

# Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd



## Chemická stabilizace thalia v kontaminovaných půdách

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Gabriela Panušková

Vedoucí práce: RNDr. Aleš Vaněk Ph.D

2012

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Chemická stabilizace thalia v kontaminovaných půdách vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v přiložené bibliografii.

V Praze dne:

## **Poděkování**

Touto cestou bych chtěla poděkovat RNDr. Aleši Vaňkovi za odborné vedení diplomové práce a pomoc při jejím zpracování.

## Souhrn

Thalium (Tl) je vysoce toxický stopový kov. Díky rozšiřující se průmyslové výrobě vstup Tl do přírodního prostředí dlouhodobě narůstá. Jeho přirozené obsahy v geochemických systémech jsou zpravidla nízké ( $< 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Biologická dostupnost Tl pro rostliny je limitovaná, nicméně specifické druhy rostlin jako např. z čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*) jsou prokázány hyperakumulátory tohoto kontaminantu. Cílem práce byla snaha ověřit možnost chemické stabilizace Tl v kontaminovaných půdách při využití minerálních aditiv, illitu ( $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) a krystalického Mn (III, IV) oxidu birnessitu ( $\text{K}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), které mají tendenci Tl akumulovat. Jednotlivé fáze byly aplikovány do synteticky kontaminovaných půd (regozem, rendzina) vykazujících kontrastní chemismus. Efektivita imobilizace Tl byla posuzována na základě výsledků jeho akumulace hořčicí bílou (*Sinapis alba* L.) a frakcionace v půdním systému. Získaná data jasně demonstrují, že aplikace birnessitu může efektivně transformovat Tl z labilní (lehce mobilizovatelné) frakce do redukované formy. Tím dochází ke snížení biologické dostupnosti Tl pro rostliny a jeho následné akumulaci v tkáních. Oxid Mn aplikovaný do půd významně omezil příjem Tl rostlinami, obsah Tl se ve sledovaných tkáních snížil až o 50 % oproti půdám, které ošetřeny nebyly. Efekt illitu na imobilizaci a příjem Tl byl méně výrazný a u rendziny bohaté na karbonáty nebyl prokázán vůbec. Toto zjištění poukazuje na výraznou úlohu půdní mineralogie, kationtové výměnné kapacity a povahy aplikovaného aditiva v celkovém procesu retence Tl. Použití birnessitu jako stabilizačního činidla se zdá být efektivní a environmentálně přijatelné řešení pro půdní systémy kontaminované Tl.

Klíčová slova: thalium, illit, birnessit, hořčice bílá, absorpce.

## **Summary**

Thallium is a trace element of high toxicity. As the industry expands rapidly, its impact on the eco-system has been increasing in the long term. The geochemical systems mostly contain just a small amount of Tl. Although the bioavailability of Tl for the plants is rather limited, some specific varieties of plants obviously function as hyper accumulators of this contaminant. The aim of this work is to verify the possibility of chemical stabilization of Tl in contaminated soils by using mineral additives, illite and birnessite, which tend to accumulate Tl. Particular phases were applied into synthetically contaminated soils (arenosol, leptosol) of contrasting chemism. The effectiveness of immobilization of Tl was then explored on the basis of the results of its accumulation by mustard and fractionation in the soil system. The results clearly show, that the application of birnessite can effectively transform Tl from the labile fraction to the reduced form. It causes the decrease of bioavailability of Tl for plants and consequently its accumulation in tissues. Oxide Mn, when applied into soils, reduced the absorption of Tl by plants distinctly as the amount of Tl in the explored tissues showed 50 % decrease in comparison with the soils which this substance was not applied to. The effect of illite on the immobilization and absorption of Tl was less distinct and in case of leptosol rich in carbonates was not evident at all. This conclusion shows the considerable part soil mineralogy, cation exchange capacity and the character of applied additive play in the general process of the retention of thallium. Using birnessite as a stabilization agent seems to be the effective and environmentally acceptable solution for soil systems having been contaminated by thallium.

**Keywords:** thallium, illite, birnessite, mustard, absorption.

## Obsah

1. Úvod.....	1
2. Vědecká hypotéza a cíl práce.....	2
3. Literární rešerše.....	3
3.1. Obecné informace o Tl.....	3
3.2. Výskyt Tl v zemské kůře a půdě.....	3
3.3. Využití Tl.....	4
3.4. Přírodní a antropogenní zdroje Tl v životním prostředí.....	5
3.5. Toxicita Tl.....	5
3.6. Geochemická charakteristika Tl v půdním systému.....	6
3.6.1. Chemická vazba Tl.....	6
3.6.2. (Ko)precipitace Tl.....	7
3.6.3. Sorpce Tl.....	7
3.6.4. Mobilita Tl.....	8
3.7. Biologická dostupnost Tl pro rostliny.....	8
3.8. Stresové účinky Tl na rostliny.....	9
3.9. Fytoextrakce Tl.....	9
3.10. Chemická stabilizace rizikových prvků.....	10
3.10.1. Arsen.....	12
3.10.2. Chrom.....	14
3.10.3. Kadmium.....	16
3.10.4. Měď.....	16
3.10.5. Olovo.....	17
3.10.6. Zinek.....	18
4. Materiál a metodika.....	20
4.1. Půda.....	20
4.2. Fyzikálně-chemické charakteristiky studovaných půd.....	20

4.3. Příprava a zpracování experimentu.....	22
4.4. Chemická frakcionace Tl v rhizosféře.....	23
4.5. Analýza a kontrola kvality.....	24
4.6. Statistické zpracování.....	24
5. Výsledky.....	25
5.1. Výnos biomasy hořčice bílé.....	25
5.2. Vstup Tl do rostlinných tkán.....	27
5.3. Thalium v rhizosféře.....	29
6. Diskuze.....	31
7. Závěr.....	34
8. Seznam použité literatury.....	35
9. Samostatné přílohy.....	45
Tabulka 4: Množství biomasy hořčice, regozem.....	45
Tabulka 5: Množství biomasy hořčice, rendzina.....	45
Tabulka 6: Množství Tl ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) v jednotlivých částech hořčice, regozem.....	45
Tabulka 7: Množství Tl ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) v jednotlivých částech hořčice, rendzina.....	45
Tabulka 8: Frakcionace Tl v rhizosféře ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), regozem.....	46
Tabulka 9: Frakcionace Tl v rhizosféře ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), rendzina.....	46
Publikované výsledky v Journal of Hazardous Materials	

### **Seznam obrázků**

Graf 1: Výnos biomasy hořčice (g), regozem.....	25
Graf 2: Výnos biomasy hořčice (g), rendzina.....	26
Graf 3: Množství Tl ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) v biomase, regozem.....	27
Graf 4: Množství Tl ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) v biomase, rendzina.....	28
Graf 5: Frakcionace Tl v rhizosféře hořčice, regozem.....	29
Graf 6: Frakcionace Tl v rhizosféře hořčice, rendzina.....	30

## 1. Úvod

Thalium je vysoce toxický prvek, který se v posledních desetiletích díky zvyšující se průmyslové výrobě dostává do přírodního prostředí. Přírozená (přírodní) kontaminace Tl je zpravidla velice nízká. Přírodní formy Tl jsou pro rostliny málo dostupné a nepředstavují tak environmentální problém. Antropogenní znečištění Tl je způsobené především těžbou a metalurgickým zpracováním sulfidických rud (pyritu, sfaleritu, galenitu, apod.), spalováním fosilních paliv (hnědé a černé uhlí) a odpady při tepelném zpracování vápence. Formy antropogenního Tl jsou pro rostliny výrazně dostupnější. Z půdy je Tl absorbováno kořeny a translokováno do zelených částí rostlin, kde se může ukládat až v několikanásobné koncentraci oproti půdě. Rostliny z čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*) mají vysoký bioakumulační potenciál pro Tl (Vaněk et al., 2010) a lze je označit za hyperakumulátory. Takto absorbované Tl může následně vstupovat do potravního řetězce. Cílem experimentální části práce bylo ověření možnosti stabilizace Tl v kontaminované půdě při využití minerálních aditiv, illitu ( $(K,H_3O)Al_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$ ) a krystalického Mn (III-IV) oxidu birnessitu ( $K_4Mn_{14}O_{27}\cdot 9H_2O$ ). Vedle biologického příjmu Tl v půdách upravených jednotlivými činidly, byl sledován výnos nadzemní biomasy a geochemická transformace kontaminantu v rhizosférní půdě. V přírodním prostředí se vyskytuje řada rizikových prvků, které potenciálně ohrožují lidské zdraví. Jsou to především As, Cr, Cd, Cu, Pb a Zn. U těchto prvků byla snaha v rámci rešeršní části práce popsat další typy a mechanismy chemické stabilizace v půdách.



## 2. Vědecká hypotéza a cíl práce

Předpokládá se, že ošetření půdy illitem  $((K,H_3O)Al_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2)$  a krystalickým Mn (III-IV) oxidem birnessitem  $(K_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O)$  redukuje množství dostupného Tl pro rostliny u kontaminovaných půd. Tím by se měl zvýšit výnos rostlinné biomasy a snížit množství akumulovaného Tl v rostlinách.

Cílem experimentální části je pak ověření možnosti stabilizace Tl v kontaminované půdě při využití illitu  $((K,H_3O)Al_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2)$  a birnessitu  $(K_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O)$ .

### 3. Literární rešerše

#### 3.1. Obecné informace o Tl

Thalium (Tl) se spolu s B, Al, Ga a In nachází ve III. A skupině periodické soustavy prvků (Konětopský et Gošová, 1997). Jeho hustota je  $11,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Nriagu, 1998), teplota tání Tl je přibližně  $304 \text{ }^\circ\text{C}$ , teplota varu se nachází v rozmezí  $1457 - 1473 \text{ }^\circ\text{C}$  (Konětopský et Gošová, 1997). Relativní atomová hmotnost Tl je 204,4 a jeho protonové číslo je 81 (Kemper et Bertram, 1991). Jedná se o šedobílý, lehký a kujný kov (Adriano, 2001). Thalium je volatilní prvek a může tak např. v průmyslových procesech snadno vstupovat do ovzduší (Nriagu, 1998). Thalium se vyskytuje v oxidačních stavech I a III. Jednomocné Tl je však v přírodním prostředí výrazně hojnější. Thalium má podobné chemické vlastnosti jako K a Rb, které vychází ze stejného mocenství a velice podobných iontových poloměrů těchto prvků ( $\text{Tl}^+$  0,147 nm,  $\text{K}^+$  0,133 nm a  $\text{Rb}^+$  0,147 nm) (Adriano, 2001).

#### 3.2. Výskyt Tl v zemské kůře a půdě

Thalium se v přírodním prostředí vyskytuje ve formě dvou stabilních izotopů  $^{203}\text{Tl}$  a  $^{205}\text{Tl}$ , jejich relativní zastoupení je 29,5 % a 70,5 % (Nriagu, 1998). Průměrná koncentrace Tl v zemské kůře je  $0,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Sahl et al., 1978). Obsah Tl v půdě závisí hlavně na jeho koncentraci v geologickém substrátu a intenzitě zvětrávání matečné horniny. Při zvětrávacích procesech litogenní Tl (pokud je přítomno) vstupuje do půdy, kde se akumuluje převážně ve spodních minerálních horizontech. Díky svému chalkofilnímu charakteru může Tl vstupovat do struktury sulfidů, jako je galenit ( $\text{PbS}$ ), pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) a sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), ze kterých se také průmyslově získává (Nriagu, 1998).

