

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

SORPCE KOVŮ NA PEVNÉ MATERIÁLY

SORPTION OF METALS ON SOLID MATERIALS

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová

Autor práce: Ondřej Vokál

2017

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Ondřej Vokál

Územní technická a správní služba

Název práce

Sorpce kovů na pevné materiály

Název anglicky

Sorption of metals on solid materials

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování literární rešerše zaměřené na sorpci kovů pomocí pevných materiálů a provedení sorpčního experimentu Zn na vybrané půdní komponenty (kaolinit, albit) při různých hodnotách pH. Úvodní část literární rešerše bude obsahovat základní informace o půdě a způsobech její remediaci. Následující část bude věnována chemické stabilizaci Zn pomocí inovativních sorbentů (podvojné vrstevnaté hydroxidy, zeolity, aj.). Budou popsány základní mechanismy a principy. Významná část práce bude věnována vlastnostem, mobilitě a možnostem chemické stabilizace Zn (s důrazem na aplikaci inovativních sorbentů). Závěr literární rešerše shrne získané poznatky o vybraných půdních komponentách (kaolinit, albit) týkající se jejich struktury, výskytu v půdách a sorpcie kovů. Experimentální část práce bude zaměřena na sorpci Zn při různých hodnotách pH na kaolinit a albit. Tyto sorpční experimenty budou provedeny při různých koncentracích Zn a pozadového elektrolytu. Získané výsledky budou shrnuty formou Diskuze.

Metodika

Na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané) bude v první části práce zpracována literární rešerše týkající se sorpcie kovů na pevné sorbenty a následně budou provedeny sorpční experimenty Zn na půdní komponenty (kaolinit, albit). Postup bude rozdělen do několika kroků. Nejdříve bude zpracována rešerše, která bude obsahovat: 1) Základní informace o půdě a způsobech její remediaci, 2) Principy chemické stabilizace kovů pomocí inovativních sorbentů, 3) Vlastnosti, mobilita a možnosti chemické stabilizace Zn, 4) Základní vlastnosti vybraných půdních komponent (kaolinit, albit) včetně sorpcie kovů. Experimentální část práce bude věnována sorpčním experimentům Zn při různých hodnotách pH na kaolinit a albit. Tato část práce bude rozdělena na: a) Metodika provedených experimentů a analýz, b) Získané výsledky, c) Diskuze získaných výsledků. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

Doporučený rozsah práce

30 – 40 stran

Klíčová slova

chemická stabilizace, sorpce, zinek, kaolinit, albit

Doporučené zdroje informací

- Bradl, H. B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1 – 18.
- Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, E., Buszewski, B., 2001. Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies* 10, 1 – 10.
- 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.
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., Sun, Y., 2013. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 433, 122 – 131.
- Meroufel, B., Benali, O., Benyahia, M., Zenasni, M. A., Merlin, A., George, B., 2013. Removal of Zn (II) from Aqueous Solution onto Kaolin by Batch Design. *Journal of Water Resource and Protection* 5, 669 – 680.
- Nachtegaal, M., Sparks, D. L., Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 13 – 23.
- Orhue, E. R., Frank, J. O., 2011. Fate of some heavy metals in soils: a review. *Journal of Applied and Natural Science* 3 (1), 131 – 138.
- Sen, T. K., Khoo, C., 2013. Adsorption Characteristics of Zinc (Zn²⁺) from Aqueous Solution by Natural Bentonite and Kaolin Clay Minerals: A Comparative Study. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering* 2, 1 – 6.
- Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M., Du, S., 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1 – 6.
- Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 11–24.

Předběžný termín obhajoby

2016/17 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 9. 3. 2017

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 9. 3. 2017

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 21. 04. 2017

Abstrakt

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo studium sorpce kovů na vybrané pevné materiály (kaolinit a albit). V první části práce jsou v detailní literární rešerši shrnuty informace týkající se různých metod remediaci půd kontaminovaných kovy včetně metody chemické stabilizace kovů pomocí pevných materiálů. V experimentální části bakalářské práce je popsáno metodické provedení a výsledky sorpčního experimentu zinku na materiály kaolinit a albit při různých hodnotách pH (3 – 10), koncentracích Zn (10^{-4} , 10^{-5} a 10^{-6} M) a pozadového elektrolytu NaNO₃ (10^{-1} , 10^{-2} a 10^{-3} M). Průběh adsorpce byl popsán pomocí získaných adsorpčních hran a pomocí programu Visual MINTEQ 3.1 byla zhodnocena možná precipitace pevných materiálů během experimentu. Sorpce probíhala u obou materiálů od pH 5,5 – 6 až do pH 8,5, kde byla sorpce 100%. V důsledku patrného vlivu iontové síly během sorpce Zn na kaolinit, docházelo k ovlivnění celkového průběhu sorpce fyzikální adsorpcí. V případě albitu, kde vliv iontové síly nebyl tak patrný, měla sorpce charakter chemické adsorpce. Při vyšších hodnotách pH byl proces sorpce ovlivněn zejména precipitací hydroxidů a uhličitanů Zn. Během sorpčních experimentů se nejčastěji v roztocích vysrážely minerály hydrozincit, smitsonit, zincit a uhličitan zinečnatý (ZnCO₃).

Klíčová slova: chemická stabilizace, sorpce, zinek, kaolinit, albit

Abstract

The main aim of this bachelor's thesis was the study of metal sorption on selected solid materials (kaolinite and albite). In the first part of the thesis, information about different remediation methods of soils contaminated by metals, including the chemical stabilization method of metals by solid materials are summarized in detail. In the experimental part of the bachelor's thesis, methodology and results of zinc sorption experiment on materials kaolinite and albite at different pH values (3-10), Zn concentrations (10^{-4} , 10^{-5} and 10^{-6} M) and background electrolyte NaNO_3 10^{-1} , 10^{-2} , and 10^{-3} M) are described. The adsorption process was described by obtained adsorption edges and the possible formation of new solid phases during the experiment was evaluated using Visual MINTEQ 3.1 programme. The sorption of both materials can be observed from pH 5.5-6 up to pH 8.5 where the sorption was 100%. As a result of the apparent influence of ionic strength during the Zn sorption on kaolinite, the sorption was affected by physical adsorption. In the case of albite, where the influence of ionic strength was not so noticeable, sorption was characterized as chemical adsorption. At higher pH values, the sorption process was mainly influenced by the precipitation of Zn hydroxides and carbonates. Hydrozincite, smithsonite, zincite and zinc carbonate (ZnCO_3) were most often precipitated from the solutions during sorption experiments.

Key words: chemical stabilization, sorption, zinc, kaolinite, albite

Prohlášení

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

V Praze dne 23. dubna 2017

.....

Ondřej Vokál

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Barboře Hudcové za její metodické a odborné vedení, ochotu, trpělivost a cenné rady při zpracování bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Cíle.....	11
3	Teoretická část.....	12
3.1	Mobilita kovů v půdě	12
3.2	Vliv pH na sorpci kovů v půdě.....	12
3.3	Kontaminace půdy.....	13
3.3.1	Přirozené snižování kontaminace.....	13
3.4	Remediace půd	14
3.4.1	Principy remediačních technologií.....	15
3.4.2	Bioremediace.....	15
3.4.3	Fytoremediace	16
3.5	Sorpce	16
3.5.1	Absorpce	17
3.5.2	Adsorpce	17
3.5.3	Iontová výměna.....	18
3.6	Chemická stabilizace	18
3.7	Zinek.....	19
3.7.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti.....	19
3.7.2	Biologický význam zinku	20
3.7.3	Sloučeniny.....	20
3.7.4	Výskyt	20
3.7.5	Využití.....	20
3.7.6	Zinek v půdě.....	21
3.8	Albit.....	21
3.8.1	Vlastnosti	21
3.8.2	Využití.....	22
3.9	Kaolinit.....	22
3.9.1	Vlastnosti a výskyt	22
3.9.2	Využití.....	22
3.10	Studium sorpčního mechanismu	22
3.11	pH nulového náboje.....	23
3.12	Program Visual MINTEQ	23
3.12.1	Saturační index (SI).....	24
4	Experimentální část.....	25
4.1	Metodika.....	25
4.1.1	Použité materiály a chemikálie	25

4.1.2	Adsorpční hrany	26
4.2	Výsledky	27
4.2.1	Kaolinit	27
4.2.2	Albit	30
4.2.3	Visual MINTEQ 3.1	32
4.3	Diskuse	34
5	Závěr	37
6	Seznam použitých zdrojů a literatury	38
7	Seznam obrázků a tabulek	45

1 Úvod

Kontaminace půd rizikovými kovy (např. Pb, Ni, Cd, Cu, Hg, Fe, Zn) a polokovy (např. As, Se) je jedním z aktuálních problémů životního prostředí. Každá půda se vyznačuje určitou „pozadovou“ hodnotou rizikových kovů, která vyjadřuje jejich přirozený obsah v konkrétním prostředí. Limity obsahu rizikových kovů v půdách jsou uvedeny např. ve vyhlášce č. 13/1994 Sb. V důsledku vysoké koncentrace a značné mobility dochází k pronikání rizikových kovů do všech sfér životního prostředí, tzn., do pedosféry, hydrosféry, atmosféry a biosféry, kde pak dochází ke zvyšování jejich hladiny nad úroveň „pozadových“ hodnot (Richter 2004a). To je způsobeno z velké části činností člověka, především průmyslovou činností, spalováním odpadů, používáním syntetických hnojiv nebo energetikou. Jedním z významných kontaminantů je zinek, který je ve vysokých koncentracích velmi toxický (Meroufel 2013). Zdrojem kontaminace prostředí zinkem mohou být průmyslové emise a aplikace fosfátových hnojiv s obsahem zinku (Tomečková 2011). Půdní systém dokáže do jisté míry detoxikovat různé cizorodé látky, avšak velké nebezpečí tvoří rizikové kovy, jelikož většina kovů, na rozdíl od organických kontaminantů, nepodléhá mikrobiální a chemické degradaci a zůstávají v půdním prostředí po dlouhou dobu (Makovníková 2006). Proto byly vyvinuty nejrůznější metody, pomocí kterých je možné obsah rizikových kovů v půdách snížit, nebo alespoň omezit jejich mobilitu natolik, aby se zabránilo jejich vstupu do živých organismů. Půda představuje neobnovitelný a limitovaný zdroj, na kterém je člověk existenčně závislý, a který plní v krajinném ekosystému nejen produkční, ale i ekologické a sociální funkce. Z toho důvodu je nutné zamezit kontaminaci půdy nežádoucími látkami nebo alespoň snížit jejich riziko.

2 Cíle

Hlavním cílem práce bude zpracování literární rešerše zaměřené na sorpci kovů pomocí pevných materiálů a provedení sorpčního experimentu Zn na vybrané půdní komponenty (kaolinit, albit) při různých hodnotách pH. Úvodní část literární rešerše bude obsahovat základní informace o půdě a způsobech její remediaci. Následující část bude věnována chemické stabilizaci Zn pomocí inovativních sorbentů (podvojné vrstevnaté hydroxidy, zeolity, aj.). Budou popsány základní mechanismy a principy. Významná část práce bude věnována vlastnostem, mobilitě a možnostem chemické stabilizace Zn (s důrazem na aplikaci inovativních sorbentů). Závěr literární rešerše shrne získané poznatky o vybraných půdních komponentách (kaolinit, albit) týkající se jejich struktury, výskytu v půdách a aplikaci při sorpci kovů. Experimentální část práce bude zaměřena na sorpci Zn při různých hodnotách pH na kaolinit a albit. Tyto sorpční experimenty budou provedeny při různých koncentracích Zn a pozad'ového elektrolytu. Získané výsledky budou shrnuty formou Diskuze.

3 Teoretická část

3.1 Mobilita kovů v půdě

Cesty rizikových kovů v prostředí jsou rozmanité. Jsou spjaty biogeochemickými cykly, ze kterých mohou vystupovat a hromadit se v organismech nebo v půdách. Kovy mohou být rozptýleny v půdě, sedimentech nebo rozpuštěné v podzemních a povrchových vodách. Kovy mohou být navázány také na suspendované částice, které se vyskytují v povrchových vodách nebo v pórové vodě sedimentů. Biodostupnost kovů v prostředí je závislá na jejich celkové koncentraci, speciaci kovu (fyzikálně-chemické formě kovu), pH, redoxním potenciálu, teplotě, chemickém a zrnitostním složení půdy a sedimentu, celkovém obsahu organické hmoty a suspendovaných částic, objemu vody a rychlosti toku. Některé z těchto faktorů jsou navzájem závislé a časově proměnné (John a Leventhal 1995). Jedním z nejdůležitějších faktorů určujících speciaci kovů je hodnota pH, která ovlivňuje rozpustnost minerálů kovů a adsorpční/desorpční procesy. Obecně má většina minerálů ve formě hydroxidů kovů velmi nízkou rozpustnost ve vodě, avšak snížením hodnoty pH se tato rozpustnost zvyšuje (Tomečková 2011). Vliv pH na sorpci kovů bude detailněji rozebrán v následující kapitole.

