (2014): Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? Journal of Hazardous Materials 266 (2014): 141–166.
- Bolster C. H., Hornberger G. M. (2007): On the use of linearized Langmuir equations. Soil science society of america journal. 71 (2007): 1796–1806.

- Brookins D. G. (1988): Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, New York.
- Cao X. D., Ma L. Q., Gao B., Harris W. (2009): Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology* 43: 3285–3291.
- Cieslinski G., Van Rees K. C. J., Szmigielska A. M., Krishnamurti G. S. R., Huang P. M. (1998): Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant and Soil* 203: 109–117.
- 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 (2013): 99–106.
- Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Mihaljevič M., Klementová M., Šebek O. (2014): Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214–215 (2014): 2–9.
- Evans L. J., Spiers G. A., Zhao G. (1995): Chemical Aspects of Heavy Metal Solubility with Reference to Sewage Sludge Amended Soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59 (1995): 291–302.
- Gambrell R. P., Patrick W. H. (1978): Chemical and microbiological properties of anaerobic soils and sediments. 375-423. In Hook D. D., Crawford R. M. (eds.) *Plant life in Anaerobic Environments*. Ann Arbor Sci. Publ. Ann Arbor, MI.
- Chen X. C., Chen G. C., Chen L. G., Chen Y. X., Lehmann J., McBride M. B., Hay A. G. (2011): Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology* 102: 8877–8884.
- Ching S., Petrovay D. J., Jorgensen M. L. (1997): Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorganic Chemistry* 36(5): 883-890.
- Chotpantarat S., Ong S. K., Sutthirat C., Osathaphan K. (2012): Competitive modeling of sorption and transport of  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  AND  $Zn^{2+}$  under binary and multi-metal systems in lateritic soil columns. *Geoderma* 189–190 (2012): 278–287.



- Jasques D., Šimůnek J., Mallants D., van Genuchten M. Th. (2008): Modelling coupled water flow, solute transport and geochemical reactions affecting heavy metal migration in a podzol soil. *Geoderma* 145 (2008): 449–461.
- Jiang J., Xu R-k, Jiang T-y, Li Z. (2012): Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials* 229–230 (2012): 145–150.
- Komárek M., Vaněk A., Ettler, V. (2013): Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – a review. *Environmental Pollution* 172: 9–22.
- Khrishnamurti G. S. R., Cieslinski G., Huang P. M., Van Rees K. C. J. (1997): Kinetics of Cadmium Release from Soils as Influenced by Organic Acids: Implication in Cadmium Availability. *Journal of Environmental Quality* 26: 271–277.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. (2008): Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* 28: 215–225.
- Lindsay W. L. (1979): *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley, New York.
- Marschner H. (1995): *Mineral Nutrition of Higher Plants*, 2. vydání. Academic Press, London. 889 s.
- McBride M. (1994): *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- McKenzie R. M. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research* 18: 61–73.
- 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 (2014): 226–234.
- Qiu Y. P., Cheng H. Y., Xu C., Sheng G. D. (2008): Surface characteristics of cropresidue-derived black carbon and lead(II) adsorption. *Water Resources* 42: 567–574.