Horniny bohaté K jsou dalším důležitým zdrojem Tl v půdách. Jedná se převážně o granity a syenity (magmatické horniny), kde může Tl tvořit příměs K-živců, slíd, případně plagioklasů. Díky podobnému iontovému poloměru  $\text{Tl}^+$  a  $\text{K}^+$  zde dochází k jejich izomorfní substituci (Nriagu, 1998). Zvýšené obsahy Tl byly rovněž zaznamenány v jemnozrnných sedimentech, kde byla prokázána zvýšená afinita k illitu ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) a organické hmotě (Sahl et al., 1978). Obecně je obsah Tl vyšší v kyselých horninách oproti horninám bazickým (Nriagu, 1998).

Minerály Tl jsou velice vzácné. Mezi přírodní fáze lze zařadit např. lorandit ( $\text{TlAsS}_2$ ), vrbait ( $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$ ), hutchinsonit ( $[\text{Pb},\text{Tl}]_2[\text{Cu},\text{Ag}]\text{As}_5\text{S}_{10}$ ), crooksit ( $[\text{Cu},\text{Tl},\text{Ag}]_2\text{Se}$ ) a

avicennit ( $Tl_2O_3$ ) (Nriagu, 1998). V České republice byl prokázán výskyt minerálu sabatieritu ( $Cu_4TlSe_3$ ). V Číně byl popsán minerál chrisit ( $TlHgAsS_3$ ) (Xiao et al., 2004).

Tabulka 1: Minerální asociace Tl v zemské kůře a jeho průměrné obsahy (Nriagu, 1998).

<b>Minerály, horniny, půdy</b>	<b>Tl (<math>mg \cdot kg^{-1}</math>)</b>	<b>Reference</b>
<b>Galenit (PbS)</b>	1,4 – 20	Zitko, 1975
<b>Sfalerit (ZnS)</b>	8 – 45	Zitko, 1975
<b>Pyrit (<math>FeS_2</math>)</b>	5 – 23	Zitko, 1975
<b>Alkalické Ca horniny</b>	1,9 – 2,5	Shaw, 1952; Smith et Carson 1977
<b>Granitické horniny</b>	0,7 – 1,3	Shaw, 1952; Smith et Carson 1977
<b>Sedimentované horniny</b>	2,5	Shaw, 1952; Smith et Carson 1977
<b>Mořské sedimenty</b>	0,2 – 5,7	Shaw, 1952; Smith et Carson 1977
<b>Mn konkrce</b>	1,9 – 199,8	Shaw, 1952; Smith et Carson 1977
<b>Uhlí</b>	0,05 – 10	Bowen, 1966
<b>Vápenec</b>	0,5	Smith et Carson 1977
<b>Půdy se zvýšeným obsahem křemičitanů s karbonáty</b>	2,7	Smith et Carson 1977

### 3.3. Využití Tl

Využití Tl je limitováno jeho vysokou toxicitou (Nriagu, 1998). Thalium bylo zařazeno do skupiny prioritních polutantů navrženou US EPA (Environmental Protection Agency) (Yang et al., 2005). Díky své vysoké toxicitě byly soli Tl v minulosti používány jako prostředek na hubení škůdců, především hmyzu a hlodavců. Nyní je využití Tl pro tyto účely zakázáno. V současnosti Tl nachází největší uplatnění v oblasti průmyslu. Používá se spolu s As, Se a S jako příměs do speciálních skel, která mají vysoký index lomu světla (Nriagu, 1998). Dále se Tl využívá jako složka optických kabelů (IPCS, 1996). Jedním ze zásadních odvětví, které Tl využívá, je strojní průmysl. Jedná se zejména o ložiskové slitiny odolávající vysokému tření a o slitiny, které jsou odolné vůči působení kyselin (Nriagu, 1998). Svoje

využití Tl našlo i při výrobě pigmentů, napodobenin šperků a přidává se také do impregnačních prostředků na kůži a dřevo (IPCS, 1996). V chemickém průmyslu se sloučeniny Tl používají jako katalyzátory chemických reakcí, zejména při výrobě organických látek (Nriagu, 1998).

### **3.4. Přírodní a antropogenní zdroje Tl v životním prostředí**

Velkoobjemové spalování uhlí je považováno za hlavní (globální) zdroj Tl v životním prostředí (Sager, 1994). Thalium má zvýšenou volatilitu a snadno tak při vysokoteplotních průmyslových procesech vstupuje do atmosféry. Elektrostatické a tkaninové odlučovače jsou obecně v těchto procesech pro Tl neefektivní (Nriagu, 1998). Dalším významným zdrojem znečištění je metalurgie rud, především rud Fe, Zn, Pb a Cu (Sager, 1994), kde je volatilní Tl (pokud je přítomno) mobilizováno, vstupuje do ovzduší a následnou depozicí kontaminuje lokální ekosystém (Nriagu, 1998). Stejně tak mohou být potenciálním zdrojem Tl i imise z cementáren (Kaplan et al., 1990). Zdrojem Tl může být i výroba kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ) při vedlejším zpracování sulfidických rud (Yang et al., 2005). Samostatnou kapitolou ve znečišťování životního prostředí jsou skládky důlních odpadů a historické doly. Zde se při nedostatečném zabezpečení potenciálně mobilizuje Tl a vstupuje do povrchových a podzemních vod. Zvýšené koncentrace Tl byly ve vybraných případech sledovány i v okolí skládek hlusiny z těžby a úpravy Zn/Pb rud (Nriagu, 1998).

### **3.5. Toxicita Tl**

Thalium je vysoce toxický prvek i ve velmi nízkých koncentracích. Toxický je jak ryzí Tl, tak i jeho sloučeniny (převážně soli) (Adriano, 2001). Jeho vysoká toxicita je dána silným inhibičním enzymatickým efektem u hlavních tkání. Thalium negativně ovlivňuje centrální i periferní nervový systém, srdce, kůži, vlasy, nehty, ledviny, játra a dále oslabuje celkovou svalovou činnost (Kemper et Bertram, 1991). Byly prokázány jeho mutagenní vlastnosti, poškozují DNA (Forth et Rummel, 1975) a při výzkumu toxicity Tl u zvířat se projevíly také jeho teratogenní vlastnosti (Manzo et Sabbioni, 1987). Maximální nezávadný příjem Tl pro zdravého dospělého člověka byl programem IPCS – International Programme of Chemical Safety (Mezinárodní program chemické bezpečnosti) stanoven na  $5 \mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}$  perorálně. Letální dávka Tl se pohybuje v rozmezí  $4 - 60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  živé váhy (IPCS, 1996). Maximální povolený obsah Tl v krmných směsích pro hospodářská zvířata je v Evropě stanoven na  $0,46 - 2,26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (sušina) (LaCoste et al., 2001).

Thalium se do těla může dostávat při přijímání potravy přes sliznici (Forth et Rummel, 1975), inhalací volatilních par, nebo kontaktem s kůží (Kemper et Bertram, 1991). Po vstupu Tl do lidského organismu dochází k poměrně rychlému přenosu z krve do tkání, kde se kov absorbuje a stabilizuje (Tsalev et Zaprianov, 1983). Xiao et al. (2004) studovali populaci lidí v Číně žijící v průmyslově znečištěné oblasti. Zjistili, že konzumace zeleniny se zvýšeným obsahem Tl má za následek jeho zvýšené množství v moči. Prokázali tak schopnost Tl akumulovat se v lidském organismu. Thalium v iontové formě má tendenci „kopírovat“ metabolismus K, tudíž se může akumulovat intracelulárně (Kemper et Bertram, 1991). Místa jeho převládající akumulace v tkáních lidského těla jsou vlasy (hlavně vlasové kořínky), nehty, mozek, tváře a varlata (Manzo et Sabbioni, 1987).

Tento kov se také dobře váže s SH skupinou, což potenciálně vyvolává poruchy lidského metabolismu (Manzo et Sabbioni, 1987). Otrava Tl se projevuje nejprve zvracením a zácpou. Toxický účinek na nervovou soustavu přichází v podobě poruch vidění, hysterického chování, nespavosti a dezorientovanosti (Manzo et Sabbioni, 1987). Permanentní otrava vyvolává degenerativní poškození nervové soustavy (Kemper et Bertram, 1991).

### **3.6. Geochemická charakteristika Tl v půdním systému**

#### **3.6.1. Chemická vazba Tl**

Primárním oxidačním stavem v přírodě je Tl(I), minoritně pak Tl(III) (Adriano, 2001). Sloučeniny Tl(I) jsou dobře rozpustné ve vodě (Adriano, 2001) a jejich chemické vlastnosti jsou velmi podobné sloučeninám alkalických kovů, především K (Nriagu, 1998). Thalium je prvek s vysokou afinitou k oxidům (Mn, Fe). Dále tvoří hydroxidy, které jsou silnými zásadami, soli Tl mají podobné vlastnosti jako soli alkalických kovů. Známa je i afinita Tl k sulfidům (Zn, Fe, Pb a Cu). Tyto sulfidy, stejně jako thalné karbonáty, jsou snadno rozpustné v kyselinách a špatně rozpustné v alkalických roztocích (Nriagu, 1998). Thalium dále tvoří stabilní polysulfidy (Durrant et Durrant, 1970).

Thalium v oxidačním stupni Tl(I) může tvořit komplexy s karbonáty, fosfáty a fulvokyselinami (Nriagu, 1998). V oxidačním stavu Tl(III) se komplexy vyskytují ve třech známých formách. Jsou to  $RTlX_2$ ,  $R_2TlX$  a  $R_3Tl$ , kde R je organická skupina (Smith et Carson, 1977; O'Shea et Mancy, 1978). Obecně jsou stabilnější komplexy Tl(III), ze kterých je  $R_2TlX$  nejstabilnější. Jednomocné Tl má podobný iontový poloměr jako K, Rb nebo Cs, což umožňuje jejich vzájemnou záměnu ve strukturách některých minerálů (Nriagu, 1998).

### 3.6.2. (Ko)precipitace Tl

V půdách by mohlo docházet ke srážení minerálů Tl pouze v případě, pokud by byla jeho koncentrace v půdním roztoku dostatečně vysoká (Nriagu, 1998). Obsah Tl v půdě je však zpravidla relativně nízký, a tak tento kov nemůže sám o sobě precipitovat. Navíc jsou Tl(I) sloučeniny ve vodném prostředí vysoce rozpustné, hodnoty rozpustnosti ( $K_{sp}$ ) se pohybují v rozmezí  $40 - 800 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  a tento fakt také brání precipitaci Tl (Zitko, 1975; Sager 1994).

V imobilizaci se tedy uplatňuje převážně mechanismus koprecipitace (spolusrážení) s dalšími sekundárními minerály (Nriagu, 1998). Monovalentní formu Tl dokáží efektivně vázat (hydr)oxidy Mn (O'Shea et Mancy, 1976). Účinnost oxidů Fe v celkovém procesu retence Tl je zpravidla minimální (Jacobson et al., 2005). U oxidovaných forem Tl(III) bylo zaznamenáno jejich srážení také s oxyhydroxidy Al a Mg (Shaw, 1952). Dutrizac (1977) popsal srážení Tl na amonném, sodném a draselném jarositu. Thalium je schopno potenciálně substituovat alkalický iont (zejména  $\text{K}^+$ ) v jeho struktuře. Dutrizac (1977) prokázal, že téměř 80% rozpuštěného Tl se vysráželo při formování struktury amonného jarositu (Dutrizac, 1977).