Tok řídící mobilitu rizikových kovů v ekosystému zahrnuje několik fyzikálních, chemických a biologických procesů. K nejdůležitějším patří např. adsorpce, výmenné reakce a oxidačně-redukční procesy. Mezi prvky s vysokou mobilitou patří Mn, Cd, Co, Zn nebo Ni. Mobilita těchto kovů v půdě velice úzce souvisí s hodnotami půdních parametrů, jako jsou půdní reakce (kyselost půdy) nebo obsah a kvalita organické hmoty. Mobilita kovů představuje nebezpečí kvůli možné kontaminaci podzemních vod, a tím i zemědělských rostlin (Young a kol. 1992; Makovníková 2000). Hlavními faktory podílející se na efektivní imobilizaci, resp. detoxifikaci rizikových anorganických kontaminantů, jsou vhodná hodnota pH půdy, dostatečné množství kvalitní půdní organické hmoty s vysokým stupněm humifikace, přítomnost minerálních sorbentů a půdních mikroorganismů. Obecně rizikové kovy vlivem jejich zvýšené biodostupnosti představují riziko pro zdraví člověka i celého ekosystému (Makovníková 2006; Martin a Ruby 2004; Matějů 2006).

3.2 Vliv pH na sorpci kovů v půdě

Klíčový efekt pH na sorpci (záchyt) rizikových kovů v půdách je velmi dobře znám. Nízké pH půdy snižuje její sorpční schopnost a následně zvyšuje biodostupnost a mobilitu rizikových kovů. Velký vliv na efektivitu sorpce na minerální povrchy má náboj prvku a pH prostředí. Se zvyšující se hodnotou pH se zvyšuje sorpce kationtů, naopak závislost sorpce

aniontů na hodnotě pH je opačná. Iont může být vázán na minerální povrch slabou elektrostatickou silou. Tuto sorpci označujeme jako fyzikální adsorpci (fyzisorpci). Mezi iontem a minerálním povrchem nevznikají žádné chemické vazby a je možná desorpce. Tato sorpce je rychlá a vratná. Druhým příkladem je chemická adsorpce (chemisorpce), která se vyznačuje kovalentní vazbou mezi iontem a povrchem. Vazba je relativně silná a obtížně desorbovatelná. Sorpce bývá pomalejší a může být ireverzibilní. Adsorpce je silně závislá na pH, iontové síle, dostupnosti sorpčních míst na povrchu pro kovy a celkovém obsahu rozpuštěných kovů (Makovníková 2006).

Hodnota pH půdní reakce je důležitým faktorem, protože ovlivňuje hlavně to, jak velké množství sloučenin bude v půdě přítomno ve formě dostupné pro živé organismy. S hodnotou pH půdy se mění selektivita sorbentů vůči kovům. Náboje půdních sorbentů jsou totiž ovlivněny hodnotou pH půdní reakce (viz. Kapitola 3.11). Obecně dochází při sorpci kovů (např. Zn, Pb) k nižší sorpci při nízkém pH, protože se na půdní sorbenty naváží protony (Makovníková 2006).

3.3 Kontaminace půdy

Obecně kontaminace půdy znamená její znečištění cizorodými látkami (tzv. kontaminanty). Zdrojem kontaminace půdy bývají zejména chemické látky, které se dostávají do prostředí z průmyslu, ze zemědělství nebo z nesprávného uložení odpadů (např. průsakem ze skládek). V České republice je několik lokalit (Žatec, Chomutov, Sokolov) se zvýšeným obsahem rizikových látek v hodnotách, které reálně ohrožují zemědělskou produkci a podzemní vody. Hlavními kontaminanty jsou právě rizikové kovy a organické polutanty obsažené v aplikovaných pesticidech (CENIA 2013; OCHRANA PŮDY 2014; Tlustoš a kol. 2006).

3.3.1 Přirozené snižování kontaminace

Přirozená atenuace, neboli přirozené snižování kontaminace, je spolupůsobení dějů přirozeně se vyskytujících v životním prostředí (degradace, disperze, sorpce), které při vhodných podmínkách a bez zásahu člověka vedou k omezení toxicity, mobility, objemu a koncentrace kontaminantů. Navzdory tomu nejsou lokality s vysokou schopností přirozeného snižování kontaminace zanechány zcela bez vnějšího zásahu. U těchto lokalit se spíše aplikuje kombinace jejich schopnosti přirozené atenuace s různých remediacními technologiemi (viz. Kapitola 3.4) ke snížení znečištění na přípustnou hladinu právě z důvodu velké časové náročnosti přirozené atenuace (Innemanová 2005; Kubal a kol. 2002).

3.4 Remediace pôd

Remediace je pojem odvozený z latinského slova *remedieri*, neboli uzdravit, resp. navrátiť zdraví. V našom prípadе jde o odstraňovanie nebo stabilizáciu kontaminantov z prostredí s využitím fyzikálnych, chemických a biologických metod a principov (Száková a Tlustoš 2014). Remediace rizikových kovov z kontaminovaných pôd a vod je stále aktuálnym a diskutovaným tématom environmentálnych vied a technologií. Remediačné technologie sa u nás začaly intenzívne využívať až v posledných dvou desaťročiach, a to predevším v dôsledku odstraňovania starých ekologickej zátěží, ktoré vznikly hlavně nevhodným nakladaním s nebezpečnými látkami. Pomocí týchto technologií sú z prostredí (voda, vzduch a horninové prostredí) odstraňované škodlivé látky (Slavík a Julinová 2010). Dôležitými parametry, ktoré je treba pri výbere vhodnej technologie zohľadniť, sú napr. lokálne podmínky dekontaminovanej lokality a prostredí, typ a účinnosť technologie, typ kontaminantu a jeho chovanie a koncentraciu, ekonomická náročnosť a ďalšie využitie remediovanej pôdy. Metody remediacie pôd kontaminovaných rizikovými prvkami predstavujú výhľadové nejlepšie, pomerně levnou a k životnímu prostrediu šetrnu strategii, ktorá by mohla napomoci snížiť úroveň kontaminácie pôd rizikovými prvkami napr. v blízkosti dôlnych či hutních provozov (Fenglian a Wang 2011; Száková a Tlustoš 2014). Pri remediaci často platí, že jediná technologie nemusí dostatočne vyčistiť kontaminovanú lokalitu, tzn., že nelze pomocou rýchle dosiahnuť požadovaných limitných hodnôt pri současném vynaložení prijatelných nákladov. Z tohto dôvodu sú obvykle kombinované rôzne typy individuálnych postupov do jednej integrované technologie (Acar 1993; Evanko a Dzombák 1997; Slavík a Julinová 2010). Metody sú však v súčasnosti dobre ovŕšované späť v modelových či poloprovozných podmínkach a ich prípadné zavedenie do zemedeľskej praxe bude ještě vyžadovať intenzívny výzkum.

Cílem remediacie kontaminovaných pôd je vytvoriť takové řešenie, ktoré minimalizuje ohrozenie životného prostredia a ľudského zdraví. Remediacie pôd môže probíhať dvoma rôznymi zpôsobmi, a to dekontaminačnými metodami ex-situ a in-situ. Ex-situ metoda znamená ochranu súčasťok biodiverzity mimo ich pôvodné stanovište (biotopy). Naopak metoda in-situ znamená ochranu ekosystémov a prírodných stanovišť včetne udržovania a obnovy životoschopných populácií druhov v ich pôvodnom prostredí (Todd a Ruby 2004). Nejčastejšie probíha remediacie zpôsobom ex-situ, ktorá spočíva v odstránení kontaminované pôdy a jejímu naslednému zpracovaniu ako je vymývanie alebo skladkovanie. Toto řešenie je sice rýchle, ale je finančne náročné a znehodnocuje pôdu, čo môže vedieť až k destrukcii základných pôdnich vlastností.

Proto se od této poněkud konvenční metody ustupuje a jsou vyhledávány vhodnější alternativy těchto postupů (Černík 2010; Hodson 2010; Evanko a Dzombak 1997).

3.4.1 Principy remediačních technologií

Remediační technologie lze rozdělit dle principu odstraňování rizikových látek do pěti základních kategorií: izolace, imobilizace, redukce toxicity a mobility, fyzická separace a extrakce (Evanko a Dzombak 1997). Izolace patří mezi fyzikálně-chemické metody a její princip spočívá v izolaci kontaminovaného materiálu, aby bylo zabráněno jeho dalšímu šíření. Používají se povrchové a podpovrchové bariéry zabraňující propustnosti rizikových látek do povrchové vody, čímž dochází k zabránění dalšímu šíření škodlivin do podzemních vod. Imobilizace, což je krátkodobé nebo dlouhodobé znehybnění či zamezení pohybu, se dělí na dva základní principy. Prvním je princip stabilizace (solidifikace) snižující mobilitu rizikových látek fyzikální a chemickou vazbou, kdy dochází k reakci mezi stabilizačním činidlem a kontaminantem. Druhým je princip vitrifikace, neboli konzervace, což je prevence znečištění tzv. zapouzdřením kontaminantu do sklovité vrstvy, čímž dojde k jeho imobilizaci. Jde o metodu používanou ex-situ i in-situ (Berdníček 2014; Evanko a Dzombak 1997; Tomášová 2015). Mezi fyzikální metody patří fyzická separace, která představuje oddělení kontaminovaného materiálu od zbytku půdy a následná extrakce, neboli vyluhování nebo vymývání půdy. K redukci toxicity a mobility lze dále využít i chemických a biologických metod. Biologické remediaciace, neboli bioremediace, mezi které patří např. fytoremediace, kompostování či mykoremediace, jsou dalšími typy remediaciace. Biologické metody a některé jejich příklady budou detailněji rozebrány v následující kapitole.

3.4.2 Bioremediace

Bioremediace je proces, při němž v půdě působí živé i neživé organismy, enzymy nebo rostliny, které přeměňují přítomné polutanty na netoxické a nerizikové látky. V případě rostlin se jedná o tzv. fytoremediaci, která je podrobněji popsána níže. Může se jednat i o optimalizaci podmínek v prostředí, kde již působí přítomná mikroflóra (plísně, řasy, atd.). Cílem je degradace organického a stabilizace anorganického znečištění pod limitní koncentrace udávané vyhláškou č. 13/1994 Sb. (Berdníček 2014). Bioremediace je také popisována jako varianta biodegradace organických kontaminantů. Ta se týká všech přirozených procesů uskutečňovaných mikroorganismy nebo vyššími organismy, které vedou k destrukci organických molekul (Horáková 2006). Lze tedy říci, že se jedná o biodegradační metodu vedoucí k „ozdravení“ takto kontaminovaného prostředí.

3.4.3 Fytoremediace

Fytoremediace je fyzikální, chemický nebo biologický proces využívající rostliny k absorpci, akumulaci, detoxifikaci nebo snížení škodlivosti jak anorganických, tak organických polutantů v daném růstovém substrátu. Jde o schopnost rostlin zachytit rizikové kovy nebo organické polutanty z takto kontaminovaných půd. V praxi se jedná například o kořenové čistírny, které jsou jedním z nejběžnějších typů in-situ fytoremediačních technologií. Oproti tradičním postupům sanace postižených oblastí je metoda fytoremediace méně nákladná a výrazně šetrnější k životnímu prostředí. Účinnost této metody je závislá na mnoha faktorech (pH, koncentrace polutantů, struktura půdního profilu). V některých případech mohou být využity i geneticky modifikované rostliny. Tyto efektivnější metody fytoremediace jsou však stále ve stádiu vývoje (Otradovcová 2010; Soudek a kol. 2008).

3.5 Sorpce

Slovo sorpce je obecný termín, který popisuje zachycení rozpuštěné látky z roztoku a je využíván, když není znám specifický mechanismus odstranění. Sorpci chápeme jako hromadění plynné nebo rozpuštěné látky (sorbátu) na povrchu jiné látky (sorbantu). V případě půdního prostředí se jedná o schopnost půdy zadržovat různé složky obsažené v půdním roztoku. Sorpce je komplexní proces, při němž dochází jak k adsorpci (zadržení částic jiných látek na svém povrchu), tak k absorpci (vstřebávání nebo pohlcování jiných látek), popř. i k chemické reakci nebo jinému vázání adsorbátu (např. kapilární kondenzaci nebo výměnnou iontovou adsorpci) (Bartovská a Šišková 2005). Sorbované množství může být ovlivněno mnoha faktory, např. počáteční hodnotou pH, teplotou a iontovými silami (Sparks 2003). Nejčastěji dochází k záchytu rozpuštěných látek na povrchu pevných látek (adsorpce). Rozpuštěná látka, která se kumuluje na povrchu pevné fáze, je označován jako adsorbát. Naopak adsorbent je pevná fáze nebo podklad, které adsorbát zachytává (adsorbuje). Obecně adsorpce označuje dvojrozměrnou akumulaci sorbátu na pevném povrchu sorbantu. V některých případech lze v případě pevných látek hovořit i o absorpci, kdy dochází k průniku sorbátu do pevné fáze. Opačným pojmem k sorpci je desorpce, což znamená odpoutávání adsorbovaných/absorbovaných molekul z fázového rozhraní/z pevné látky a jejich přechod do roztoku (objemové fáze) (Bartovská a Šišková 2005; Smith 1999).