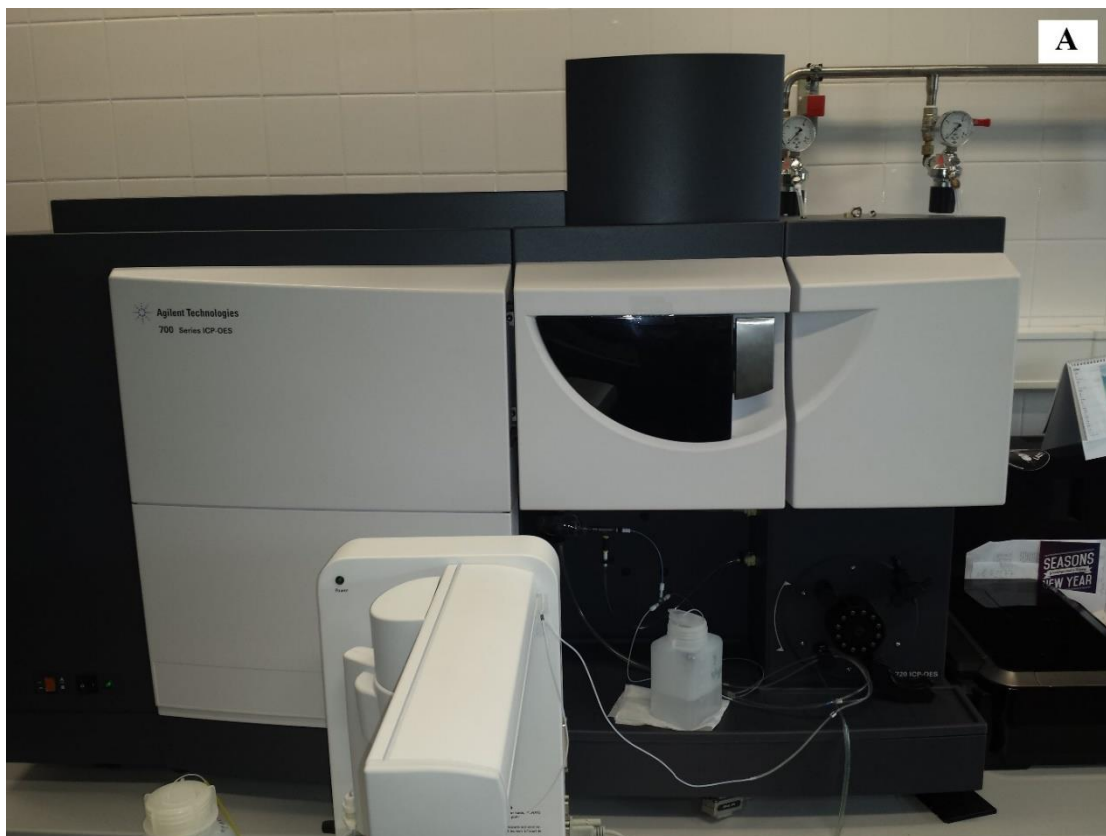
- Parkhurst D. L., Appelo C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geological survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- R Development Core Team (2008): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Schulthess C. P., Huang C. P. (1990): Adsorption of Heavy Metals by Silicon and Aluminum Oxide Surfaces on Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal* 54: 679–688.
- Singh B., Singh B. P., Cowie A. L. (2010): Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research* 48: 516–525.
- Smith W. H. (1976): Character and Significance of Forest Tree Root Exudates. *Ecology* 57: 324–331.
- Soldatini G. F., Riffaldi R., Levi-Minzi R. (1976): Pb adsorption by soils. *Water Air Soil Pollution* 6: 111-118.
- Sparks D. L. (2005): Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements* 1: 193–197.
- Sposito G. (1989): *The chemistry of soils*. Oxford University Press, 277 s.
- Šimůnek J., van Genuchten M. Th., Šejna M. (2008): The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 4.0. HYDRUS Software Ser. 3. Dep. of Environmental Sciences, Univ. of California, Riverside.
- Taraba B., Veselá P., Maršálek R. (2011): Imobilizace olovnatých iontů na přírodním uhlí – příspěvek k osvětlení mechanismu sorpce. *Chemické listy* 105: 966–971.
- Tipping E., Rieuwerts J., Pan G., Ashmore M. R., Lofts S., Hill M. T. R., Farago M. E., Thornton I. (2003): The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environ. Pollut.* 125: 213–225.

- Trakal L., Komárek M., Száková J., Zemanová V., Tlustoš P. (2011): Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. *Plant, soil and environment* 57, 8: 372–380.
- Trakal L., Bingöl D., Pohořelý M., Hruška M., Komárek M. (2014): Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. *Bioresource Technology* 171 (2014): 442–451.
- Uchimiya M., Lima I. M., Klasson K. T., Chang S. C., Wartelle L. H., Rodgers J. E. (2010a): Immobilization of heavy metal ions (Cu(II), Cd(II), Ni(II), and Pb(II)) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58: 5538–5544.
- Uchimiya M., Lima I. M., Klasson K. T., Wartelle L. H. (2010b): Contaminant immobilization and release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere* 80: 935–940.
- Uchimiya M., Wartelle L. H., Klasson K. T., Fortier Ch. A., Lima I. M. (2011): Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59: 2501–2510.
- Vaněk A., Borůvka L., Drábek O., Mihaljevič M., Komárek M. (2005): Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant, soil and environment* 51 (2005): 316–321.
- Verheijen F., Jeffery S., Bastos A. C., Van der Velde M., Diafas I. (2010): Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects of Soil Properties, Processes and Functions. JRC Scientific and Technical Reports, EUR 24099 – EN, Italy.
- Vijayaraghavan K., Padmesh T. V. N., Palanivelu K., Velan M. (2006): Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of hazardous materials* 133: 304–308.