### 3.6.3. Sorpce Tl

Hlavním mechanismem imobilizace Tl v půdě jsou elektrostatická adsorpce a iontová výměna. Přítomnost jílových minerálů, organické hmoty a oxidů (hlavně oxidů Mn) dělá z půdy efektivní sorbent Tl (Karlsson, 2006). Hodnota pH půdy rovněž ovlivňuje sorpci Tl. Ionty  $\text{Tl}^+$  se vážou na sorpční pozice především při vyšších hodnotách pH, s jeho poklesem klesá i schopnost vazby Tl (Karlsson, 2006). Nejvíce Tl se sorbuje v alkalických půdách. Při adsorpci na  $\text{MnO}_2$  se mohou kationty Tl(I) oxidovat na Tl(III) a díky tomu jsou tyto fáze velice efektivními sorbenty antropogenního Tl (Bidoglio et al., 1993). U birnessitu ( $\text{K}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) byla zaznamenána extrémní afinita k Tl (Vaněk et al., 2011). Nárůst adsorpce Tl při rostoucím pH byl rovněž zaznamenán u oxidů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ , které však nemají schopnost měnit mocenství Tl kationtů na svém povrchu (Bidoglio et al., 1993). Díky podobnému iontovému poloměru a stejné valenci iontů Tl a K, může docházet ke specifické sorpci Tl na povrchu a uvnitř minerálních struktur, tj. na úrovni výměnných pozic „strukturního“ K. Tento proces byl zaznamenán u jílových minerálů, např. illitu (Jacobson et al., 2005) a vermikulitu (Adriano, 1986).

### 3.6.4. Mobilita Tl

Mobilita Tl v půdě závisí na pedologických faktorech, zejména na půdní reakci (pH), redoxním potenciálu (Eh), obsahu huminových látek a celkové mineralogii (Martin et Kaplan, 1998). Půdy s vysokou hodnotou kationové výměnné kapacity (KVK) potenciálně snižují mobilitu Tl (Nriagu, 1998). Dalším faktorem, který ovlivňuje mobilitu Tl, je množství srážek, teplota a způsob využití půdy. U půd s podílem antropogenního Tl může docházet k jeho významnému vertikálnímu pohybu půdním profilem (Martin et Kaplan, 1998).

### 3.7. Biologická dostupnost Tl pro rostliny

Thalium pocházející z antropogenních zdrojů je pro rostliny obecně dostupnější než litogenního původu (Al-Najar et al., 2005). Vstup Tl do rostlin je značně závislý na hodnotě pH. Bylo zjištěno, že při hodnotách ~ 5 je vstup do rostlin až o 50 % vyšší, než při hodnotách pH nad 6. Vliv na dostupnost Tl mají i další půdní charakteristiky, jako je obsah jílových minerálů, obsah humusu a hodnota kationové výměnné kapacity (KVK). Důležitým faktorem je i obsah Tl v půdě, neplatí však přímá úměra mezi množstvím Tl v půdě a jeho obsahem v rostlinné biomase. Koncentrace Tl v rostlinách je zpravidla úměrná jeho dostupným půdním formám, kromě množství Tl hyperakumulačních rostlinách (Nriagu, 1998).

Samotné rostliny dokáží ovlivňovat sorpci Tl pomocí kořenových exudátů, kterými jsou schopné měnit pH půdy v těsném okolí svých kořenů (Al-Najar et al., 2005). Díky změně pH vznikají kolem kořenů tzv. ochuzené zóny, ve kterých dochází ke snadnějšímu rozpouštění (postupnému rozkladu) stabilnějších sloučenin nabožených Tl (Al-Najar et al., 2003). Dalším faktorem, majícím vliv na absorpci Tl, je čeleď rostliny a jejich věk. Nejlépe akumulují Tl rostliny z čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*) (Nriagu, 1998). Zvýšená míra příjmu Tl byla prokázána u hořčice bílé (*Sinapis alba* L.) (Vaněk et al., 2010), iberky (*Iberis intermedia* Guers.) (Al-Najar et al., 2005), řepky (*Brassica napus* L.) (Mestek et al., 2007), kapusty (*Brassica oleracea acephala* L.) (LaCoste et al., 2001) a volně rostoucí *Biscutella laevigata* L. (Madejón et al., 2007). Nejcitlivější na absorpci Tl jsou rostliny, které klíčí na jaře, nejméně citlivé jsou ty, které klíčí na podzim (Nriagu, 1998). Příjem Tl rostlinou ovlivňuje i rychlost transpirace (Hartman et Jacoby, 1984), kdy rostlina Tl přijímá pasivně společně s vodou tzv. hmotovým tokem (Al-Najar et al., 2005). Čím rychleji tedy rostlina transpiruje, tím více Tl je schopna přijmout. Jde tedy o tok H<sub>2</sub>O mezi půdou a rostlinou, který je závislý na množství srážek popřípadě intenzitě závlahy (Al-Najar et al., 2005). Thalium se v rostlině váže na -SH funkční skupinou, která je typická pro aminokyseliny a peptidy

(Mestek et al., 2007). Schopnost rostliny translokovat Tl má vliv na jeho konečnou pozici v rostlinné tkáni (Nriagu, 1998), přičemž Tl se nejčastěji akumuluje v generativních částech dospělých rostlin (Morghan, 1993).

### 3.8. Stresové účinky Tl na rostliny

K „poškození“ rostlin Tl dochází již při jeho nízkých koncentracích v půdě nebo živném substrátu. Fytotoxické symptomy se projevují především zhoršenou funkcí chlorofylu, špatnou klíčivostí semen, redukcí růstu, blednutím listů (chloróza) a zakrněním kořenů (Adriano, 2001). Rostliny kontaminované Tl absorbují méně K, který je důležitý pro správné fungování průduchů, a dochází tak ke zhoršení transpirace (Markridis et Amberger, 1989). Dalším problémem u rostlin kontaminovaných Tl je snížený příjem dalších důležitých živin, jako je Mn, Mg a Ca (Adriano, 2001).

### 3.9. Fytoextrakce Tl

Fytoextrakce je jedna z možností, jak získávat nadbytek stopových (rizikových) prvků včetně Tl z půdy pomocí hyperakumulačních rostlin (Al-Najar et al., 2005). Studie zaměřené na Tl prokázaly významný akumulární potenciál rostlin z čeledi *Brassicaceae* (např. Al-Najar et al., 2003). Koncentrace Tl v rostlinách je zpravidla několikanásobně vyšší než v kontaminovaných půdách (Baker et al., 1994). Při pokusech s hyperakumulačními rostlinami se zjistilo, že některé stabilní formy Tl (potenciálně nedostupné), mohou být rostlinami rovněž atakovány (Al-Najar et al., 2005).

Al-Najar et al. (2003) pěstovali rostliny z čeledi *Brassicaceae* na různých typech kontaminovaných půd a došli k závěru, že účinnost fyto Remediacce nezávisí pouze na formách Tl pro rostliny dostupných, ale i na obsahu méně dostupných (reziduálních) forem v půdě. Při vyhodnocování pokusu zjistili, že rostliny byly schopné absorbovat až 50 % snadno dostupných forem a až 30 % méně dostupných forem Tl (vázané na oxidy, silikáty apod.) (Al-Najar et al., 2003). Čas, který je potřebný pro dekontaminaci půd znečištěných Tl pomocí hyperakumulačních rostlin, se odhaduje na X0 let při zachování jejich kontinuální výsadby (Kurz et al., 1999). Při pokusech v okolí cementárny v Leimenu (Německo) bylo dokázáno, že pěstování řepky (*Brassica napus* L.) na antropogenně kontaminované půdě vede za 1 rok ke snížení obsahu Tl o 6 % ve svrchních (do 30 cm) vrstvách půdy (Al-Najar et al., 2003).



### 3.10. Chemická stabilizace rizikových prvků

Akumulace rizikových prvků v půdě nepříznivě ovlivňuje půdní vlastnosti, životní prostředí a kvalitu potravin (Gray et al., 2006). Rizikové prvky jsou většinou mobilnější v kyselých půdách a mohou tak být snadněji přijímány rostlinami. Stopové kovy/nekovy se v půdách vyskytují v různých formách (García-Sánchez et al., 1999), nejmobilnější jsou obecně formy asociované s povrchy sorpčního výměnného komplexu vázané na karbonáty, oxidy nebo organickou hmotu (Salomon et Forstner, 1980).

Remediace může být obecně prováděna přímo na místě znečištění (*in situ*), nebo může být znečištěná půda přemístěna a remediace se tedy provádí *ex situ* (Kumpiene et al., 2008). Při remediaci *ex situ* se využívají různé postupy, např. extrakce, separace a třídění, magnetická separace, chemicko-tepelný rozklad, stimulovaná remediace, skládkování půdy, solidifikace, spalování půdy při vysoké teplotě (okolo 800 °C), tavení půdy a vitrifikace. *In situ* remediace je v dnešní době upřednostňovaná, je finančně méně náročná a imobilizace rizikových prvků je dlouhodobá (Lee et al., 2009). Existují různé způsoby, jak snížit mobilitu kontaminantů v půdě a tím i jejich dostupnost pro rostliny. Tyto postupy zahrnují adsorpci na povrchu minerálů, tvorbu stabilních komplexů s organickými ligandy, iontovou výměnu, precipitaci (především solí) a koprecipitaci, které jsou z hlediska imobilizace nejdůležitější (Kumpiene et al., 2008). Jednou z možností imobilizace rizikových prvků je promytí půdy kyselým nebo chelatačním roztokem (např. EDTA – C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O), kdy dojde k uvolnění i slabě vázaných rizikových prvků do půdy. Takto uvolněné kontaminanty jsou v půdním roztoku nebo suspenzi v mobilní formě a po přidání látky, která je schopná rizikové prvky navázat, dojde k jejich imobilizaci. Tato metoda je nejvhodnější pro půdy s vyšším obsahem organické hmoty nebo jílových částic (Zhang et al., 2010). Dále lze využít postupy, jako ředění kontaminované půdy půdou méně znečištěnou, elektrokinetické procesy, reaktivní bariéry a přirozené zeslabení (postupné přirozené rozkládání rizikových prvků působením okolního prostředí) (Kumpiene et al., 2008).

Ke stabilizaci rizikových prvků v půdách se především využívá snížení jejich mobility přidáním látky, která je schopná je sorbovat a tím imobilizovat. Vedlejší produkty, vzniklé při průmyslových činnostech, se dají dobře využít k imobilizaci kontaminantů (Kumpiene et al., 2008). Jsou to industriální odpady (hlavně popílek) ze spalovacích procesů (Clark et al., 2001), kaly a odpady z papíren (Sajwan et al., 2003), odpadní průmyslové produkty obsahující zvýšený podíl sádrovce a vápence (Garrido et al., 2005) a vedlejší produkty

z průmyslových odvětví zpracovávající železo a hliník (červený kal vzniklý při extrakci Al z bauxitu) (Lombi et al., 2002). Smícháním vhodných odpadních produktů z průmyslu s kontaminovanou půdou se může docílit snížení jejich mobility a biologické dostupnosti (Kumpiene et al., 2008). Na druhou stranu, přidávání stabilizačních látek do půdy může vést k tvorbě nových agregátů nepříznivých pro půdu, nebo k eutrofizaci povrchových vod (Brown et al., 2004). Organická aditiva, jako kompost a chlévský hnůj, dobře redukuje dostupnost rizikových prvků pro rostliny (Brown et al., 2003). K velmi účinným metodám imobilizace rizikových prvků patří vápnění, hlavně kvůli zvýšení půdního pH. V zasolených půdách je však vliv vápnění zanedbatelný (Mench, 1998). Zeolity (hydratované alumosilikáty) a alumosilikáty charakterizuje vysoká kationová výměnná kapacita (KVK), která je důležitá pro vazbu kovů a rizikových prvků do jejich struktury (García-Sánchez et al., 2002). Tyto látky, které adsorbují rizikové prvky selektivně, jsou velice účinná minerální aditiva, která redukuje mobilitu rizikových prvků. Výrazný potenciál mají jak přírodní zeolity (climoptilolit, philipsit atd.), tak i zeolity syntetické (Puschenreiter et al., 2005). Tyto materiály mají široké možnosti použití v kontaminovaných půdách jako sorbenty iontů a molekul z roztoků (García-Sánchez et al., 2002). V dnešní době se nejvíce k imobilizaci rizikových prvků v půdách používá chlévský hnůj, vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ), oxidy Fe a zeolity (Puschenreiter et al., 2005).