3.5.1 Absorpce

Jak již bylo řečeno, během absorpce (z latinského slova *absorbere*, tedy vstřebávání nebo pohlcování) dochází k průniku látek do celého objemu pevné látky, na rozdíl od adsorpce, při níž se látky zachycují pouze na povrchu pevné fáze. U pevných látek může dojít až k průniku sorbátu přímo mezi atomy krystalové mřížky (např. absorpce H₂ do krystalové mřížky grafitu (Atsumi a Iseki 2000)). Absorpce je určitou obdobou procesu rozpouštění (Bartovská a Šišková 2005; Smith 1999). Absorpci dělíme na tři základní typy: fyzikální (fyzikální rozpouštění), chemickou (vzniká chemická sloučenina) a smíšenou (jejich kombinace) (Richter 2004b).

3.5.2 Adsorpce

Adsorpce je proces, který souvisí s povrchovými jevy na fázovém rozhraní mezi pevnou a kapalnou nebo pevnou a plynnou látkou. Jedná se o proces, kdy dochází k záchytu látek pomocí fyzikálně-chemických přitažlivých sil (Liang 2013). Dochází k samovolnému zvyšování koncentrace látek v oblasti fázového rozhraní, která vede ke snížení mezifázové (povrchové) energie. Podle typu fázového rozhraní se rozlišují tři základní typy adsorpce: adsorpce na rozhraní roztok/plyn, plyn/pevná látka a kapalina/pevná látka.

Obecně dělíme adsorpci na fyzikální a chemickou. Při chemické adsorpci vzniká velmi pevná vazba mezi adsorbentem a adsorbátem a tento proces je nevratný. Naopak fyzikální adsorpce je vratná a látka zachycená na povrchu se chemicky nemění. Při fyzikální adsorpci dochází k záchytu iontů i celých molekul vlivem fyzikálních (van der Walsových) sil. Jsou-li molekuly adsorbátu v roztoku přitahovány k pevným částicím většími fyzikálními silami než molekuly vody, jde o kladnou fyzikální adsorpci. V opačném případě se jedná o zápornou fyzikální adsorpci, která vede k vyplavování zachycených látek do roztoku (v případě půdního prostředí pak dochází k vyplavování živin do spodních vrstev a ke kontaminaci podpovrchových vod) (Bartovská a Šišková 2005; Richter 2004b).

Jak již bylo řečeno, během adsorpce dochází k záchytu na fázovém rozhraní adsorbentu. Aby byla adsorpce měřitelná, musí mít adsorbent dostatečně velký specifický povrch. Efektivita adsorpce je také ovlivněna výskytem jemně disperzních částic, které vykazují vysoký specifický povrch, a tím zvyšují množství center přístupných pro proces adsorpce. U tuhé fáze se povrchem rozumí jak vnější, geometrický povrch, tak i vnitřní povrch. Adsorbenty bývají proto buď látky porézní až mikroporézní nebo velmi jemně práškovité. Adsorbenty je možno rozdělit na přirozené (např. zeolity nebo saze) a umělé, z nichž nejznámější jsou aktivní uhlí, silikagel, oxid hlinitý nebo porézní sklo (Bartovská a Šišková 2005; Richter 2004b).

3.5.3 Iontová výměna

Iontová výměna je rovnovážný fyzikálně-chemický proces, který lze zařadit do kategorie sorpce. Při procesu iontové výměny dochází k nahradě iontu původně vázaného v ionexu (iontoměniči) za přítomný kontaminant, který se v roztoku rovněž vyskytuje ve formě iontu. Rozlišujeme dva druhy ionexů. Prvním je anex, měnič aniontů, který obsahuje kladný náboj na funkčních skupinách a protiont s opačným nábojem, nejčastěji OH^- nebo Cl^- . Druhým je kalex, měnič kationtů, který má záporný náboj na funkčních skupinách a protiont, nejčastěji H^+ nebo Na^+ . Typickými anorganickými ionexy jsou například zeolity (hlinitokřemičitany) nebo i různé typy jílových materiálů (např. kaolinit), které je možné využít při odstraňování rizikových kovů (např. Zn^{2+}) z roztoku (Li 2015). Ionexy lze však také využít např. ke změkčování vody (Vytřas a kol. 1996).

Iontová výměna je závislá na afinitě (schopnosti slučovat se) iontů k měniči a na jejich koncentraci. Aby mohla proběhnout výměna iontů, musí mít iont v roztoku snadný přístup k iontu na povrchu měniče a zároveň musí mít iont z roztoku větší afinitu (schopnost slučovat se) k vazebnému místu než vázaný iont. Mechanismus iontové výměny probíhá následujícím způsobem. Nejprve dojde k transportu iontu z roztoku k výmennému místu. Následně k bobtnání (nárůstu objemu) ionexu, tzn., měnič se bude chovat jako koncentrovaný elektrolyt. Nakonec se projeví afinita iontu k výmennému místu, tudíž dojde k rozdělení nových i původních iontů mezi obě fáze (roztok-ionex) (Coufal 2005; Černá 2012; Krátká 2014).

3.6 Chemická stabilizace

Půda má schopnost zabránit pohybu v ní obsažených látek, jako jsou ionty rizikových kovů. Tuto schopnost má díky sorpčním vlastnostem, které jsou určeny fyzikálně-chemickými vlastnostmi půdy. Jde o množství jílu a organické složky, pH, obsah vody, teplotu a vlastnosti konkrétního iontu kovu. Obecně probíhá sorpce kationtů lépe při vysokém pH a sorpce aniontů probíhá při nízkém pH (viz. Kapitola 3.2.) (Dube a kol. 2001; Richter 2004). Půdy vykazují několik možných mechanismů sorpce látek, jedná se o sorpci mechanickou, fyzikální, chemickou, fyzikálně-chemickou a biologickou. Mechanická sorpce půdy se uskutečňuje zadržováním hrubě disperzních částic a velkých agregátů koloidních částic v půdních pórech. Fyzikální sorpce půdy je důsledkem povrchových jevů na fázovém rozhraní a projevuje se zvýšením koncentrace molekul na povrchu pevné fáze a jejím poklesem v půdním roztoku. Chemická sorpce spočívá ve vytváření málo rozpustných nebo nerozpustných sloučenin, např. při zadržování živin v půdě. Fyzikálně-chemická sorpce půdy se uskutečňuje výměnou kationtů mezi sorpčním komplexem a půdním roztokem. Biologická sorpce půdy se projevuje

zadržováním látek (živin) přijímaných rostlinami a půdními mikroorganismy z půdního roztoku a přetvářením těchto látek do organické hmoty jejich vlastních těl (Richter 2004b; Zbíral 2008).

In-situ remediační metody na principu chemické stabilizace představují jedno z méně destruktivních alternativních řešení sanace půd kontaminovaných rizikovými kovy a polokovy. Hlavní riziko spojené s výskytem rizikových kovů v půdách spočívá v jejich možné vyluhovatelnosti do půdy, která se dá snížit úpravou fyzikálních a chemických vlastností. Pro úpravy tohoto typu se užívá termín stabilizace. Stabilizace je úprava zeminy, při které se pomocí zrnitého materiálu s použitím pojiva stabilizuje podklad na požadovanou pevnost a odolnost. Nejběžnějším chemickým stabilizátorem je vápník. Jedná se o účelovou chemickou reakci, při které dochází k přeměně na nerozpustný produkt, a tudíž ke snížení vyluhovatelnosti rizikových látek, nebo jejich zachycení na vhodný sorbent. Jedná se tedy o procesy, při kterých se přítomné kontaminanty přeměňují na méně rozpustné, a tudíž méně pohyblivé formy, přičemž jejich fyzikální podstata se měnit nemusí (Kafka a Vošický 1998). Metoda chemické stabilizace je založena na aplikaci činidel, které jsou účinnými sorbenty snižující mobilitu a následnou biologickou dostupnost rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Imobilizace kontaminantů může být dosaženo několika fyzikálně-chemickými procesy, jako např. adsorpce, komplexace (vázání kationtu do sloučeniny), precipitace (srážení) a koprecipitace (spolusrážení dvou nebo více látek). Vhodnými materiály pro chemickou stabilizaci jsou např. oxidy železa, mangani nebo hliníku (Tomášová 2015). Jak již bylo řečeno, metoda chemické stabilizace spočívá v aplikaci látek, které chemickou cestou snižují mobilitu, biodostupnost, případně toxicitu kontaminantů (Evanko a Dzombak 1997; Kafka a Vošický 1998).

3.7 Zinek

3.7.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti

Zinek je prvkem skupiny II. B periodické soustavy prvků. Jde o středně tvrdý křehký modrobílý kov, který je na lomu krystalický a lesklý. Na vzduchu dochází na jeho povrchu k oxidaci za vzniku stálého oxidu zinečnatého. Tento kov je kujný v teplotním rozmezí od 100 do 150 °C. Zinek dobře vede elektrický proud a má vysoký redukční potenciál. Je čtvrtým nejčastěji používaným kovem, elementární zinek se používá především na galvanizaci (pozinkování), kde slouží jako protikorozní ochrana. Je schopen bioakumulace a je nezbytným prvkem pro živé organismy (Tolcin 2013; Yong a kol. 1992).

3.7.2 Biologický význam zinku

Zinek je biogenní prvek, který je obsažen ve všech složkách životního prostředí. Všechny živé organismy ho během svého přirozeného vývoje využívají ze svého okolí k plnění svých specifických metabolických funkcí. Zinek patří k esenciálním prvkům, tzn., určitá nízká koncentrace tohoto prvku je nezbytná pro člověka, zvířata i rostliny. V organismech je součástí více než 200 enzymů. Hraje také důležitou roli v metabolismu bílkovin a nukleových kyselin (Yong a kol. 1992). Zinek je tedy základní prvek, který je nezbytný pro všechny živé organismy ve všech ekosystémech (Richter 2004c). Rizikový je jak jeho nedostatek, tak i nadbytek. Nadbytek Zn vede k akutním poruchám trávicí soustavy, poškození krve a slinivky. Naopak nedostatek Zn vede k růstovým a vývojovým poruchám (Kafka a Pucnčochářová 2002).

3.7.3 Sloučeniny

Zinek se v přírodě vyskytuje hlavně ve sloučeninách sfaleritu (ZnS) spolu s galenitem (PbS), zřídka ve formě zincitu (ZnO) nebo smithonitu ($ZnCO_3$) a v silikátech může substituovat železo a hořčík. Vzácně se v přírodě můžeme setkat s elementárním zinkem (Alloway 1995).

3.7.4 Výskyt

Zinek je v prostředí značně rozptýlen a v mnoha půdách dosáhl až fytotoxicke koncentrace, a to zejména v důsledku antropogenní kontaminace. Zdrojem kontaminace prostředí zinkem mohou být průmyslové emise, aplikace fosfátových hnojiv a pesticidů s obsahem zinku, spalovny, hutě nebo pozinkované výrobky. Dále pak aplikace kalů a agrochemikálií na půdu. Z důvodu aplikace těchto látek do půdního prostředí je tedy fytocenóza (rostlinné společenstvo) ve svém vývoji negativně ovlivněna vysokými koncentracemi zinečnatých iontů, které se kumulují zejména v kořenech rostlin. Hlavním rizikem je rostoucí rozpustnost zinku s klesajícím pH půdy, což vede ke zvýšení jeho fytotoxicity (Tomečková 2011; Arnika 2014). Fytotoxicita (tzn., nepříznivé účinky chemických látek na rostlinstvo) zinku je mnohem rozsáhlejší než je tomu u ostatních kovů (Cu, Ni, Co, Cd).

3.7.5 Využití

Zinek spolu s ostatními kovy tvoří průmyslově důležité slitiny. Hojně využívané jsou zejména slitiny s mědí (mosazi) a slitiny s měďí a címem (bronzy) (Kafka a Pucnčochářová 2002). Jako antikorozní materiál se používá k ochraně proti korozi galvanickým pokovováním, pozinkováním, vulkanizaci kaučuku a dále k výrobě barviv, pigmentů a kosmetiky. Ze sloučenin má největší využití oxid zinečnatý (ZnO), který se uplatňuje při výrobě nátěrů a

v gumárenství. Důležitý je též síran zinečnatý (bílá skalice; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), který se používá k výrobě Litoponu. Organické sloučeniny zinku se dále využívají v zemědělství (Wall 2001).