- Vidal M., Santos M. J., Abrão T., Rodríguez J., Rigol A. (2009): Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma* 149 (2009): 189–198.
- Vlašimský P., Žák K., Komínek J., Patočka F. (1995): Late Variscan hydrothermal uraninite-anthroxolite deposits of the Příbram ore region, Bohemian Massif: geology and genetic features of the largest uranium vein-type deposits of the Czech Republic. In Pašava J., Kříbek B., Žák K. (Eds.), *Mineral deposits: from their origin to their environmental impacts. Proceedings of Third Biennial SGA Meeting, Prague, August 28 to 31, 1995* (397–400). Rotterdam: Balkema.
- Wass J. A. (2009): SigmaPlot 11: Now with total SigmaStat integration. *Scientific Computing* 26(1): 21–23.
- Xu G., Lv Y., Sun J., Shao H., Wei L. (2012): Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils: Benefits and Environmental Implications. *Clean-Soil, Air, Water*, 40: 1093–1098.
- Xu X., Cao X., Zhao L. (2013): Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere* 92 (2013): 955–961.
- Zang F., Romheld V., Marschner H. (1991): Release of zinc mobilizing root exudates in different plant species as affected by zinc nutritional status. *Journal of Plant Nutrition* 14: 675–686.
- Žák K., Rohovec J., Navrátil T. (2009): Fluxes of Heavy Metals from a Highly Polluted Watershed During Flood Events: A Case Study of the Litavka River, Czech Republic. *Water Air Soil Pollut* 203 (2009): 343–358.

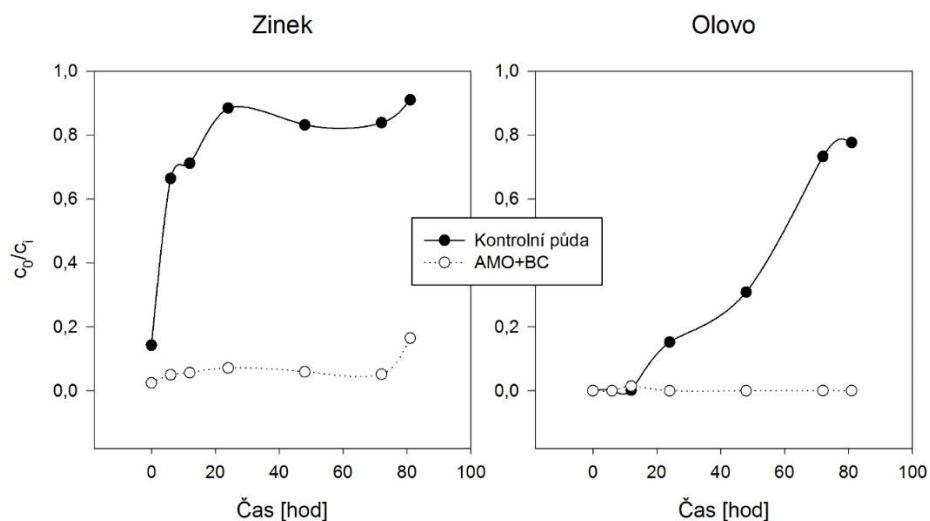
## 9. Přílohy

**Příloha 1: Použité analytické přístroje. (A) přístroj ICP-OES Agilent Technologies 720 series použitý na chemickou analýzu prvků pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, (B) Přístroj TOC-L CPH Analyser použitý na analýzu obsahu TOC a TC v roztocích, (C) přístroj Dionex ICS-2000 pro analýzu koncentrace  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^-$  a  $NO_3^-$  aniontů.**