Některé dříve používané remediační postupy, jako odvoz kontaminované půdy a její následné skládkování, jsou finančně nákladné, a proto je zde snaha vyvinout takové remediační postupy, které by byly levné, efektivní a šetrné k přírodnímu prostředí, jako stabilizace kontaminantů v půdách pomocí jílových minerálů, organické hmoty a oxidů Fe/Mn/Al (Kumpiene et al., 2008).

Tabulka 2: Vybraná minerální aditiva, která velice efektivně stabilizují vybrané rizikové prvky (Puschenreiter et al., 2005).

<b>Půdní aditiva</b>	<b>Prvky</b>	<b>Reference</b>
Al-montmorilonit	Cd, Ni, Zn	Lothenbach et al., 1999
Zeolity (přírodní, syntetické)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Chlopecka et Adriano, 1996
Hydrogenfosfát amonný (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	Cd, Pb, Zn	Lombi et al., 2002
Sulfáty Fe	As, Cr	Chen et al., 2000
Hydroxyapatity	Cd, Cu, Ni, Zn	Boisson et al., 1999
Vápenec (CaCO <sub>3</sub> )	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Lombi et al., 2002
Oxidy Mn	Cd, Pb	Chen et al., 2000
Al kal z extrakce bauxitu	Cd, Pb, Zn	Friessl et al., 2003

### 3.10.1. Arsen

Mobilita arsenu (As) je závislá na pH prostředí. Arsen je nejmobilnější při neutrální půdní reakci, v kyselých podmínkách jeho mobilita klesá. Mobilita As v půdě je také závislá na adsorpci, desorpci a koprecipitaci s oxidy kovů (Kumpiene et al., 2008). Nejúčinnější pro stabilizaci As v půdě jsou oxidy, soli a sulfáty Fe (Warren et al., 2003). Po aplikaci Fe(II) sulfátů do půdy dochází k precipitaci oxidů s As a zároveň k tvorbě kyseliny sírové (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tomuto okyselování půdy je možné předejít aplikací vápence (Kumpiene et al., 2008). Sulfáty Fe (II a III) spolu s aplikací vápence efektivněji stabilizují volný As v půdě v porovnání s ryzím Fe, přičemž sulfáty obsahující Fe(III) jsou efektivnější než sulfáty Fe(II) (Hartley et al., 2004). Na druhou stranu je pro dlouhodobou stabilizaci As v půdě výhodnější použití ryzího Fe, protože jeho oxidace probíhá pomaleji než u Fe(II, III) solí. Obsah Fe v půdě se tak snižuje postupně a stabilizace As probíhá po delší dobu při jednom ošetření půdy (Kumpiene et al., 2008). Bylo zjištěno, že pomalé a kontinuální uvolňování Fe(II) korozi poskytuje ideální podmínky pro oxidaci As(III) na As(V), které je snadněji sorbováno do vytvářejících se Fe hydroxidů (Leupin et Hug, 2005). Účinnost retence As roste s rostoucím množstvím Fe oxidů v půdním prostředí (Kumpiene et al., 2008). Moore et al. (2000) ke zjištění ideálního množství Fe potřebného k imobilizaci As použili molární poměr

reaktivního Fe k obsahu As v půdě. Tento poměr lépe vystihuje reálné půdní podmínky dané půdním typem. Podle jejich výsledků má nejvýhodnější molární poměr Fe/As hodnotu 2 a více, v závislosti na půdním typu (Moore et al., 2000). Další možností je adsorpce As(III) a As(V) na hydratované oxidy Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Jain et al., 1999), kdy je mobilita As redukována tvorbou amorfní sloučeniny  $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Carlson et al., 2002), nebo vytvořením nerozpustného sekundárního minerálu scoroditu ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Sastre et al., 2004). K jeho precipitaci dochází v oxidačních podmínkách za nízkého pH. Pokud se hodnota pH zvýší a pohybuje se  $\sim 5$ , a zároveň se sníží oxidační podmínky, může vznikat vysoce nerozpustná sloučenina  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$  (Porter et al., 2004).

Pro stabilizaci As se také používají Mn oxidy, jejich účinek však není tak detailně prozkoumán, jako je tomu u oxidů Fe (Kumpiene et al., 2008). Oxidy Mn jsou schopné adsorbovat velké množství As a používají se např. v kombinaci s oxidy Fe. Tyto oxidy vytvářejí s As podobné komplexy jako s Fe(III) hydroxidy (Manning et al., 2002). Oxidy Mn také mění oxidační stav As(III) na As(V) a přispívají tak k redukcí jeho toxicity. Oxidy Mn koprecipitují s As a imobilizují ho do hydratované sloučeniny  $\text{MnHASO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Tournassat et al., 2002), nebo vytváří velmi málo rozpustnou fázi  $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Porter et al., 2004).

V případech, kdy se As vyskytuje v půdách, kde převažují anaerobní podmínky (např. skládky), mohou být k jeho imobilizaci použité materiály obsahující S (Kumpiene et al., 2008). Při redoxních podmínkách mohou nerozpustné sulfidy tvořit vazby s As a Fe za vzniku arzenopyritů ( $\text{AsFeS}$ ) v silně redukčním prostředí, nebo jsou možné jen vazby mezi As a S za vzniku sulfidů ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) ve středně redukčních podmínkách (Porter et al., 2004). Mobilita As v půdách může být také snižována za přítomnosti konkurenčních aniontů v půdě, např. fosfátů a silikátů, které tvoří komplexy s oxidy Fe (Seaman et al., 2001). Přítomnost kationtů není pro sorpci As překážkou (Kumpiene et al., 2008).

Rozpuštěná organická hmota může vytvářet sorpční místa pro As s tím, že je schopná As(III) a As(V) vytěsnit z oxidů Fe (hlavně hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )) (Redman et al., 2002). Cao a Ma (2004) k imobilizaci As ve svém pokusu použili kompost, který tento polokov nasorboval a snížil tak množství As, které bylo akumulováno zeleninou. Na druhou stranu některé studie prokázaly, že po přidání kompostu do půdy naopak dochází ke značnému nárůstu vyluhovatelného As v půdě (Mench et al., 2003). Díky těmto rozdílným výsledkům je zřejmé, že vstup As do rostlin je z velké části závislý na hodnotě pH. Při mírně kyselé půdní reakci (pH 5,5) dochází po přidání kompostu spíše k vyluhování As, zvyšuje se tak jeho obsah

v půdě a je snadněji přístupné pro rostliny. Při neutrální půdní reakci dochází k redukci As(V) na As(III) a k jeho vyluhování vyvolaném kompostem. Kromě pH je rovněž důležitý typ organické hmoty (Kumpiene et al., 2008).

Efekt alkalických materiálů na stabilizaci As v půdě je, stejně jako u organické hmoty, protikladný (Kumpiene et al., 2008). Obecně se má za to, že alkalické materiály, např. vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ), popílek a hydroxyapatity ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), jsou nevhodné složky v půdách kontaminovaných As a přispívají k jeho zvýšenému vyluhování do půdy (Hartley et al., 2004), protože při vyšších hodnotách pH je As mobilnější (Kumpiene et al., 2008). I když Mench et al. (2003) prokázali, že aplikace vápence ( $\text{CaCO}_3$ ) do půdy zvyšuje mobilitu As, Hartley et al. (2004) naopak pozorovali, že přidání vápence ( $\text{CaCO}_3$ ) do půdy snižuje mobilitu As a předpokládali, že se v půdě mohou tvořit komplexy Ca-As. García-Sánchez et al. (2002) studovali chování As v půdě po přidání limonitu a bentonitu, který obsahoval značné množství montmorillonitu. Z jejich pokusu vyplynulo, že limonit je lepším sorbentem As než bentonit (García-Sánchez et al., 2002). Významná je i sorpce As(V) na goethit ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ), lepidocrocit ( $\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a hydratované oxidy ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), u kterých vznikají povrchové komplexy s As (Sherman and Randall, 2003). Potenciálním sorbentem As v půdách jsou i jílové minerály, kde množství adsorbovaného As závisí na jejich typu (Kumpiene et al., 2008). Dalším stabilizátorem As v půdě může být synteticky připravený hydroxid hlinitý ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), který je podobně účinný jako  $\text{FeOOH}$ . Obě tyto sloučeniny vykazují vyšší účinnost než přírodní Fe oxy-hydroxidy a jílové minerály (García-Sánchez et al., 2002).

### 3.10.2. Chrom

Mobilita chromu (Cr) v půdě závisí na jeho oxidačním stavu. Chrom je toxický a mobilní ve formě Cr(VI) díky tvorbě aniontových sloučenin, forma Cr(III) je méně toxická, v půdním prostředí imobilní a v přírodě hojnější. Chrom se v půdě nejčastěji vyskytuje ve formě hydratovaného oxidu chromitého ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), který není toxický (Barnhart, 1997), má nízkou rozpustnost a je silně vázán na sorpční komplex (Fendorf, 1995). Pokud se do půdy dostane Cr(VI), vlivem okolního prostředí zpravidla přechází kvantitativně na Cr(III) (Barnhart, 1997).

Redukce Cr(VI) na Cr(III) je nejdůležitějším mechanismem imobilizace Cr v půdě. Přeměnu toxického Cr(VI) na netoxický Cr(III) urychlují sulfidy Fe ( $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ) a organická hmota. Půdy s vysokým obsahem organické hmoty efektivně redukují Cr(VI) na Cr(III) bez

ohledu na hodnotu pH (Fendorf, 1995). Na redukci Cr(VI) se nejvíce podílí nerozpustná organická hmota a málo rozpustné organické kyseliny, jako kyselina askorbová ( $C_6H_8O_6$ ) a gallová ( $C_7H_6O_5$ ). Redukovaná Cr(III) forma tvoří s organickou hmotou velice stabilní komplexy (James et Bartlett, 1983).

Za další velmi důležitý mechanismus imobilizace Cr v půdě je považována sorpce na povrch (hydr)oxidů Fe a Al (Zachara et al., 1989). Přítomnost Fe(II) v daném systému brání oxidaci Cr(III) na Cr(VI) a tvoří s ním velmi málo rozpustný  $Fe_3Cr(OH)_3$  (Sass et Rai, 1987). Přidáním síranu železnatého ( $FeSO_4$ ) do půdy se redukuje mobilnější a toxičtější Cr(VI) (Sedlak et Chan, 1997), kdy se Cr(VI) buď přemění na trojmocnou formu Cr(III), nebo koprecipituje s hydratovanými oxidy Fe, a tím se snižuje jeho mobilita a dostupnost pro rostliny (Fendorf, 1995). Také směs síranu železnatého ( $FeSO_4$ ) a hydroxidu vápenatého ( $Ca(OH)_2$ ) efektivně redukuje mobilitu Cr(VI) v půdě (Zhang et al., 2010). Po přidání směsi dojde ke snížení mobility Cr a postupně se mohou vytvořit sloučeniny jako oxid chromitý ( $Cr_2O_3$ ) nebo  $Fe_xCr_{2-x}O_3$  (Fendorf, 1995). Hydrogenfosforečnan sodný ( $Na_2HPO_4$ ) rovněž potenciálně snižuje mobilitu Cr v půdě (Zhang et al., 2010).