3.7.6 Zinek v půdě

Zinek je rozšířen ve všech abiotických složkách životního prostředí, tzn., v atmosféře, v půdě i ve vodě. V půdě bývá obsažen v různých formách. Jeho celkový obsah je značně rozdílný a závisí zejména na obsahu zinku v matečné hornině, půdních minerálech a charakteru půdotvorného procesu. Obecně obsahují více zinku horniny alkalické než kyselé, neboť v kyselém prostředí jsou sloučeniny zinku rozpustnější, tzn., vyluhovatelnost zinku je vyšší při nízkém pH. Sorpci zinku ovlivňují převážně dva mechanismy. V kyselém prostředí je to kationová výměnná kapacita a v alkalickém prostředí se jedná o chemickou sorpci závislou na přítomnosti organických ligandů či precipitaci ve formě nerozpustných sloučenin. Organické formy jsou schopny vázat zinek do stabilních forem, a proto se hromadí hlavně v humózním horizontu a v rašelině (Richter 2004c).

3.8 Albit

3.8.1 Vlastnosti

Název albit pochází z latinského slova *albus*, tzn., bílý (podle jeho nejčastější barvy). Jde o poměrně běžný nerost a horninotvorný materiál, avšak není mnoho lokalit, kde ho můžeme najít. Krystalizuje delší dobu než ostatní živce, tzn., tvoří se velké dobře krystalické exempláře, což ho činí populárním mezi sběrateli. Vyznačuje se velmi dobrou štěpností tvořící téměř pravoúhlé hranoly. Podle Mohsovy stupnice se jeho tvrdost pohybuje od 6 do 6,5. Tvrdost je fyzikální vlastnost látky, která je definována jako odpor proti vnikání cizího tělesa. Čím větší tvrdost látka vykazuje, tím pevnější jsou její vazby mezi částicemi. Dále je albit nerozpustný v kyselinách. Při hoření lze díky sodíku přítomnému ve struktuře albitu pozorovat zbarvení plamenu žlutou barvou. Albit je důležitou součástí alkalických magmatických hornin v pegmatitech. Patří mezi plagioklasy, trojklonné sodno-vápenaté živce, které tvoří řadu albit, oligoklas, andezin, labradorit, bytownit a anortit. Podle Dana's System of Mineralogy jsou tyto živce samostatné minerály, avšak podle International Mineralogical Association jde pouze o odrůdy albitu. Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) je jeden koncový člen, který obsahuje sodík a žádný vápník. Druhý koncový člen je anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), který obsahuje vápník a žádný sodík. Albit musí podle definice obsahovat nejméně 90% sodíku a ne více než 10% draslíku nebo vápníku, který by nahradil sodík v poloze kationtů v krystalové struktuře. Pokud se tak stane, již se nejedná o

minerál albit, ale o anortoklas. Podle obsahu albitu v horninách je možné horninu správně určit a zařadit do skupiny (Amethyst Galleries 2006; Friedman 1997a).

3.8.2 Využití

Albit se po smíchání s kaolinem a křemenem chová při ohřevu jako cement a váže všechny přítomné materiály dohromady. Proto je průmyslově využíván při výrobě keramiky a v malé míře i ve sklářském průmyslu. Někdy je využíván jako drahý kámen díky krystalům, které vytváří. Vzniká procesem, který se nazývá albitizace. Jde o proces, při němž v magmatické nebo metamorfované hornině vzniká albit, obvykle na úkor jiného živce. Tento proces často probíhá u podmořských vulkanit (Amethyst Galleries 2006; Friedman 1997; Petránek 2007).

3.9 Kaolinit

3.9.1 Vlastnosti a výskyt

Chemický vzorec kaolinitu je $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ a tento minerál patří mezi jílové minerály. Je hlavní složkou průmyslově využívané horniny kaolín (80%). Česká republika je na ložiska kaolitu jednou z nejbohatších zemí. Vyskytuje se především na Karlovarsku, Kadaňsku, Podbořansku, Znojemsku a Plzeňsku (Beck 2012). Barva kaolinitu je bílá nebo mírně nažloutlá, lesk je matně zemitý a štěpnost je dokonalá. Kaolinit se vyskytuje téměř ve všech geologických prostředích a jeho vznik je spjatý s nízkým pH (kolem hodnoty 4) a vysokou aktivitou hliníku. Vyskytuje se téměř ve všech geologických prostředích, zejména v půdách vzniklých chemickým zvětráváním v horkém a vlhkém prostředí (např. v oblastech tropických deštných lesů) (Drašnar 1999; Friedman 1997b).

3.9.2 Využití

Kaolinit je významnou surovinou k výrobě užitkových a dentálních porcelánů a keramik. Před použitím kaolinitu je v některých případech nutné provést jeho úpravu zahříváním. Tato úprava se nazývá dehydratace neboli kalcinace. Při tomto procesu vzniká metakaolin, který se používá jako příměs do betonů, kde zvyšuje jeho odolnost. Minerální kaolinit se využívá při výrobě papíru, kde zajišťuje jeho lesk (Beck 2012; Drašnar 1999).

3.10 Studium sorpčního mechanismu

Základní mechanismus sorpce kovů a polokovů na pevné materiály lze zjistit pomocí kombinace experimentů při různé hodnotě pH a iontové síly, kdy lze oddělit vliv precipitace a vliv fyzikální/chemické adsorpce. Vliv precipitace lze jednoduše zjistit pomocí programu

Visual MINTEQ. Naopak vliv fyzikální/chemické adsorpce lze určit na základě rozdílného průběhu sorpce v prostředích o různé iontové síle. Tento přístup umožní stanovit základní mechanismus sorpce, avšak pro detailní popis mechanismu je třeba data dále modelovat, např. pomocí povrchově komplexačních modelů (Hudcová a kol. 2017; Komárek a kol. 2015).

3.11 pH nulového náboje

Hodnota pH, při které je povrchový náboj pevného materiálu (sorbantu) v prostředí roven nule, je definována jako bod nulového náboje (neboli pH nulového náboje; pH_{pzc}). Při této hodnotě pH je náboj povrchových pozitivních center roven náboji center negativních tzn., náboj povrchu je neutrální. Znalost pH_{pzc} umožňuje určit, při které hodnotě pH bude povrch nabít negativně (pH > pH_{pzc}) a při které naopak kladně (pH < pH_{pzc}). Záporně nabity povrch umožňuje sorpci kationtů kovů. Naopak když je povrch kladně nabít, dochází k odpuzování kationtů, tudíž jejich nižšímu záchytu na povrchu pevného materiálu. Obecně se tedy jedná o adsorpci/desorpci H⁺ iontů na/z povrchu pevné látky (=SOH), což se řídí následujícími reakcemi:



Při dané koncentraci H⁺ iontů se součet pozitivního (SOH₂⁺) a negativního (SO⁻) náboje na povrchu bude rovnat, tzn., povrch pevné látky nebude mít převažující náboj (Fiol a Villaescusa 2009; Komárek a kol. 2014).

Konkrétně v případě Zn²⁺ by rovnice vypadala následovně:



3.12 Program Visual MINTEQ

Program Visual MINTEQ slouží ke stanovení speciace anorganických sloučenin ve vodních roztocích, tzn., umožňuje vytváření chemických rovnovážných modelů pro výpočet speciace, rozpustnosti, rovnováhy, sorpce a dalších vlastností kovů s možností volitelných vstupních hodnot. Program umožňuje vkládat různé podmínky, např. iontovou sílu, pH a koncentraci jednotlivých chemických komponent. Chemické komponenty jsou v programu Visual MINTEQ ve formě jednotlivých iontů (kationtů a aniontů), např. H⁺, Cl⁻, Ca²⁺, CO₃²⁻, PO₄³⁻ nebo SO₄²⁻. Avšak některé ionty se v databázi nenachází, např. HCO₃⁻ nebo H₂PO₄⁻, ty je nezbytné vyjádřit pomocí jednotlivých komponent:



Pomocí programu lze následně modifikovat vložené základní údaje. Lze specifikovat obsah anorganického uhlíku, vznikající pevnou fázi, adsorpční procesy, obsah CO₂ či průběh redoxních reakcí (Arga 2011).

3.12.1 Saturační index (SI)

Index nasycení (saturační index; SI) je udáván jako logaritmus podílu iontové aktivity látky a její rozpustnosti. Saturační index tedy označuje stupeň nasycení s ohledem na daný minerál. Je definován jako:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (6)$$

kde IAP je iontová aktivita látky (součin aktivit jednotlivých komponent) a K_{sp} je rovnovážná konstanta rozpustnosti látky.

Pokud se IAP = K_{sp} , je hodnota SI rovna 0 a nastane rovnováha mezi roztokem a minerálem. Když bude hodnota SI > 0, dojde k přesycení roztoku minerálem, tj. bude docházet k vysrážení minerálu (k precipitaci). Naopak, když bude SI < 0, nedojde k nasycení roztoku daným minerálem, tj. minerál se bude v daném roztoku rozpouštět (Merkel a kol. 2005; Šráček a Zeman 2004).

4 Experimentální část

4.1 Metodika

4.1.1 Použité materiály a chemikálie

Demineralizovaná voda i roztoky použité během experimentu byly připraveny čerstvě pro každý experiment. Roztoky Zn (10^{-4} M) byly připraveny rozpuštěním vypočteného množství $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} M NaNO_3 . Navážka byla vypočtena podle vzorce:

$$m = c \cdot V \cdot M \quad (7)$$

kde m je navážka rozpuštěné látky (g), c je koncentrace rozpuštěné látky (mol/l), M je molární hmotnost rozpuštěné látky (g/mol), a V je objem roztoku (l). Roztoky obsahující nižší koncentrace Zn (10^{-5} a 10^{-6} M) byly připraveny zředěním 10^{-4} M roztoku Zn pomocí roztoku obsahující příslušné koncentrace NaNO_3 , tj., podle vzorce:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (8)$$

kde V_1 a V_2 (l) jsou objemy směšovaných roztoků a c_1 a c_2 jsou koncentrace rozpuštěné látky (mol/l) v roztocích 1 a 2. Pro úpravu pH během adsorpčních experimentů byly využity roztoky HNO_3 a NaOH o koncentracích 1, 10^{-1} a 10^{-2} M.

Materiály albit a kaolinit byly pořízeny z LB MINERALS, s.r.o. Materiál albit byl firmou dodán na základě požadavku týkajícího se vhodného materiálu pro účely adsorpčních experimentů v Laboratořích environmentální geochemie (typ Ž55NaCa60C). Jedná se o sodnovápenatý živec, avšak výrobce neuvádí přesné složení ani vlastnosti výrobku. Dodaný materiál kaolinit je jílový materiál, jehož složení garantované prodejcem je uvedeno v tab. č. 1.