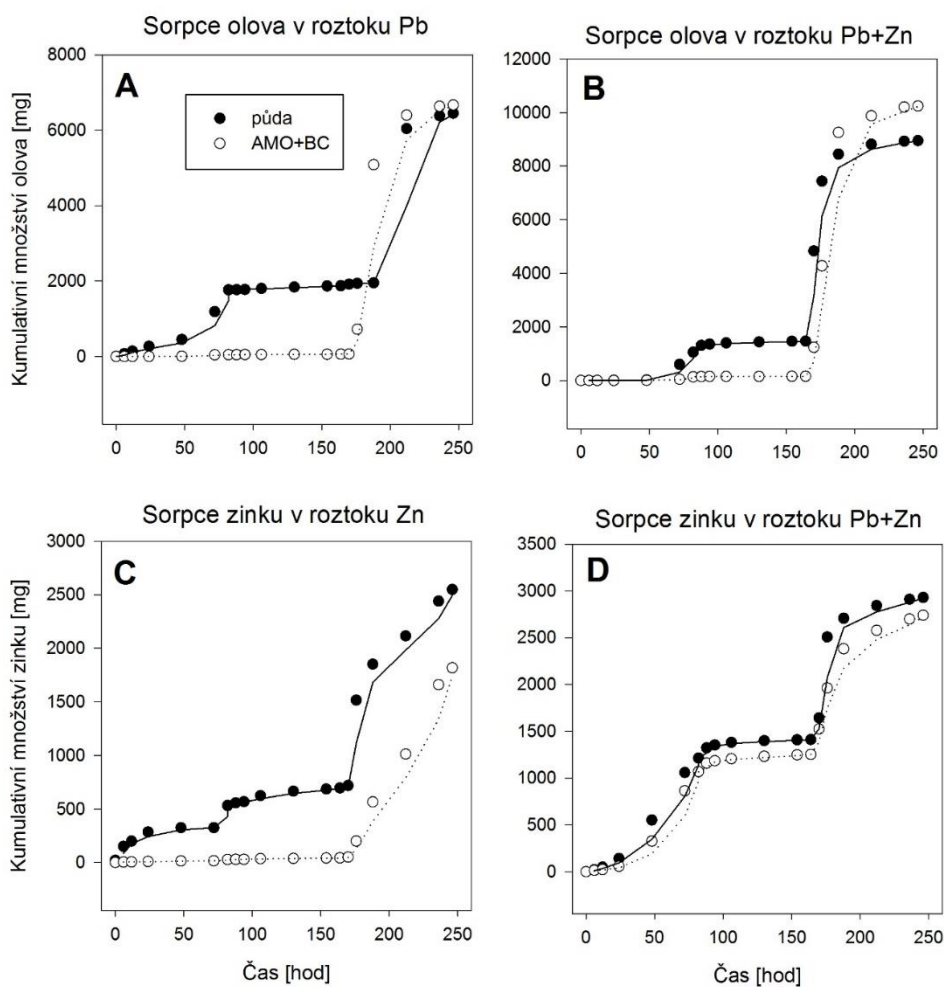




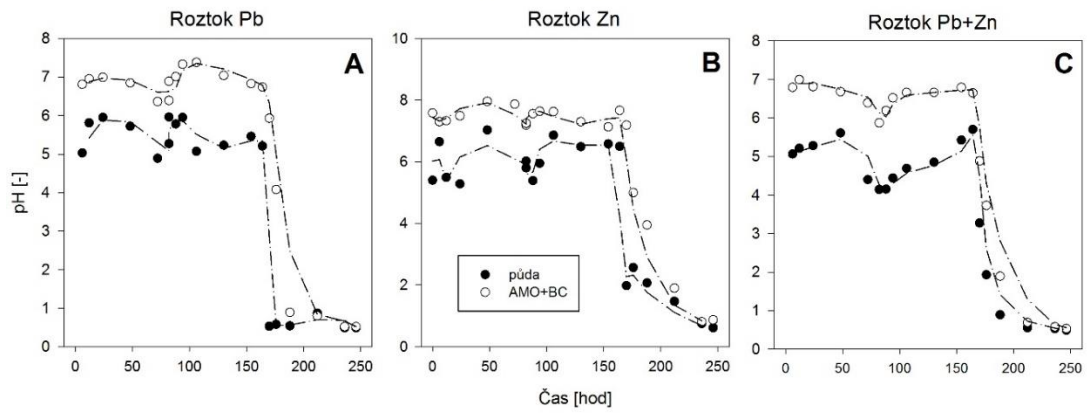
**Příloha 2: Průrazové křivky průběhu sorpce při saturaci kolon roztoky kovů ukazující schopnost půdy vázat další množství kovu v čase ( $c_0/c_i = 1 \Rightarrow$  všechna sorpční místa vyčerpána)**



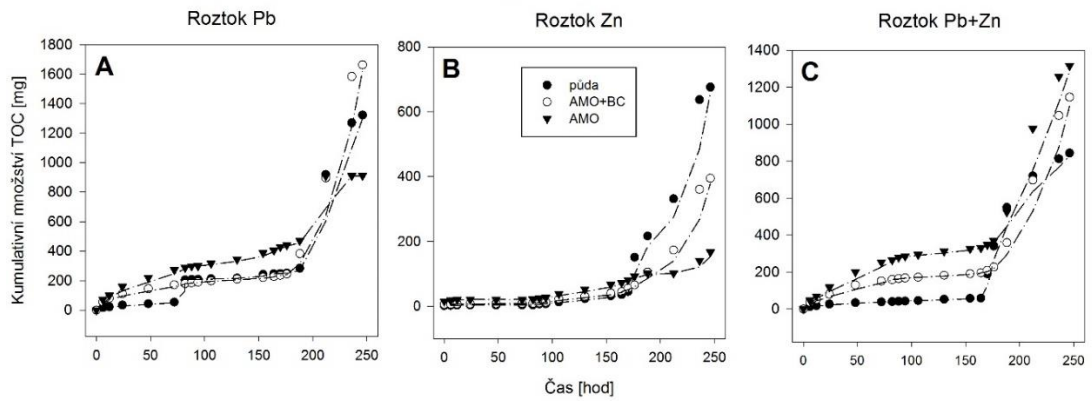
**Příloha 3: Výstupy z kolonových experimentů, včetně extrakce pomocí  $\text{HNO}_3$ .**



## Změny pH v čase



## Kumulativní množství organického uhlíku protékého kolonami



## Kumulativní množství Mn protékého kolonami