Zhang et al. (2010) zkoumali možnost promytí půdy pomocí chelatačních činidel, zejména EDTA (kyselina diamintetraoctová ( $C_{10}H_{16}N_2O$ )) a jejích solí. Tato činidla dokáží z půdy uvolnit a mobilizovat i lehce vázané rizikové prvky a připravit je pro následnou imobilizaci pomocí vhodných činidel (Zhang et al., 2010). Zhang et al. (2010) se touto metodou pokusili imobilizovat Cr. Při zvýšení pH a následné změně oxidačních podmínek, kterou EDTA vyvolalo, došlo k oxidaci Cr(III) na mobilnější Cr(VI) a zároveň se Cr(VI) desorboval z povrchu půdních částic. Po přidání stabilizačních činidel do takto upravené půdy nastala jeho imobilizace. Tato metoda imobilizace Cr je efektivní a má velkou výtěžnost (Zhang et al., 2010).

Sorpce na goethit ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) také efektivně imobilizuje Cr (VI), kdy se vytváří povrchové (vnitřní) komplexy (Fendorf, 1995). Naproti tomu alkalické materiály jako popílek, hydroxyapatity a  $CaCO_3$  přispívají ke zvýšení pH a tím i k oxidaci Cr(III) na toxický Cr(VI) (Seaman et al., 2001), stejně jako oxidy Mn (Gha et al., 2001). To má za následek zvýšení mobility Cr a jeho potenciální příjem rostlinami (Rai et al., 2004).

### 3.10.3. Kadmium

Mobilita Cd je závislá na pH, kdy se se snižující hodnotu pH jeho mobilita zvyšuje (Lee et al., 2009). Hlavní metodou imobilizace Cd v půdě je specifická sorpce, při vyšší koncentraci Cd v půdě se uplatňuje kationtová výměna (Martin et Kaplan, 1996).

Kadmium může být v půdách imobilizováno krystalickými a amorfními oxidy Al, Fe a Mn (Martin et Kaplan, 1996). Kal, produkovaný při extrakci Al z bauxitu, dokáže díky vysokému obsahu Al oxidů snížit mobilitu a rozpustnost Cd tím, že se na něj Cd váže chemisorpcí (Lee et al., 2009). Přidáním látek bohatých na P (hlavně hydroxyapatitů) dochází k vysrážení sloučenin obsahující Cd. Tyto sloučeniny jsou stabilní i v kyselých podmínkách a Cd se z nich neuvolňuje (Brown et al., 2005). Ke stabilizaci Cd se dá také využít struska z vysokých pecí (Chen et al., 2000). Sorpce Cd na organickou hmotu je především závislá na hodnotě KVK (Martin et Kaplan, 1996). Pokud je hodnota KVK nízká, tvoří organická hmota s Cd rozpustné komplexy, a tím zvyšuje jeho mobilitu v půdě (Lee et al., 2009). Jílové minerály jako kaolinit a vermikulit nemají na sorpci Cd prokazatelný vliv (Martin et Kaplan, 1996). Kadmium je také efektivně sorbováno beringitem, modifikovaným jílovým minerálem (Boisson et al., 1999). Zeolity (hydratované alumosilikáty) také efektivně imobilizují Cd (Puschenreiter et al., 2005).

### 3.10.4. Měď

Mobilita mědi (Cu) v půdě závisí převážně na pH, kdy s klesající hodnotou pH roste mobilita Cu. Pokud však hodnota pH stoupne nad 10, tvoří Cu ochotně komplexy s  $\text{OH}^-$ , které jsou výrazně mobilní (Kabata-Pendias et Pendias, 2000).

Karbonáty, jílové minerály a fosfáty snižují mobilitu Cu chemisorpcí (Kabata-Pendias et Pendias, 2000). Přidávání uhelného popílku do půdy vede ke zvyšování pH a množství karbonátů v půdě, a tím se účinně snižuje mobilita Cu (Jackson et Miller, 2000). Vedlejší produkty, jako odpadní kal z cukrovarů, zbytky z dolomitů (vápenců) a v menší míře i zbytky sádrovce mohou také snižovat mobilitu Cu v půdě (Garrido et al., 2005). Předpokládanými mechanismy retence Cu je precipitace Cu karbonátů a oxy-hydroxidů, iontová výměna a tvorba povrchových komplexů na Al a Fe oxidech. Navzdory faktu, že Al, Fe a Mn oxidy dokáží snižovat mobilitu Cu v půdě, jejich půdní aplikace nebyla s ohledem na mobilitu Cu efektivní (Kumpiene et al., 2008). Hartley et al. (2004) testovali účinnost goethitu, Fe(0) šrotu a Fe(II)/(III) sulfátů spolu s vápencem a došli k závěru, že přidání těchto složek do půdy mělo

minimální vliv na stabilitu Cu. Beringit, modifikovaný jílový minerál, může efektivně imobilizovat Cu (Boisson et al., 1999).

Nejlépe byla Cu stabilizována organickou hmotou, což však může mít i opačný efekt (Kumpiene et al., 2008). Rozpuštěná organická hmota totiž zvyšovala mobilitu Cu tak, že došlo k tvorbě komplexů s huminovými kyselinami a fulvokyselinami (Hsu et Lo, 2000). Na druhou stranu, humusové látky mohou zadržovat významné množství Cu i při okyselení půdy (Chirenje et Ma, 1999). Také rašelina a na organickou hmotu bohaté půdy mohou vázat značné množství Cu (Balasoju et al., 2001). Současné studie ukazují, že mobilita a dostupnost Cu klesají přidáním organické hmoty do půdy (Kumpiene et al., 2008). Ke stabilizaci Cu v půdě se také s úspěchem využívá splaškový kal, který prošel kompostací (Sánchez-Monedero et al., 2004). Směs, vzniklá smícháním organické hmoty a popílku, dokáže zvýšit pH půdy (Jackson et Miller, 2000), a tím usnadňuje sorpci Cu na povrch půdních minerálů (Arias et al., 2002).

### **3.10.5. Olovo**

Stabilizace olova (Pb) v půdě se prováděla zejména aplikací složek obsahující P. Především byla sledována účinnost syntetických a přírodních apatitů a hydroxyapatitů (Raicevic et al., 2005), solí fosfátů (Ownby et al., 2005), např. hydrogenfosforečnanu amonného ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (McGowen et al., 2001) a kyseliny fosforečné (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (Brown et al., 2005) včetně jejich kombinací (Kumpiene et al., 2008). Fosfátové složky aplikované do půd redukuje mobilitu Pb iontovou výměnou a/nebo precipitací pyromorfitu (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X; X = F, Cl, B, OH) (Kumpiene et al., 2008). Takto nově vzniklé minerály jsou málo rozpustné a biologicky nepřístupné (Hettiarachchi et al., 2001). Pokud fosfátové horniny obsahují ještě dostatečné množství F, může se v půdě kontaminované Pb vytvořit málo rozpustný fluoropyromorfit (Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>). Precipitace fluoropyromorfitu je hlavním mechanismem odpovědným za retenci Pb. Tento minerál je navíc stálý v širokém rozmezí hodnot pH tj. 3 – 9 (Cao et al., 2004). Snadno rozpustné sloučeniny P snižují pH půdy a tím se zvyšuje mobilita Pb. Snižující se pH půdy má však za následek zvýšení rozpustnosti a mobility ostatních rizikových prvků a tím se také zvyšuje zranitelnost půd (Ownby et al., 2005). Aby k tomuto efektu nedocházelo, je doporučeno používat méně rozpustné sloučeniny P, jako soli kyseliny fosforečné a fosfáty s obsahem Ca (Melamed et al., 2003). Porter et al. (2004) uvádějí, že po vpravení látek obsahujících P se v půdě snadněji tvoří apatity a hydrogenfosfáty manganu (MnHPO<sub>4</sub>) než pyromorfit. Přítomnost konkurenčních iontů, hlavně Zn, většinou snižuje



účinnost imobilizace Pb po aplikaci nestabilních látek obsahujících P do půdy (Owenby et al., 2005).

Účinné je i vápnění, které stabilizuje Pb v dlouhodobém časovém horizontu (McGowen et al., 2001). Přidání zeolitu zvýší pH půdy a tím se sníží mobilita Pb. Podobný efekt má i uměle připravená směs pod názvem Slovakit, která se skládá z dolomitu, diatomitu, smektitu a dalších alkalických přísad. Po její aplikaci do půdy kontaminované Pb došlo k postupnému uvolňování karbonátů, zvýšení pH a imobilizaci Pb (Madrid et al., 2009). Při užívání alkalických materiálů ke stabilizaci Pb může docházet ke zvýšení pH až na hodnoty 11 – 12. To má za následek projev amfoterní povahy Pb, kdy se při takto vysokých hodnotách pH tvoří rozpustné hydratované komplexy Pb a zvyšuje se tak jeho mobilita (García et al., 2004). Brown et al. (2005) udělali srovnávací studii, ve které testovali hlavní typy látek, stabilizující Pb v půdě. Kal s vysokým obsahem Al, produkovaný při extrakci Al z bauxitu, také značně redukuje mobilitu Pb a jeho následný vstup do rostlin (Friesl et al., 2003). Beringit, modifikovaný jílový minerál, také stabilizuje Pb v půdě (Boisson et al., 1999). Maximální účinnost ze všech testovaných činidel měla kyselina fosforečná ( $H_3PO_4$ ) a superfosfát (Brown et al., 2005).

### **3.10.6. Zinek**

Zinek (Zn) může precipitovat s hydroxidy, karbonáty, fosfáty, sulfáty, molybdenany a dalšími anionty, a může též tvořit komplexy s organickými ligandy. Kationtová výměna a tvorba komplexů s organickou hmotou jsou považovány za hlavní mechanismy imobilizace Zn v kyselých půdách (Kabata-Pendis et Kabata, 2000). V půdách, bohatých na jílové minerály, je Zn převážně asociovaný se silikáty, dále se potenciálně váže na fosfáty a oxidy Fe, např. na ferrihydrit nebo goethit (Manceau et al., 2004).

Zinek je značně mobilní prvek a má tendenci vytěšňovat ostatní kationty (hlavně Pb a Cu) z vazebných míst (Cao et al., 2004). Přítomnost As v roztoku způsobuje zvýšení sorpce Zn na goethit (Gräfe et al., 2004). Bylo zjištěno, že jílové minerály obsahující Mg, Al, Si, např. attapulgit ( $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)\cdot 4H_2O$ ) (Alvarez-Ayuso et García-Sánchez, 2003a) nebo sepiolit ( $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2\cdot 6(H_2O)$ ) (Alvarez-Ayuso et García-Sánchez, 2003b) jsou velmi efektivními sorbenty Zn (Kumpiene et al., 2008). Beringit, modifikovaný jílový minerál, také efektivně imobilizuje Zn (Boisson et al., 1999).

Alkalické materiály, jako např. odpadní kal z extrakce Al (výroba bauxitu), také efektivně sorbuje Zn, a to až z 99 % jeho obsahu v půdě (Ciccu et al., 2003). Hartley et al. (2004) uvedli, že mobilita Zn vzroste až 5 x po přidání vápence a sulfátů Fe. Naopak Madrid et al. (2009) zjistili, že přidání uměle připravené alkalické směsi Slovakit do půdy kontaminované Zn vede k jeho imobilizaci. Bylo prokázáno, že vápnění půdy redukuje vstup Zn do rostlin až o 50 %. Po aplikaci zeolitu dochází ke zvýšení pH a snížení mobility Zn (Madrid et al., 2009). Aplikace různých organických směsí (hlavně chlévského hnoje) do půdy také vede ke snížení množství dostupného Zn (Kumpiene et al., 2008). Směs vytvořená smícháním popílku a splaškového kalu se jevila jako efektivní sorbent Zn, kdy došlo k redukci vstupu Zn do kukuřice (Su et Wong, 2004).