Tab. č. 1: Vlastnosti kaolinitu garantované prodejcem

Kaolinit		
Vlastnosti	Obsažené množství	
Vlhkost	(%)	max. 12,0
Průtoková viskozita	(s)	10,25
Zb. na síť 0,063 mm	(%)	max. 0,1
Pevnost	(MPa)	min. 1,5
Chemická analýza:		
Ztráta žiháním	(%)	10,0 – 12,0
SiO₂	(%)	49,0 – 52,0
Al₂O₃	(%)	33,0 – 35,0
Fe₂O₃	(%)	max. 0,9
TiO₂	(%)	max. 0,8
CaO	(%)	max. 0,2
MgO	(%)	max. 0,3
Na₂O	(%)	max. 0,2
K₂O	(%)	2,3 – 3,3

4.1.2 Adsorpční hrany

Adsorpční hrany slouží ke studiu vlivu pH na adsorpci kovů i jiných kontaminantů na pevné materiály. Když roste hodnota pH, negativně nabité plochy začnou převládat, adsorbuje se více kationtů a dochází k desorpci aniontů. Takové chování označujeme jako adsorpční hranu (Šráček a Zeman 2004). Experiment byl zaměřen na sorpci Zn při různých hodnotách pH (3-10) na vybrané půdní komponenty kaolinit a albit. Experiment byl proveden během tří dnů při atmosférických podmínkách a při různých koncentracích Zn (10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} M) a pozadového elektrolytu NaNO₃ (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} M). První den byl navážen pevný materiál (albit nebo kaolinit). Následně byl navážen ZnNO₃·6 H₂O (pro zisk požadované koncentrace Zn²⁺ 10^{-4} M) a tento pevný podíl byl rozpuštěn v připraveném pozadovém elektrolytu NaNO₃ potřebné koncentrace (v případě nižších koncentrací Zn²⁺ bylo provedeno ředění). Navážený materiál (2 g/l) byl přidán do 500 ml roztoku obsahující požadovanou koncentraci Zn²⁺ v připraveném elektrolytu. Následně byla směs 24 hodin míchána na orbitální třepačce (GLF 3005) při teplotě 25°C. Druhý den bylo nejdříve z každé směsi odebráno 10 ml vzorku bez úpravy pH (tzn., při počáteční hodnotě pH). Následně byly směsi titrovány pomocí roztoků NaOH a HNO₃ (o

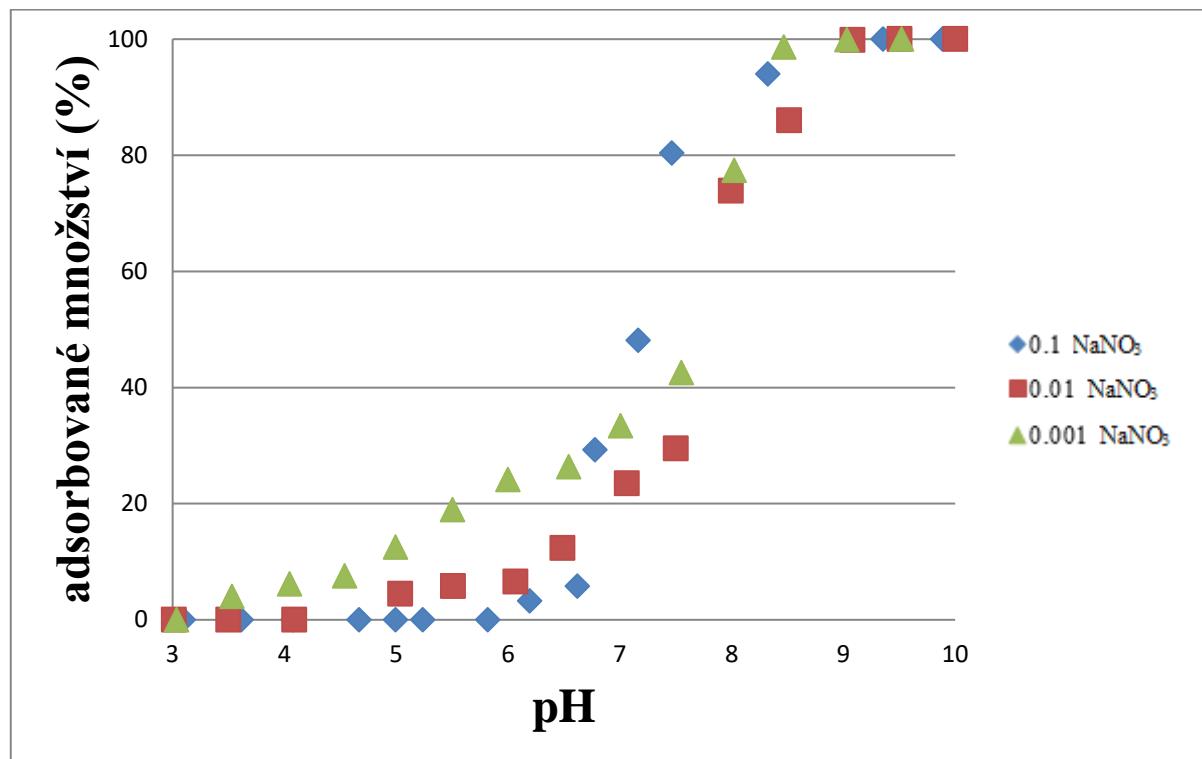
konzentrací 1, 10^{-1} , 10^{-2} M) k dosažení požadovaných hodnot pH. Odběr vzorků (10 ml) probíhal postupně od hodnoty pH 10 až po hodnotu pH 3, vždy po hodnotě 0.5 pH. Hodnoty pH byly během experimentu měřeny za pomocí pH metrů (pH7310, WTW, Germany) vybavených pH sondami (SenTix 41, WTW, Germany), které byly kalibrovány pomocí třech pufrů (pH 4.01, 7.00 a 10.00), aby bylo dosaženo požadované přesnosti měření. Odebrané vzorky všech měřených hodnot pH byly následně umístěny do programovatelného rotátoru (Multi RS-60), kde probíhalo míchání následujících 24 hodin pro ustanovení rovnováhy. Poslední den bylo změřeno ustálené pH odebraných vzorků. Následně byly zkumavky se vzorky postupně umístěny do centrifugy (UNIVERSAL 320 centrifuge, 10 minut, 4500 rpm), kde proběhlo usazení pevné fáze. Po vyjmutí byl každý roztok přefiltrován (přes 0,45 µm celulózovu membránu) a zbaven pevné fáze kvůli následným analýzám. Tyto vzorky byly následně odeslány k analýze pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent Technologies 700 Series), kde byly změřeny hodnoty prvků obsažené ve vzorcích. Množství adsorbovaného Zn bylo vypočítáno jako rozdíl koncentrací původního roztoku a roztoku po adsorpci. Nezbytnou součástí laboratorní práce je i správné umytí laboratorního nádobí kvůli omezení znečištění vzorků při dalších analýzách. Všechny použité plastové i skleněné nádoby byly vyčištěny a následně opláchnuty v demineralizované vodě a umístěny do kyselé lázně (6% HNO₃). Následně byly sušeny při teplotě 45°C v sušárně s řízenou teplotou.

4.2 Výsledky

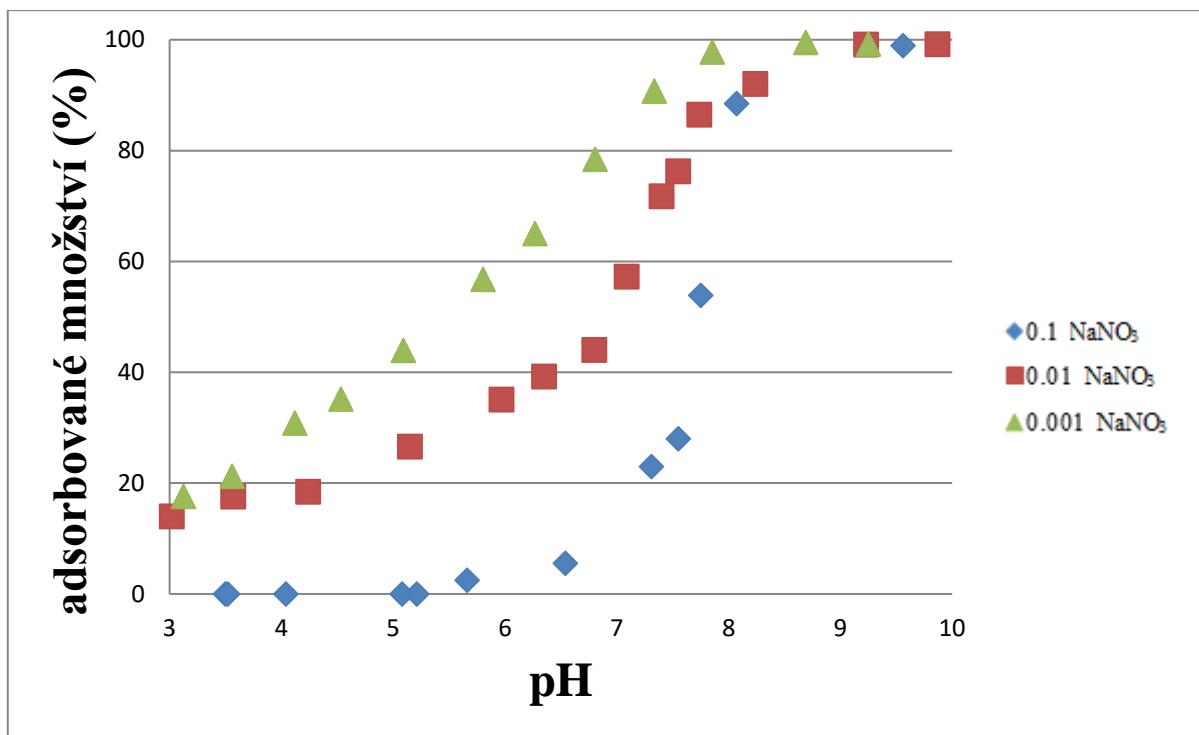
4.2.1 Kaolinit

Na obr. č. 1-3 je zobrazeno procentuální adsorbované množství Zn na kaolinit při různých koncentracích Zn, koncentracích pozadového elektrolytu a hodnotách pH. V případě nejsilnějšího elektrolytu (10^{-1} M NaNO₃) začala probíhat sorpce Zn (v porovnání s průběhem sorpce při koncentraci 10^{-3} M) až při vyšších hodnotách pH, tzn., sorpce začala při všech počátečních koncentracích Zn až při hodnotách pH 6-6,5. Následně sorbované množství rostlo až do hodnoty pH 8,5, odkud již byla sorpce téměř 100%. Při koncentraci 10^{-2} M elektrolytu NaNO₃ probíhala sorpce podobně jako u 10^{-1} M elektrolytu. Z obr. č. 1 a 3 je patrné, že se začal Zn sorbovat při hodnotách pH 4-6. Naopak v případě počáteční koncentrace Zn 10^{-5} M (obr. č. 2) byla sorpce pozorována již od hodnoty pH 3. Od hodnoty pH 8,5 byla v tomto elektrolytu pozorována 100% sorpce. Při koncentraci 10^{-3} M elektrolytu NaNO₃ začala sorpce Zn probíhat od hodnot pH 3 (s výjimkou nejvyšší koncentrace Zn) a kolem hodnot pH 8,5 byla pozorována 100% sorpce. Na základě obr. č. 1 a 3 probíhala sorpce při této síle elektrolytu zvolna až do pH

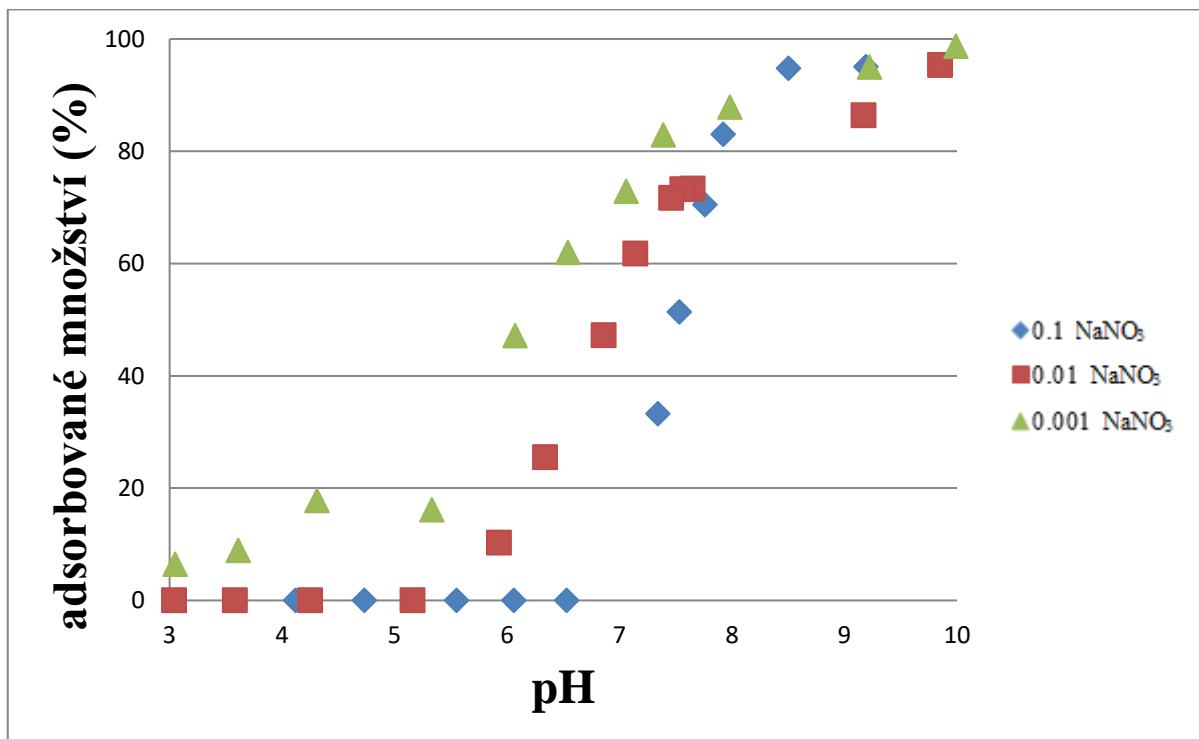
6, asi 30%, odtud pak hodnoty rostly až k pH 8,5. Na rozdíl od obr č. 2, kde hodnoty rostly od pH 3 diagonálně vzhůru až pH 8. Na základě získaných výsledků je patrné, že sorpce Zn na kaolinit je závislá na síle přítomného elektrolytu, tzn., sorpce klesá s rostoucí sílou elektrolytu. Tyto rozdíly jsou více patrné s klesající počáteční koncentrací Zn.



Obr. č. 1: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-4} M) na kaolinit.



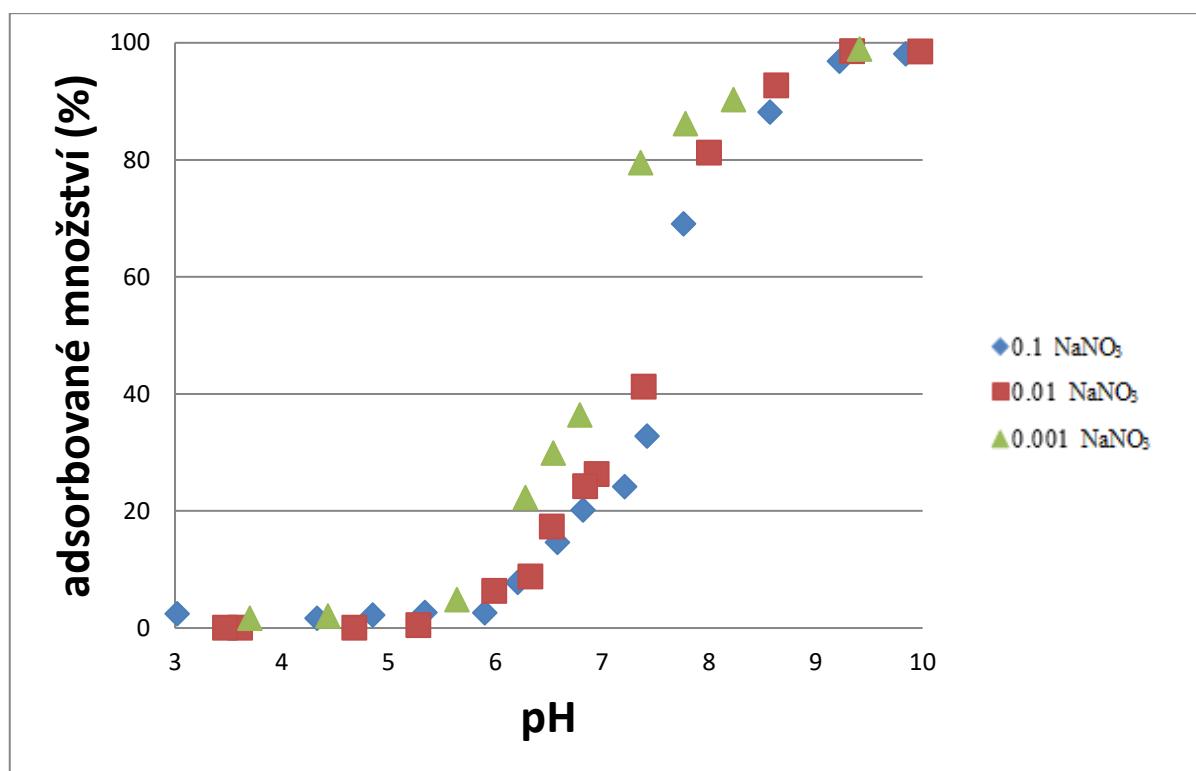
Obr. č. 2: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na kaolinit.



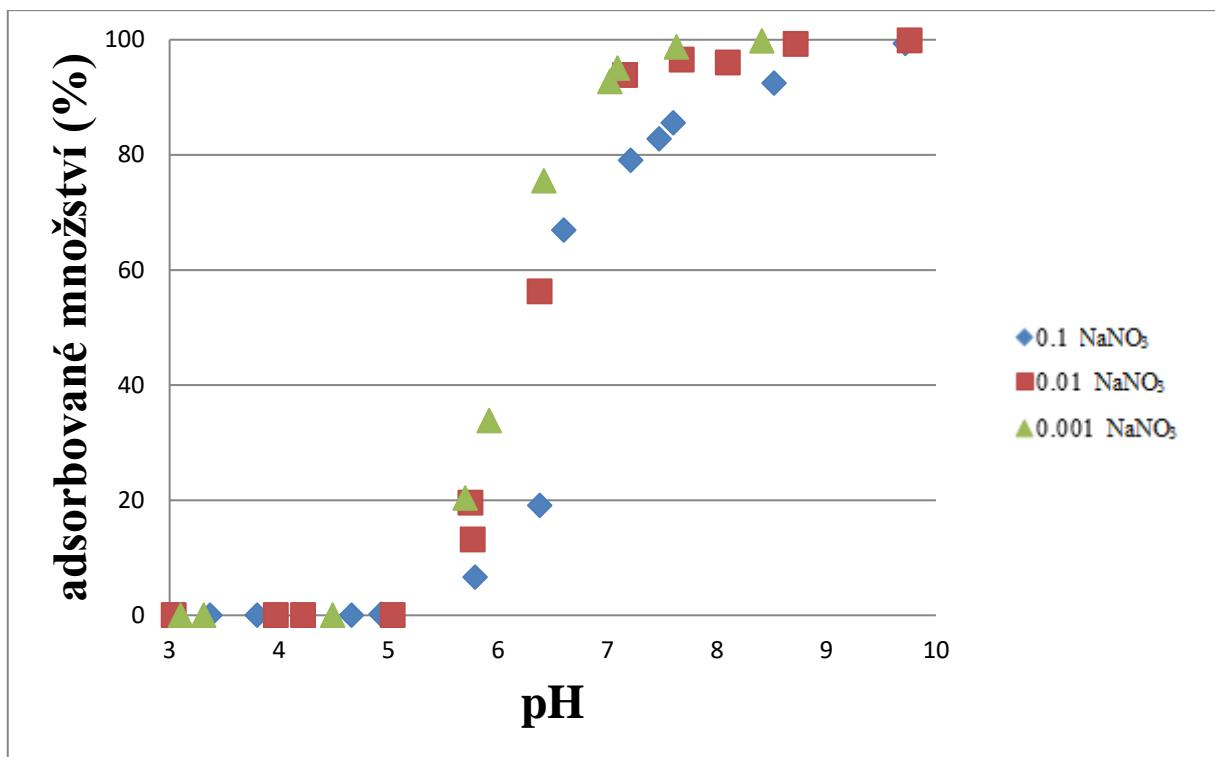
Obr. č. 3: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na kaolinit.

4.2.2 Albit

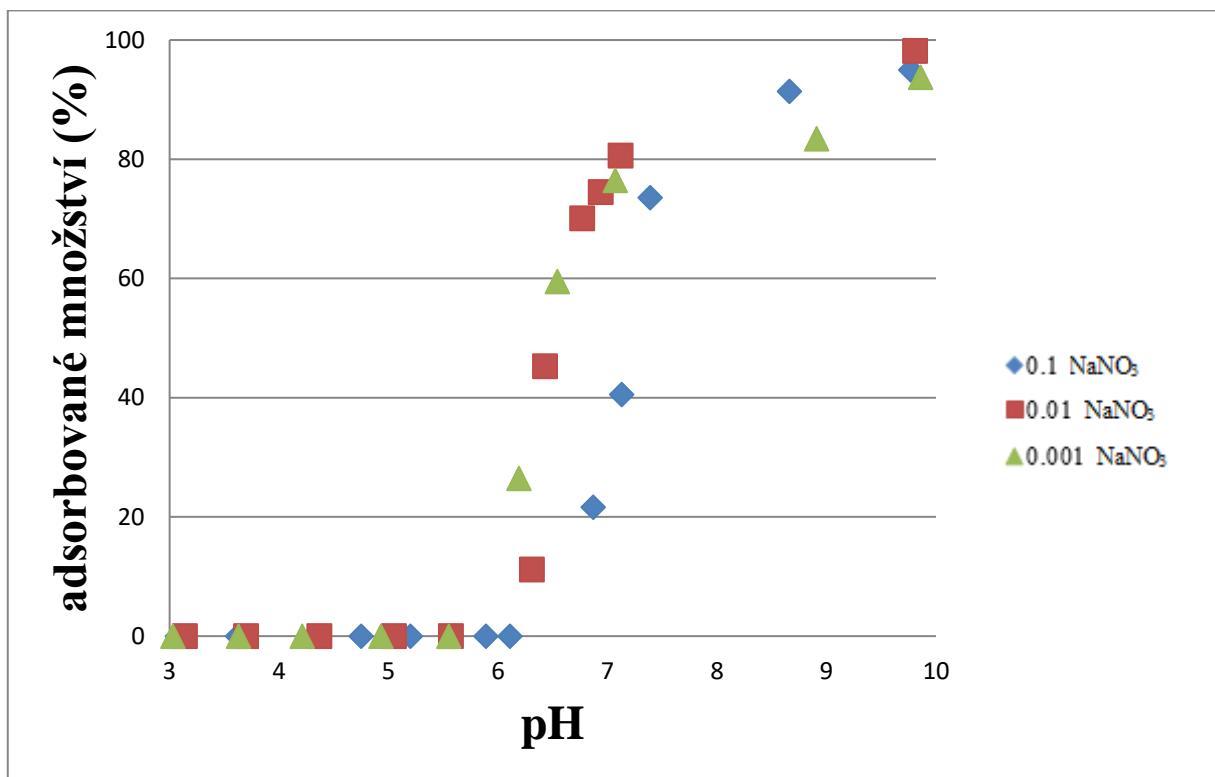
Na obr. č. 4-6 je zobrazeno procentuální adsorbované množství Zn na albit při různých koncentracích Zn, pozadového elektrolytu a hodnotách pH. Při koncentraci elektrolytu 10^{-1} M NaNO₃ začalo docházet k sorpci Zn až při hodnotách pH 5,5 odkud hodnoty stoupaly až k pH 9, při kterém již byla sorpce 100%. Obdobný průběh je pozorován na obr. č. 4, tzn., při koncentraci elektrolytu 10^{-2} M NaNO₃ i při koncentraci elektrolytu 10^{-3} M NaNO₃. Lze však pozorovat rozdílný tvar jednotlivých křivek pro různé síly elektrolytu. Na rozdíl od nejsilnějšího elektrolytu (10^{-1} M NaNO₃) můžeme na obr. č. 5 a 6 pozorovat od pH 6 téměř kolmý nárůst sorpce ve slabších elektrolytech (10^{-2} M a 10^{-3} M NaNO₃). Sorpce Zn tedy začala při hodnotě pH 5,5–6 a na této hodnotě pH se udržela až do 60% sorpce. Při hodnotách od pH 8,5 byla pozorována 100% sorpce.



Obr. č. 4: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-4} M) na albit.



Obr. č. 5: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na albit.



Obr. č. 6: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na albit.

4.2.3 Visual MINTEQ 3.1

Pro zjištění speciace Zn za podmínek experimentu (síla elektrolytu a hodnota pH) bylo provedeno modelování možné precipitace pevné fáze pomocí programu Visual MINTEQ 3.1. Získané výsledky jsou shrnutý v tab. č. 2-4. Do téhoto tabulek byly vybrány pouze celé hodnoty pH, kde se již objevily kladné hodnoty SI pro jednotlivé minerály, tedy hodnoty, při kterých došlo k přesycení roztoku minerálem a jeho pravděpodobnému vysrážení (viz. Kapitola 3.12.1). Při koncentracích Zn 10^{-4} M a 10^{-5} M docházelo k vysrážení různých minerálů od pH 8 až 10 (tab. č. 2 a 3). Naopak při nejslabší koncentraci Zn (10^{-6} M) došlo k vysrážení pouze minerálu hydrozincitu, a to při hodnotě pH 9 (tab. č. 4). Tento minerál se objevil při všech uvedených hodnotách pH i koncentracích Zn. Se slabší koncentrací elektrolytu NaNO₃ rostlo množství minerálů, jimiž byl roztok přesycený. Nejčastěji se v roztocích vysrážely minerály hydrozincit, smithsonit, zincit a uhličitan zinečnatý (ZnCO₃).