## 4. Materiál a metodika

### 4.1. Půda

Pro nádobový experiment byly použity dvě písčité půdy s různými charakteristikami pocházející ze středních Čech – regozem modální a rendzina. Půdy byly odebrány z orniční vrstvy z maximální hloubky do 20 cm. Jednotlivé půdy neobsahovaly zvýšené koncentrace litogenního/antropogenního Tl. Pro nádobový experiment byly jednotlivé půdy usušeny, homogenizovány a prosátý na zrnitostní frakci < 5 mm.

### 4.2. Fyzikálně-chemické charakteristiky studovaných půd

Půdní pH bylo stanoveno v deionizované H<sub>2</sub>O a roztoku KCl standardní metodou dle ISO 10390 (836221) pomocí pH-metru (Handylab pH 11, Schott, Německo). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) a celkový obsah S (S<sub>tot</sub>) byl stanoven katalytickou oxidací při teplotě 1350 °C pomocí elementárních analyzátorů Metalyt CS 500 a Metalyt CS 530 (Eltra, Německo). Kationtová výměnná kapacita (KVK) byla stanovena po předchozím nasycení vzorků půd 0,1 M BaCl<sub>2</sub> a následném vytěsnění Ba<sup>+</sup> iontů roztokem MgSO<sub>4</sub> (dle ISO 23470 (836226)). Koncentrace mobilizovaného Ba byla stanovena metodou atomové absorpční spektroskopie FAAS (AA-280 FS, Varian, Austrálie). Potenciální obsah slabě krystalických/amorfních oxidů Fe, Mn a Al v půdě byl zjištěn pomocí oxalátové extrakce (0,2 M amonný oxalát/kyselina šťavelová, při pH 3). Procentuální zastoupení jílu, prachu a písku, tj. zrnitostní rozbor, byl proveden hustoměrnou metodou. Za účelem stanovení celkových koncentrací hlavních prvků (tj. Fe, Mn, Al, Ca a iniciálního Tl) ve studovaných půdách byl proveden celkový rozklad půd ve směsi kyselin (HF/-HNO<sub>3</sub>/-HClO<sub>4</sub>).

Tab. 3: Fyzikálně-chemické charakteristiky použitých půd.

	<b>Regozem</b>	<b>Rendzina</b>
<b>Zastoupení půdních částic (%)</b>		
Jíl	1,30	0,40
Prach	6,40	30,6
Písek	92,3	69,0
<b>pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b>	6,70	7,40
<b>pH<sub>KCl</sub></b>	6,40	7,00
<b>pH<sub>ZPC</sub></b>	6,50	7,70
<b>KVK (cmol·kg<sup>-1</sup>)</b>	10,1	28,3
<b>TOC (%)</b>	1,16	3,36
<b>TIC (g·kg<sup>-1</sup>)</b>	p.d.l.	3,10
<b>S<sub>tot</sub> (g·kg<sup>-1</sup>)</b>	0,22	0,58
<b>Extrahovatelné oxaláty (g·kg<sup>-1</sup>)</b>		
Fe	1,91	2,23
Al	1,14	1,55
Mn	0,10	0,30
<b>Počáteční koncentrace kovů (mg·kg<sup>-1</sup>)</b>		
Tl	0,43 ± 0	0,61 ± 0,02
Fe	7450 ± 312	20500 ± 60
Mn	146 ± 12	378 ± 8
Ca	1720 ± 27	14500 ± 60

p.d.l.: pod detekčním limitem; pH<sub>ZPC</sub> – pH nenabitého povrchu půdy

### 4.3. Příprava a zpracování experimentu

Nádobový experiment byl prováděn s hořčicí bílou (*Sinapis alba* L.), která je prokázaným bioakumulátorem Tl a má relativně vysoké výnosy biomasy (Vaněk et al., 2010). Před samotným nádobovým experimentem byly jednotlivé půdy kontaminovány síranem thalným ( $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ ) tak, aby výsledná koncentrace Tl v půdě byla  $5 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ . Tato koncentrace simuluje průměrný obsah Tl v průmyslově znečištěných půdách (Al-Najar et al., 2005). Po kontaminaci půd následoval inkubační cyklus (6 měsíců) při kontrolovaných podmínkách tak, že byly půdy periodicky syceny deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$ . Cílem inkubace bylo dosáhnout přibližné geochemické rovnováhy Tl v půdním systému. Po inkubačním cyklu byly jednotlivé půdy využity pro nádobový (vegetační) experiment, který předcházel prezentovanému experimentu v této práci.

Kontaminovaná půda (0,8 kg) byla vložena do plastických nádob o objemu 0,75 l, a následně byly do půd jednotlivě aplikovány illit ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) a krystalický Mn(III,IV) oxid, birnessit ( $\text{K}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Illit, použitý v tomto experimentu, byl standardizovaný jíl IMt-1 (jílovitá břidlice, kambrium, Silver Hill, Montana, USA) pořízený u Clay Minerals Society (The Source Clays Repository, Purdue University, USA). Před použitím se illit rozdrtil a sedimentací a centrifugací byly vyseparovány částice  $< 100 \mu\text{m}$ . Birnessit byl syntetizován pomocí metody  $\text{HCl-KMnO}_4$  dle McKenzie (1971). Po přípravě jednotlivých fází byly do půd aplikovány koncentrace odpovídající 1,5 % illitu a 0,5 % birnessitu. Aplikaci minerálních fází do půd předcházel měsíční cyklus ovlhčování a vysušování půd tak, aby se dosáhlo jejich rovnováhy (především pH) v daném systému. Do půdy bylo periodicky aplikováno cca 150 ml deionizované  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 60 \%$  vodní kapacity) v sedmidenním intervalu; na konci inkubace byla půda opět homogenizována.

Vegetační experiment byl realizován ve skleníku v rozmezí teplot  $18 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pro každou půdu a ošetření byla udělána čtyři opakování. Celkem, i s kontrolními vzorky (bez minerálního přídatku), bylo připraveno reprezentativních 24 nádob. Během pokusu byla půda 1x hnojena ( $0,2 \text{ g/nádoba}$ ) hnojivem Krystalon Superior Soluble (20 % N, 10 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 2 % MgO) (Hydro, Nizozemí). Do nádob byla zasetá semena hořčice bílé (*Synapis alba* L.), která se po měsíci vegetačního vývoje vyjednotila tak, aby v každé nádobě zůstalo 5 nejlépe vyvinutých rostlin. Po 8 týdnech byly rostliny sklizeny. Zvláště se sklídily kořeny, stonky a listy. Takto separované vzorky rostlin byly opatrně omyty deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$ , usušeny při teplotě  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  do konstantní hmotnosti a namlety v laboratorním mlýnu na

biomasu (MF-10 Basic, IKA, Německo). Vzorky o váze mezi 0,1 – 0,5 g byly rozloženy koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  (extra čistá, Fluka, Německo) v 60 ml PTEF nádobách (Savillex, USA) na varné desce při teplotě 190 °C po dobu 24 hodin. Výsledné roztoky byly naředěny deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$  a následně analyzovány.

#### 4.4. Chemická frakcionace Tl v rhizosféře

V prováděném experimentu byla sledována chemická frakcionace Tl v blízkosti kořenové zóny, která byla ovlivněna kořenovými exudáty. Pro tento účel byla odebrána půda z pokusných nádob ze vzdálenosti 0 – 5 mm od kořenů. V této vzdálenosti je nejvíce kořenových exudátů, které ovlivňují chování Tl v půdě a jeho přestup do rostliny. Jako kontrolní vzorek byla použita půda, která nebyla ovlivněna kořenovými exudáty a byla ošetřována stejně jako pokusné vzorky (hnojení a zalévání deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$ ). Jednotlivé frakce Tl v půdě byly stanoveny pomocí optimalizované BCR sekvenční analýzy dle Rauret et al. (2000) definující výměnnou, redukovatelnou, oxidovatelnou a reziduální frakci sledovaného Tl. V prvním kroku se do 40 ml PET lahvičky navážil 1 g půdního vzorku a přidalo se k němu 40 ml 0,11 mol  $\text{l}^{-1}$  kyseliny octové ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Takto připravené vzorky byly louženy po dobu 16 hodin při laboratorní teplotě  $\pm 25$  °C (na třepačce). Následně byly získané výluhy separovány od pevného rezidua centrifugací a uskladněny. Po řádném promytí rezidua deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$  následoval druhý extrakční krok, při kterém se k reziduu přidalo 40 ml 0,5 mol  $\text{l}^{-1}$  roztoku  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  a proběhlo loužení po dobu 16 hodin na třepačce. Následovala centrifugace a promytí rezidua jako v předchozím extrakčním kroku. Při třetím extrakčním kroku bylo k půdnímu reziduu přidáno 10 ml 8,8 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  a proběhla reakce (1 h, 25 °C). Následně se vzorky vložily na 1 hodinu do sušárny o teplotě 85 °C. Po uplynutí této doby se ke vzorkům přidalo 5 ml 8,8 mol  $\text{l}^{-1}$  peroxidu ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a vzorky se opět umístily do sušárny (1 h, 85 °C). K takto zreagovaným vzorkům se přidal 1 M octan amonný ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) (pH 2, doplnění po rysku 50 ml) a proběhlo loužení po dobu 16 hodin na třepačce. Následovala centrifugace a promytí rezidua jako v předchozím extrakčním kroku. Ve čtvrtém kroku byla rezidua mineralizována lučavkou královskou ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  3:1; 10 ml) pomocí mikrovlnné digesce v peci Mars 5 (CEM, USA). Získaný roztok, který byl převeden do 50 ml deionizované vody, reprezentoval reziduální frakci Tl. BCR sekvenční analýza byla provedena ve 4 opakováních a počet jednotlivých extrakčních kroků souhlasil s celkovým obsahem Tl v půdě (rozdíl ve výtěžnosti Tl byl zpravidla nižší než 10 %).

#### **4.5. Analýza a kontrola kvality**

Koncentrace Tl v rostlinné biomase a půdních výluzích byly stanoveny metodou hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) (X Series 2, Thermo Scientific, UK) za standardních analytických podmínek. Koncentrace hlavních prvků (K, Ca, Fe, Al a Mn) byly stanoveny použitím metody optické emisní spektroskopie (ICP-OES) (iCAP 6500, Thermo Scientific, Německo). Kalibrace spektrálních přístrojů byla provedena multiprvkovými standardními roztoky Merck VI a Merck IV (CertiPUR, Merck, Německo). Kvalita analytického měření byla kontrolována pomocí standardních referenčních materiálů INCT-TL-1 (Institut nukleární chemie a technologie, Polsko) a NIST 2711 (Národní institut standardů a technologií, USA).