Tab. č. 2: Saturační indexy nasycených materiálů při koncentraci Zn 10^{-4} M

Zn 10^{-4} M							
pH	0.1 M elektrolyt		0.01 M elektrolyt		0.001 M elektrolyt		
	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI	
8	Hydrozincit	5,514	Hydrozincit	6,709	Hydrozincit	7,193	
	Smithsonit	0,802	Smithsonit	1,04	Smithsonit	1,137	
	Zincit	0,241	Zincit	0,479	Zincit	0,576	
	ZnCO ₃ (s)	0,702	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,175	Zn(OH) ₂ (beta)	0,052	
	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)		ZnCO ₃ (s)	0,94	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,272	
			ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	0,4	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,072	
					ZnCO ₃ (s)	1,037	
					ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	0,497	
9	Hydrozincit	10,375	Hydrozincit	10,549	Hydrozincit	10,61	
	Smithsonit	1,774	Smithsonit	1,808	Smithsonit	1,821	
	Zincit	1,214	Zincit	1,247	Zincit	1,26	
	Zn(OH) ₂ (beta)	0,688	Zn(OH) ₂ (am)	0,003	Zn(OH) ₂ (am)	0,016	
	Zn(OH) ₂ (delta)	0,598	Zn(OH) ₂ (beta)	0,723	Zn(OH) ₂ (beta)	0,736	
	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,908	Zn(OH) ₂ (delta)	0,633	Zn(OH) ₂ (delta)	0,646	
	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,708	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,943	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,956	
	ZnCO ₃ (s)	1,674	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,743	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,756	
	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)		ZnCO ₃ (s)	1,708	ZnCO ₃ (s)	1,721	
			ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	1,168	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	1,181	
10	Hydrozincit	5,056	Hydrozincit	6,188	Hydrozincit	6,698	
	Smithsonit	0,711	Smithsonit	0,936	Smithsonit	1,038	
	Zincit	0,15	Zincit	0,375	Zincit	0,477	
	ZnCO ₃ (s)	0,611	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,071	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,173	
	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)		ZnCO ₃ (s)	0,836	ZnCO ₃ (s)	0,938	
			ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	0,296	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	0,398	

Tab. č. 3: Saturační indexy nasycených materiálů při koncentraci Zn 10^{-5} M

Zn 10^{-5} M						
pH	0.1 M elektrolyt		0.01 M elektrolyt		0.001 elektrolyt	
	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
8	Hydrozincit	0,514	Hydrozincit	1,709	Hydrozincit	2,193
			Smithsonit	0,04	Smithsonit	0,137
					ZnCO ₃ (s)	0,037
9	Hydrozincit	5,375	Hydrozincit	5,549	Hydrozincit	5,61
	Smithsonit	0,774	Smithsonit	0,808	Smithsonit	0,821
	Zincit	0,214	Zincit	0,247	Zincit	0,26
	ZnCO ₃ (s)	0,674	ZnCO ₃ (s)	0,708	ZnCO ₃ (s)	0,721
	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	0,133	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	0,168	ZnCO ₃ ·1H ₂ O(s)	0,181
10	Hydrozincit	0,056	Hydrozincit	1,188	Hydrozincit	1,698
					Smithsonit	0,038

Tab. č. 4. Saturační indexy nasycených materiálů při koncentraci Zn 10^{-6} M

Zn 10^{-6} M						
pH	0.1 M elektrolyt		0.01 M elektrolyt		0.001 elektrolyt	
	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
9	Hydrozincit	0,375	Hydrozincit	0,549	Hydrozincit	0,61

4.3 Diskuse

Z výsledků je patrné, že sorpce albitu i kaolinitu probíhala při stejných koncentracích Zn a pozadového elektrolytu NaNO₃ podobně. U obou materiálů začala sorpce probíhat od pH 5,5 – 6 a stoprocentní sorpce byla pozorována od pH 8,5. Maximální sorpci Zn na kaolinit a její závislosti na adsorpční kapacitě, době kontaktu, dávkování adsorbentu a pH pozorovali ve svém výzkumu také Kounou a kol. (2015) a Meroufel (2013). U albitu byl tvar křivek grafů (obr. č. 4-6) téměř stejný, naopak u kaolinitu (obr. č. 1-3) můžeme pozorovat výkyvy hodnot, zejména u obr. č. 2. To mohlo být způsobeno z důvodu rozdílného chování materiálů při různých hodnotách pH nebo koncentraci Zn a pozadového elektrolytu.

Pro oddělení vlivu adsorpce a precipitace bylo provedeno modelování možného vzniku nové pevné fáze, jelikož při vyšší hodnotě pH může docházet ke srážení kovů ve formě

hydroxidů či uhličitanů (Bolan a kol. 2014). Z výsledků modelování možné precipitace pevné fáze lze pozorovat u nasycených materiálů růst SI v souvislosti se slabší koncentrací elektrolytu, rostoucí hodnotou pH (avšak s dále se zvyšující hodnotou pH je pozorován opětovný pokles) a rostoucí koncentrací Zn. Můžeme tedy říct, že obecně čím slabší je koncentrace elektrolytu, tím dojde k většímu nasycení roztoku materiélem a lze předpokládat, že dojde i k jeho vysrážení. Je rovněž patrné, že rostoucí hodnota pH má vliv na pravděpodobnou tvorbu či naopak rozpouštění Zn-minerálů, což bylo rovněž pozorováno ve výzkumu Ejtemaei a kol. (2013). Nicméně odhad saturačních indexů neznamená, že k vysrážení daných minerálů bude skutečně docházet, jelikož se jedná pouze o pravděpodobnost vzniku dané pevné fáze (Kozubek 2003).

Se sorpcí kovů úzce souvisí náboj na povrchu pevného materiálu při dané hodnotě pH. Jak již bylo zmíněno v Kapitole 3.11, pokud je pH povrchu pevného materiálu větší než pH nulového náboje (pH_{pzc}), je povrch materiálu záporně nabité ionty OH^- a dochází k sorpci kationtů. Pokud je tomu obráceně, je povrch nabité kladně ionty H^+ a dochází k sorci aniontů. Výsledky měření pH_{pzc} albitu i kaolinitu se v různých výzkumech podobá i liší, a to hlavně z důvodu různé přípravy či typu jednotlivých materiálů, popř. využitím přírodních materiálů. V různých studiích se rovněž lišily podmínky při provádění experimentů. Ty se odlišovaly použitím různých pozadových elektrolytů a titračních roztoků. Například Mukhopadhyay (2001) naměřil hodnotu pH_{pzc} na hodnotě 3,93, a to v roztoku NH_4Cl (10^{-3} , 10^{-2} a 10^{-1} M) titrovaném roztoky HCl a NH_4OH v rozmezí hodnot pH 2 – 9,5. Naopak ve studii Churchill (2004), kde bylo měření provedeno v roztoku $NaCl$ (10^{-2} M) titrovaném roztoky HCl a $NaOH$ (1 M) v rozmezí hodnot pH 2 – 3,2, byla pozorována hodnota pH_{pzc} 2,6. Výsledky pH_{pzc} u minerálu kaolinit jsou zmíněny i v práci Veselská a kol. (2016), kde dosahovala hodnota pH_{pzc} 3,56, a to v roztoku KNO_3 (10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} M) titrovaném roztoky $NaOH$ a HNO_3 (10^{-1} , 10^{-2} a 10^{-3} M) v rozmezí hodnot pH 3 – 10. Naproti tomu Appel (2003) provedl experiment v roztoku $NaCl$ (10^{-1} , 10^{-2} a 10^{-3} M), který byl následně titrován roztoky HCl a $NaOH$ (1 M) v rozmezí hodnot pH 2 – 9. Výsledné pH_{pzc} se pohybovalo v rozmezí 3,8 – 4,1. Stejný pozadový elektrolyt, tedy $NaCl$, o koncentracích 10^{-1} a 10^{-3} M titrovaný roztoky KOH (10 M) a HNO_3 (6,61 M) při rozpětí hodnot pH 2 – 12 byl použit v práci Au a Leong (2015) s výsledným pH_{pzc} v rozpětí 3 – 4. Vyšší hodnoty pH_{pzc} (4,6) byly pozorovány ve výzkumu Sposito (1989). Na základě těchto výsledků lze předpokládat, že pH_{pzc} kaolinitu se pohybuje mezi 2 - 4,6, tudíž jeho povrch bude záporně nabité při pH vyšším, než jsou tyto hodnoty, což podporuje sorci Zn^{2+} . Z hlediska albitu existuje jen omezené množství studií ohledně měření pH_{pzc} a tyto

hodnoty se pohybují kolem hodnoty 2, tudíž povrch albitu bude záporně nabit při ještě nižších hodnotách pH prostředí (Sposito 1989).

Pomocí sorpčních hran lze dále odlišit jednotlivé mechanismy adsorpce. Průběh sorpce je ovlivňován nejen hodnotou pH, ale také iontovou silou. Sorpce je víc závislá na hodnotě pH při vyšší iontové síle (posun hrany k vyšším hodnotám pH), jelikož dochází ke kompetici mezi kationty elektrolytu (Na^+) a kationtem kovu (Zn^{2+}) (Strawn a Sparks 1999; Schlegel a kol. 2001). Pokud je patrný posun hran při různé iontové síle, jedná se o pravděpodobný vliv fyzikální adsorpce. Naopak pokud není patrný posun hran, dochází pravděpodobně k ovlivnění celkového mechanismu chemickou adsorpcí (Zhang a kol. 2007). Fyzikální sorpce souvisí s povrchovými jevy (vnějšími sférami) fázového rozhraní, kde jsou slabší elektrostatické vazby. Naopak chemická sorpce souvisí s vnitřními jevy, kdy dochází k tvorbě silnějších kovalentních vazeb. Roberts a kol. (2002) a Sleinost a kol. (2002) uvádí, že komplexy vnější sféry Zn se nejčastěji objevují v kyselém pH prostředí. Obecně jsou komplexy vnitřní sféry Zn převážně spojené s neutrálním až zásaditým pH prostředí (Bakirdere 2013). Nachtegaal and Sparks (2004) zjistili, že Zn tvoří vnitřní komplexy při pH 7 a vnější komplexy při pH 5. Z hlediska studia sorpčních hran na albit nebyly doposud provedeny odpovídající studie. Patrný vliv iontové síly při sorpci Zn na kaolinit (hlavně u nižších koncentrací Zn) znamená, že je sorpce výrazněji ovlivněna fyzikální adsorpcí. Naopak u albitu není tolik patrný vliv síly elektrolytu, tudíž lze předpokládat, že hlavním mechanismem bude chemická adsorpce. V případě vyšších hodnot pH (kladné hodnoty SI pro jednotlivé minerály) je proces sorpce ovlivněn hlavně precipitací hydroxidů a uhličitanů Zn.

5 Závěr

Z teoretické části práce plyne, že v důsledku globální kontaminace životního prostředí rizikovými kovy (např. Zn) vzrůstá také jejich množství v ekosystému půd. Půdy se mohou do jisté míry kontaminace zbavit samy bez vnějších zásahů, avšak pokud se jedná o kontaminaci kovy, které jsou perzistentní, je nezbytné využít remediacní technologie. Ty se jeví jako vhodné řešení problému kontaminace půd. Bohužel jsou stávající technologie většinou časově nebo finančně náročné, a tak je bud' využívána kombinace více technologií najednou k dosažení maximálního efektu, nebo je snaha o vyvinutí nových a efektivnějších metod. Z hlediska sorpce kovů v půdním prostředí hrají důležitou roli i minerály, které se v půdě přirozeně vyskytují (např. kaolinit, albit). Z výsledků sorpčního experimentu provedeného v rámci bakalářské práce je patrné, že je sorpce Zn na kaolinit a albit významně závislá na hodnotě pH prostředí. Na základě série experimentů bylo možné odlišit vliv precipitace a fyzikální/chemické adsorpce, což umožňuje zhodnotit efektivitu záchytu příslušného kovu (Zn) pomocí pevného materiálu. Pro detailní popis mechanismu sorpce by však bylo nutné provést modelování adsorpčních hran a detailní analýzy pevné fáze, což bude součástí dalšího výzkumu. Studium sorpce kovů na půdní komponenty je důležité z hlediska pochopení jejich mobility v reálném půdním prostředí.

6 Seznam použitých zdrojů a literatury

ACAR Y. B. a A. ALSHAWABKEH, 1993: Principle of electrokinetic remediation. Journal of Environmental Science and Technology 27(13), 2638–2647 s.

ALLOWAY B. J., 1995: Heavy Metal in Soils. Springer Science & Business MediaLondon, 368 s.

AMETHYST GALLERIES, 2006: THE MINERAL ALBITE. Mineral Gallery. online: <http://www.galleries.com/albite>, cit. 20. 3. 2017.

APPEL C., L. Q. MA, R.D. RHUE a E. KENNELLEY, 2003: Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. Geoderma 113.1, 77-93 s.

ARGA, 2011: Visual MINTEQ – a brief tutorial. online: http://hem.bredband.net/b108693/Visual%20MINTEQ_tutorial.pdf

ATSUMI H., a M. ISEKI, 2000: Hydrogen absorption process into graphite and carbon materials. Journal of nuclear materials 283, 1053-1056 s.

AU P-I.a Y-K. LEONG, 2015: Surface Chemistry and Rheology of Slurries of Kaolinite and Montmorillonite from Different Sources. KONA Powder and Particle Journal 33, 17-32 s.

BAKIRDERE S., 2013: Speciation Studies in Soil, Sediment and Environmental Samples. CRC Press, 612 s.

BARTOVSKÁ L. a M. ŠIŠKOVÁ, 2005: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, projekt č. 602. Online: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/sorpce.html, 245 s. cit. 20. 3. 2017.

BECK M. 2012: Mikrovlnná kalcinace kaolinu. Zlín. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 41 s.

BERDNÍČEK J., 2014: Vliv půdních vlastností na mobilitu vybraných rizikových prvků v půdě a některé metody jejich dekontaminace. "nepublikováno". České Budějovice. Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 74 s.

BOLAN N., A. KUNHIKRISHNAN, R. THANGARAJAN, J. KUMPIENE, J. PARK, T. MAKINO, M. B. KIRKHAM a K. SCHECKEL, 2014: Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—to mobilize or to immobilize?."Journal of Hazardous Materials 266, 141-166 s.

CENIA, 2013: Kontaminace půdy. Vítejte na Zemi. Multimediální ročenka životního prostředí. ESF, online: <http://www.vitejtenazemi.cz/>, cit. 20. 3. 2017.

COUFAL P., 2005: Ion Exchange chromatography, IEC, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova. Online: <https://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/iec.pdf>, cit. 20. 3. 2017.

ČERNÁ M., 2012: Iontová chromatografie. Pokroky v separačních metodách [online prezentace]. Univerzita Karlova, Praha. Online: <https://www.natur.cuni.cz/chemie/analchem/cabala/ke-stazeni/pokroky-v-modernich-separacnich-metodach/iontova-chromatografie/>, cit. 20. 3. 2017.

ČERNÍK M., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie. Vydavatelství VŠCHT Praha, 356 s.

DRAŠNAR J., 1999: Kaolinit. MINERAL.CZ . online: <http://www.mineral.cz/>, cit. 20. 3. 2017.

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

EVANKO C. R. a D. A. DZOMBAK, 1997: Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Ground-water remediation technologies analysis center, s.61

FELIGAN F. a WANG Q., 2011: Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management 92.3, 407-418 s.

FIOL N. a I. VILLAESCRUSA, 2009: Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. Environmental Chemistry Letters 7.1, 79-84 s.

FRIEDMAN H., 1997a: THE MINERAL ALBITE. Minerals.net: The Mineral and Gemstone Kingdom. online: <http://www.minerals.net/mineral/albite.aspx>, cit. 20. 3. 2017.

FRIEDMAN H., 1997b: THE MINERAL KAOLINITE. Minerals.net: The Mineral and Gemstone Kingdom. online: <http://www.minerals.net/mineral/kaolinite.aspx>, cit. 20. 3. 2017.

FU F. a Q. WANG, 2011: Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management 92.3, 407-418 s.

HAVEL M. a kol., 2014: Zinek. Arnika, Praha. online: <http://www.arnika.org/>, cit. 20. 3. 2017.

HODSON M. E., 2010: The Need for Sustainable Soil Remediation. Elements, 6, 363–368 s.

HORÁKOVÁ D., 2006: Bioremediace. Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta. Brno, 83 s.

HUDCOVÁ B., V. VESELSKÁ, J. FILIP, S. ČÍHALOVÁ a M. KOMÁREK, 2017: Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid-state analysis. Chemosphere 168, 539-548 s.

CHURCHILL H., H. TENG a R. M. HAZEN, 2004: Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption: Implications for the origin of life. American Mineralogist 89.7, 1048-1055 s.

INNEMANOVÁ P., 2005: POLOPROVOZNÍ OVĚŘOVÁNÍ DVOU PRINCIPIÁLNĚ ODLIŠNÝCH SANAČNÍCH POSTUPŮ. "nepublikováno". Praha. Disertační práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, 112 s.

JOHN D. A. a J. S. LEVENTHAL, 1995: Bioavailability of metals. Online: <http://www.unalmed.edu.co/~rrodriguez/MODELOS/depositos-ambiente/BioavailabilityOfMetal.pdf>, 10-17 s.

KAFKA Z. a J. VOŠICKÝ, 1998: CHEMICKÁ STABILIZACE NEBEZPEČNÝCH SLOŽEK V PRŮMYSLOVÝCH ODPADECH. Chem. Listy 92, 789-793 s.

KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96, 611-617 s.

KOMÁREK M. a kol., 2014: Practical Environmental Geochemistry. Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmetal Sciences, Praha, 4-48 s.

KOMÁREK M., C. M. KORETSKY, K. J. STEPHEN, D. S. ALESSI a V. CHRÁSTNÝ, 2015: Competitive Adsorption of Cd(II), Cr(VI), and Pb(II) onto Nanomaghemite: A Spectroscopic and Modeling Approach. Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences. Praha, 12851-12859 s.

KOUNOU G. N. a kol., 2015: Adsorption of Zinc(II) ions from aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite. *Der Pharma Chemica* 7(3), 51-58 s.

KOZUBEK P., 2003: GEOCHEMICKÉ MODELOVÁNÍ PROCESŮ PROBÍHAJÍCÍCH NA PROPUSTNÝCH REAKTIVNÍCH STĚNÁCH PRO SANACI ROZPUŠTĚNÝCH CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ. AQUATEST a.s., Praha. Online: <http://www.slom.diamo.cz/hpvt/2001/sekce/sanace/17/S17.htm>, cit. 20. 3. 2017.

KRÁTKÁ P., 2014: Půdní organická hmota, její složky a důvody, proč je nutno tyto složky rozlišovat. "nepublikováno" Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta. České Budějovice, 36 s.

KUBAL M., J. BURKHARD a M. BŘEZINA, 2002: Dekontaminační technologie. VŠCHT, fakulta technologie ochrany prostředí. Praha. Online: <http://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/9-priroz/>, cit. 20. 3. 2017.

LI X., H. LI a G. YANG, 2015: Promoting the Adsorption of Metal Ions on Kaolinite by Defect Sites: A Molecular Dynamics Study. *Scientific reports* 5, 14377 s.

LIANG X., Y. ZANG, Y. XU, X. TAN, W. HOU a L. WANG, 2013: Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 433, 122-131 s.

LUND T. J. a kol., 2008: Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite. *Geochemical transactions* 9.1, 1-16 s.

MAKOVNÍKOVÁ J., 2000: Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín. Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, Bratislava, 125 s.

MAKOVNÍKOVÁ J., G. BARANČÍKOVÁ, P. DLAPA a K. DERCOVÁ, 2006: ANORGANICKÉ KONTAMINANTY V PÓDNOM EKOSYSTÉME. *Chemické Listy* 100, 424-432 s.

MARTIN T. A. a M. V. RUBY, 2004: Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil." *Remediation Journal* 14.3, 35-53 s.

MATĚJŮ V., 2006: Kompendium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor spol. sro. Chrudim, 280 s.

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

MEROUFEL A., 2013: Removal of Zn (II) from Aqueous Solution onto Kaolin by Batch Design. Journal of Water Resource and Protection 5.07, 669-680 s.

MUKHOPADHYAY B. a J. V.WALTER, 2001: Acid-base chemistry of albite surfaces in aqueous solutions at standard temperature and pressure. Chemical Geology 174.4, 415-443 s.

NACHTEGAAL M. a D. L. SPARKS, 2004: Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral and water interface. Journal of Colloid and Interface Science 276.1, 13-23 s.

OCHRANA PŮDY, 2014: Kontaminace. Sdružení pro ochranu půdy, z.s. online: <http://www.ochrana-pudy.cz/hrozby-pro-pudu/kontaminace/kontaminace/2014/09/06/>, cit. 20. 3. 2017.

OTRADOVCOVÁ M., 2010: Fytoremediace: Strukturální charakteristiky rostlin pod vlivem těžkých kovů. "nepublikováno". Praha. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 47 s.

PETRÁNEK J., 2007: Albitizace. On-line Geologická encyklopédie. Česká geologická služba, online: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?albitizace>, cit. 20. 3. 2017.

RICHTER R., 2004a: TĚŽKÉ KOVY V PŮDĚ. Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU, Brno, online: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/index.htm, cit. 20. 3. 2017.

RICHTER R., 2004b: SORPČNÍ SCHOPNOST PŮDY. Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU, Brno, poslední aktualizace 28. 1. 2004. Online: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/index.htm, cit. 20. 3. 2017.

RICHTER R., 2004c: ZINEK V PŮDĚ. Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU, Brno, poslední aktualizace 28. 1. 2004. Online: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/index.htm, cit. 20. 3. 2017.

ROBERTS D. R., A. C. SCHEINOST a D. L. SPARKS, 2002: Zinc speciation in a smelter contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques. Environmental Science & Technology. 36, 1742-1750 s.

SEN T. K. a C. KHOO, 2013: Adsorption characteristics of Zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution by natural bentonite and kaolin clay minerals. Computational Water, Energy, and Environmental Engineering 2.03, 1-6 s.

SCHLEGEL M. L., A. MANCEAU, L. CHARLET a J. L. HAZEMAN, 2001: Adsorption Mechanisms of Zn on Hectorite as a Function of Time, pH, and Ionic Strength. American Journal of Science 301, 798–830 s.

SLAVÍK R. a M. JULINOVÁ, 2011: Remediační technologie. Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Online: <http://ucebnice.remediace.cz/default.asp?oid=05000000000&fid=164>, cit. 20. 3. 2017.

SMITH K. S., 1999: Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies and Research Topics 6, 161-182 s.

SOUDEK P., Š. PETROVÁ, D. BENEŠOVÁ, J. KOTYZA a T. VANĚK, 2008: FYTOREMEDIACE A MOŽNOSTI ZVĚTŠENÍ JEJICH ÚČINNOSTI. Chemické Listy 102, 346-352 s.

SPARKS D. L., 2003: Sorption phenomena on soils. Environmental Soil Chemistry, Academic Press, Burlington, 133–186 s.

SPOSITO G., 1998: On points of zero charge. Environmental science & technology 32.19, 2815-2819 s.

SRAWN, D.G. a D.L. SPARKS, 1999: The use of XAFS to distinguish between Inner- and outersphere lead adsorption complexes on montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science 216.2, 257– 269 s.

SZÁKOVÁ J. a P. TLUSTOŠ, 2014: Vybrané metody remediacie pôd kontaminovaných rizikovými prvky (prezentace). Česká zemědělská univerzita, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Praha.

SRÁČEK O. a J. ZEMAN, 2004: Introduction to environmental hydrogeochemistry. Masarykova Universita, Přírodovědecká fakulta. Brno.

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

To immobilize? Elsevier. Journal of Hazardous Materials 266, 141-166 s.

TOLCIN A., 2013: Zinc. In: U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries. online: <http://minerals.usgs.gov/>, cit. 20. 3. 2017.

TOMÁŠOVÁ Z., 2015: Efektivita chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí amorfního oxidu manganu. Praha. Diplomová práce. Univerzita Karlova. Přírodovědecká fakulta, 58 s.

TOMEČKOVÁ Z., 2011: Biodostupnost a mobilita toxicích kovů v půdách a sedimentech. "nepublikováno". Brno. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 30 s.

Vyhláška č. 13/1994 Sb., Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. V platném znění.

VYTRÁS K. a kol., 1996: Laboratorní cvičení z analytické chemie, část II: Instrumentální analýza (skripta). Pardubice.

WALL A., 2001: Zinc and its Uses. AZoNetwork Site. Online:: <http://www.azom.com/>, cit. 20. 3. 2017.

YONG R. N., A. O. MOHAMED a B. P. WARKENTIN, 1992: Principles of contaminant transport in soils. Elsevier Science Publishers. New York, 327 s.

ZBÍRAL J., 2008: Bulletin. Ročník XII, číslo 3/2008, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno, 55 s.

ZHANG S. Q. a W. G. HOU, 2007: Sorption Removal of Pb(II) from Solution by Uncalcined and Calcined MgAl-Layered Double Hydroxides. Chinese Journal of Chemistry. 25, 1455-1460 s.

7 Seznam obrázků a tabulek

Obr. č. 1: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-4} M) na kaolinit.	25
Obr. č. 2: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na kaolinit.	26
Obr. č. 3: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na kaolinit.	26
Obr. č. 4: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-4} M) na albit.	27
Obr. č. 5: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-5} M) na albit.	28
Obr. č. 6: Adsorpční hrany popisující sorpci Zn (počáteční koncentrace 10^{-6} M) na albit.	28
Tab. č. 1: Vlastnosti kaolinitu garantované prodejcem.....	23
Tab. č. 2: Saturační indexy nasycených materiálů při koncentraci Zn 10^{-4} M.....	30
Tab. č. 3: Saturační indexy nasycených materiálů při koncentraci Zn 10^{-5} M.....	31
Tab. č. 4. Saturační indexy nasycených materiálů při koncentraci Zn 10^{-6} M.....	31