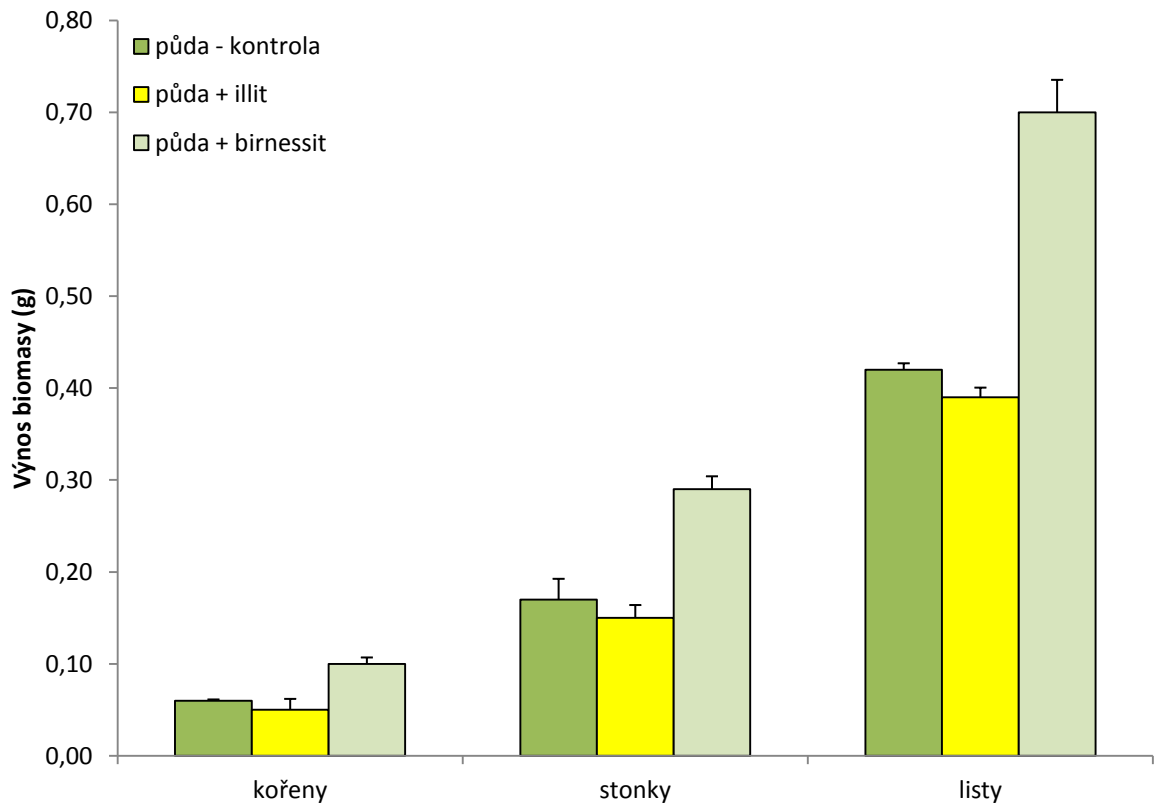
#### **4.6. Statistické zpracování**

Koncentrace Tl v jednotlivých částech rostlin byla statisticky testována analýzou rozptylu (ANOVA – Analysis of Variance) při hladině pravděpodobnosti 5 %. Takto byly testovány půdní vzorky (kontrolní vzorek, půda a illit, půda a birnessit) a množství rostlinné biomasy (kořeny, stonky, listy). Pro každý půdní typ byl statistický test prováděn samostatně, tzn. typ půdy nebyl testovaným faktorem.

## 5. Výsledky

### 5.1. Výnos biomasy hořčice bílé (*Sinapis alba* L.)

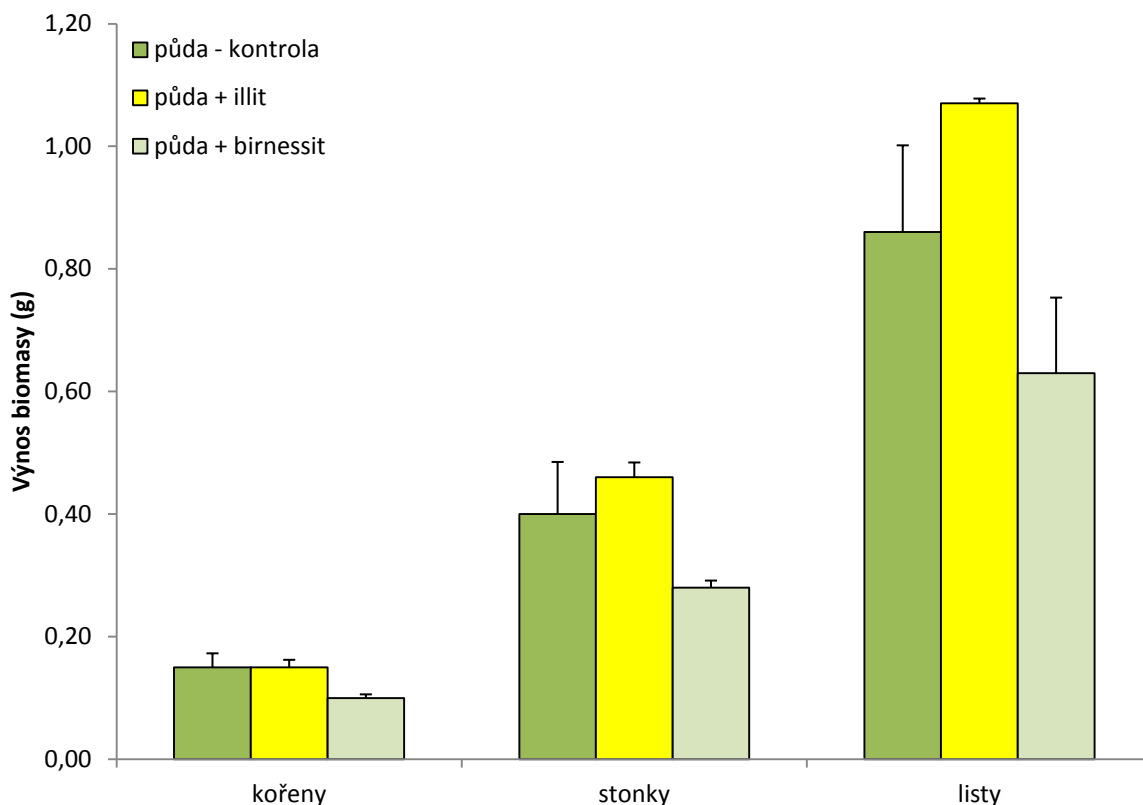
Graf 1: Výnos biomasy hořčice (g), regozem.



Aplikace minerálů do půdy ovlivnila výnosy nadzemní biomasy hořčice bílé (*Sinapis alba* L.) u obou půd (graf 1; 2). U regozemě došlo k nárůstu biomasy kořenů jen u půdy ošetřené birnessitem (cca o polovinu), u zeminy ošetřené illitem a u kontrolního vzorku bylo množství kořenů téměř stejné, dokonce půda ošetřená illitem měla menší výnos biomasy kořenů. To zřejmě souvisí s malou efektivitou illitu jako stabilizátoru Tl v regozemi. Stejný trend byl pozorován i u hmotnosti nadzemní biomasy stonků a listů, kdy v kontrolním vzorku byl vždy o malé množství (0,0X gramů) vyšší výnos rostlin než při aplikaci illitu. V půdě ošetřené birnessitem bylo množství nadzemní biomasy listů a stonků vždy téměř o polovinu vyšší (tabulka 3).



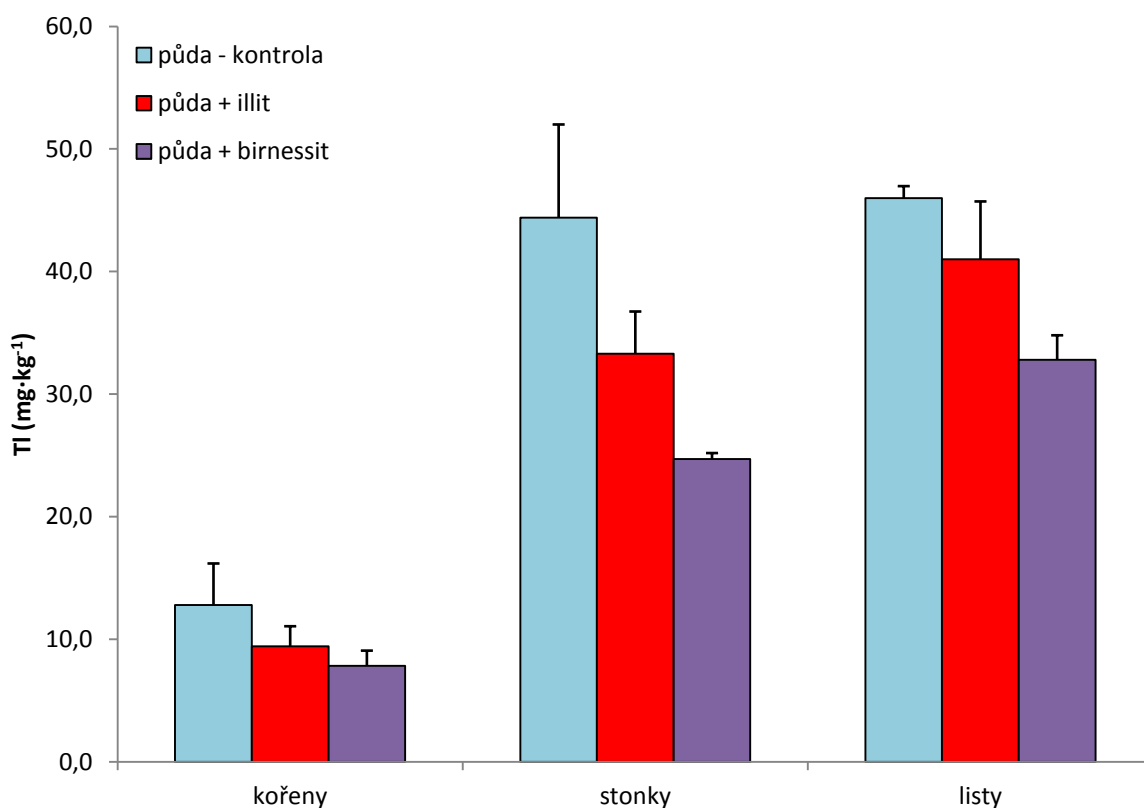
Graf 2: Výnos biomasy hořčice (g), rendzina.



Množství biomasy hořčice pěstované na rendzině vykazovalo opačný trend, než tomu bylo u rostlin pěstovaných na regozemi. U vzorků půd ošetřených illitem bylo množství nadzemní biomasy (stonky, listy) minimálně o  $\frac{1}{3}$  větší, než u půd ošetřených birnessitem (graf 2, tabulka 4). Množství biomasy kořenů bylo u kontrolního vzorku a vzorku ošetřeného illitem shodné, v půdě ošetřené birnessitem množství vyprodukovaných kořenů pokleslo. To zřejmě souvisí s tím, že oxidy Mn v rendzině nějakým způsobem limitují dostupnost K pro rostliny.

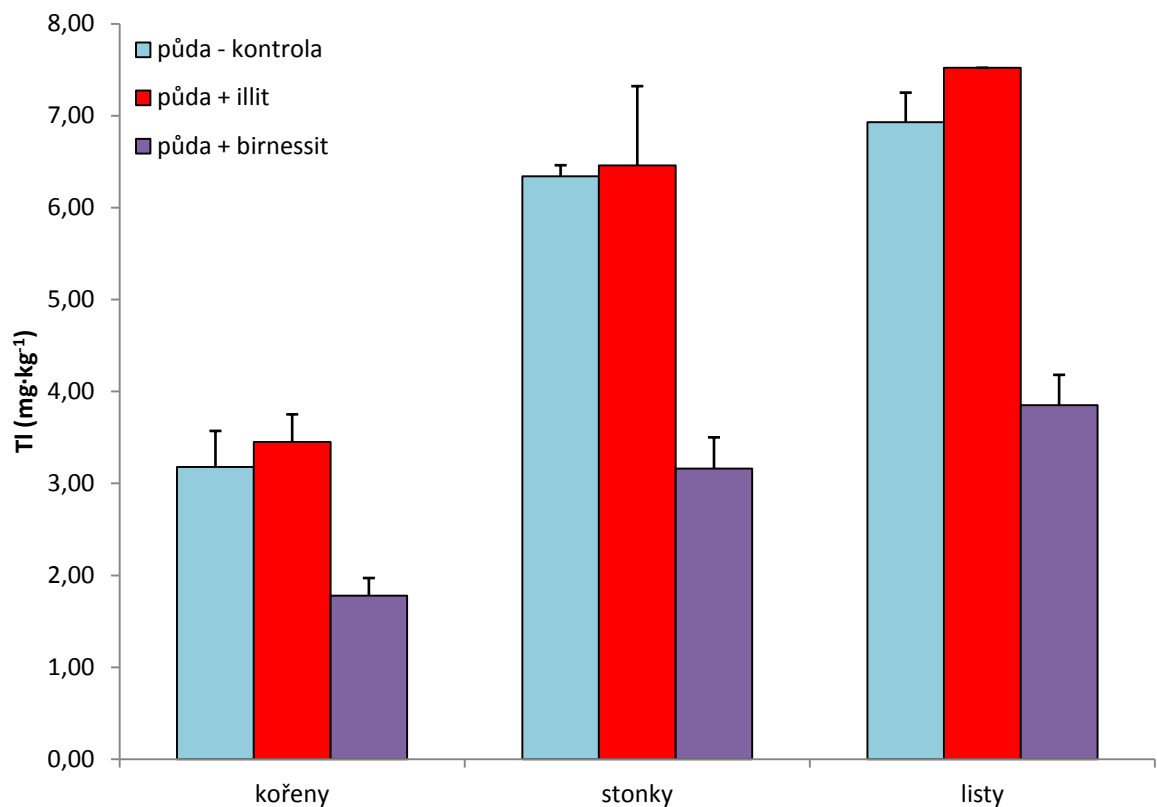
## 5.2. Vstup Tl do rostlinných tkání

Graf 3: Množství Tl ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) v biomase, regozem.



U regozemě i rendziny bylo více Tl naakumulováno ve stoncích a listech než v kořenech, což dokazuje značnou translokaci Tl v rostlině. V případě regozemě bylo množství Tl v kořenech, stoncích a listech hořčice největší u kontrolního vzorku. Nejméně Tl bylo naopak přijato rostlinami ve vzorku půdy, která byla ošetřena birnessitem, protože zde díky birnessitu došlo k jeho totálnímu vyčerpání z půdy. Rostliny pěstované ve variantě ošetřené illitem vykazovaly také jeho snížené množství, tento rozdíl však nebyl tak výrazný. Nejvíce Tl akumulovaly listy a stonky, nejméně ho bylo přítomno v kořenech rostlin.

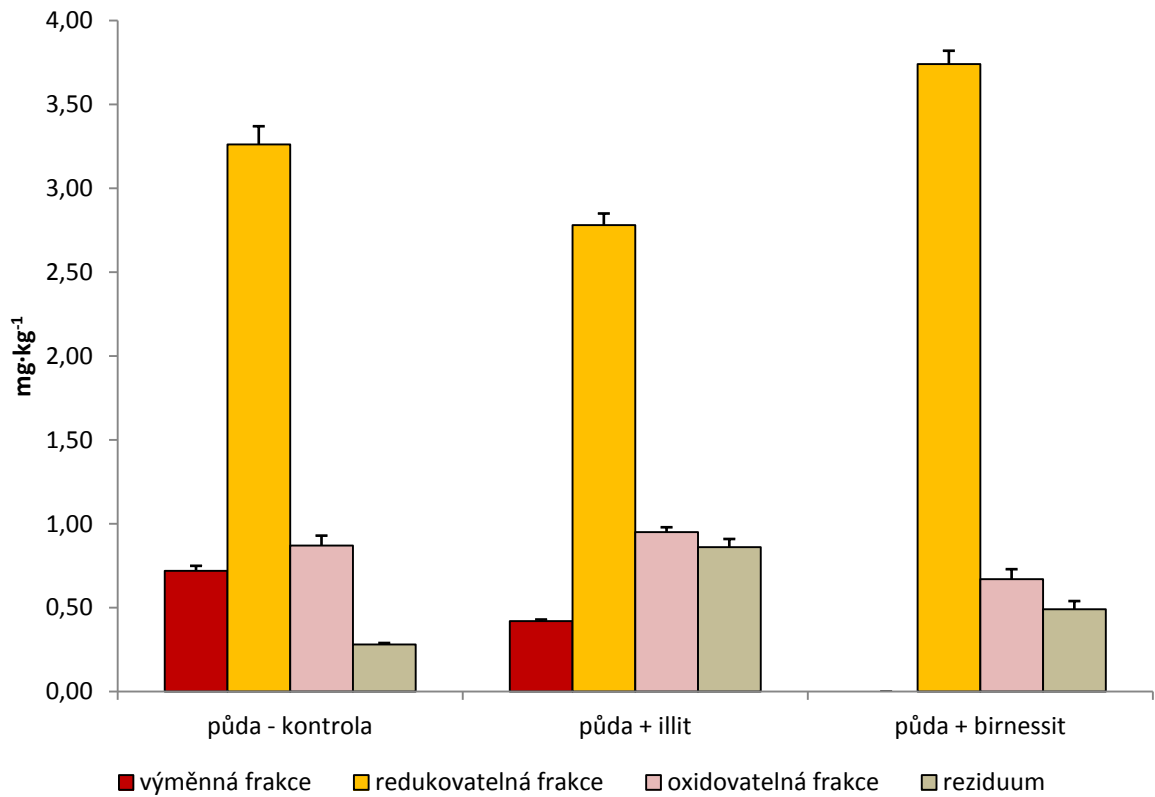
Graf 4: Množství Tl ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) v biomase, rendzina.



V případě rendziny bylo množství Tl absorbovaného rostlinami nejvyšší u varianty s illitem a o něco méně (0,X g) ho bylo akumulováno rostlinami vypěstovanými v kontrolní variantě experimentu. V těchto půdách je pravděpodobná především koprecipitace Tl s nově vznikajícími karbonáty za současného rozpouštění  $\text{CaCO}_3$ . Koprecipitace probíhá i navzdory aplikovanému illitu, kterým byla rendzina ošetřena. Je tak zřejmé, že imobilizace Tl pomocí illitu je výrazně limitována celkovým chemismem půdy. Nejméně Tl naakumulovaly rostliny pěstované ve variantě ošetřené birnessitem a to téměř o 50 % než u předešlých dvou variant.

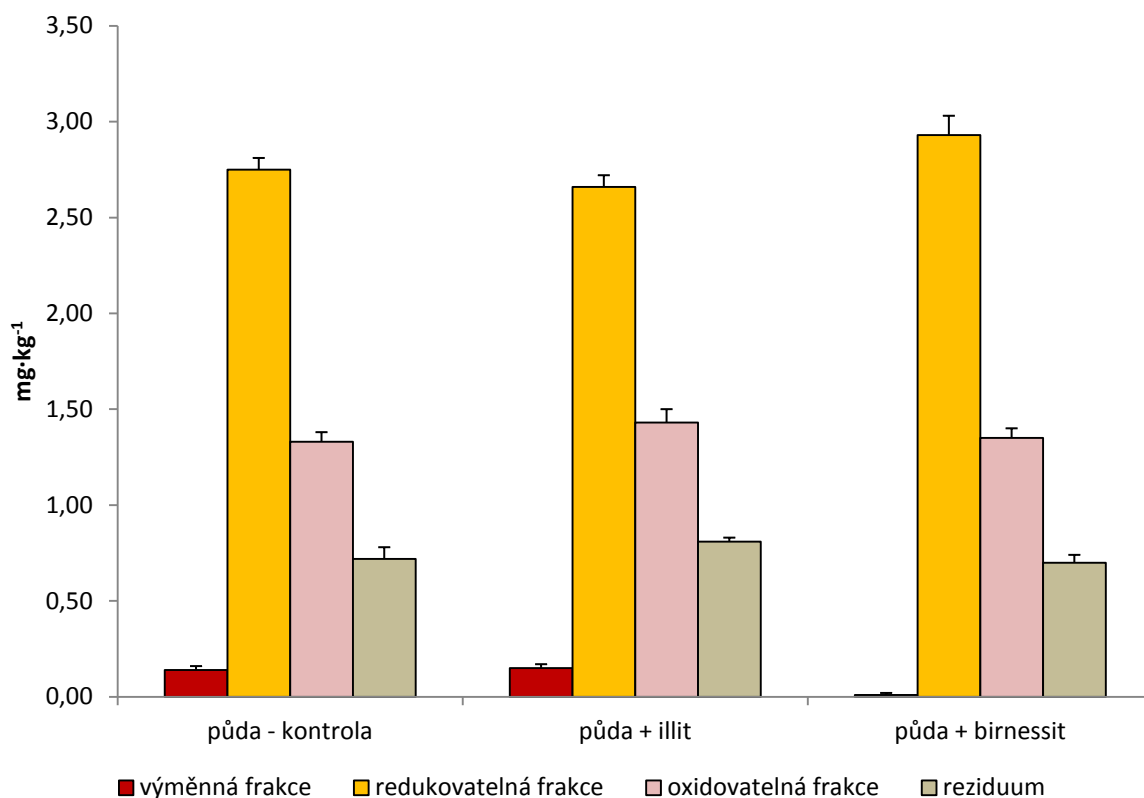
### 5.3. Thalium v rhizosféře

Graf 5: Frakcionace Tl v rhizosféře hořčice, regozem.



Nejvíce labilního Tl (asociovaného s výměnnou frakcí) bylo v regozemi v kontrolním vzorku. Po přidání illitu se jeho množství snížilo u stonků o 25 % a u listů o 11 %. V případě birnessitu došlo ke kvantitativní transformaci labilního Tl na jeho redukovatelnou formu. Nejvíce Tl bylo asociováno s redukovatelnou frakcí. U varianty s illitem je patrný posun v množství redukovatelného Tl směrem k reziduální frakci. Množství Tl v oxidovatelné frakci je zanedbatelné, nepředpokládá se tvorba stabilních komplexů s organickou hmotou.

Graf 6: Frakcionace Tl v rhizosféře hořčice, rendzina.



Ošetření rendziny illitem výrazně nesnížilo množství labilního Tl, naproti tomu birnessit, stejně jako u regozemě, vyčerpá labilní Tl z půdy. Nejvíce Tl je vázáno v redukovatelné frakci. I v tomto případě je vidět posun Tl směrem k reziduální frakci při ošetření půdy illitem. Stejně jako v předcházejícím případě je vazba Tl s organickou hmotou (reprezentovanou oxidovatelnou frakcí) zanedbatelná.

## 6. Diskuze

Experiment, který je v této diplomové práci popsán, je první svého druhu, a proto je srovnání výsledků s dříve publikovanými pracemi nemožné. Vaněk et al (2010) zkoumali množství Tl, které byla schopná akumulovat hořčice bílá.

Aplikace minerálů ovlivnila výnosy biomasy hořčice bílé u obou půd. U regozemě ošetřené birnessitem došlo ke značnému zvýšení výnosu stonků a listů oproti kontrole a variantě ošetřené illitem, kde bylo množství vyprodukované biomasy téměř stejné. To zřejmě souvisí s redukcí dostupného Tl a jeho sníženému inhibičnímu vlivu na pěstované rostliny.

Stejně tak u rendziny ošetřené illiem došlo ke zvýšení množství nadzemní biomasy. Tento fakt poukazuje na pozitivní roli illitu jako látky, která imobilizuje Tl, a tím brání jeho vstupu do pěstovaných rostlin. Naopak, při ošetření rendziny birnessitem, došlo ke značnému poklesu výnosu nadzemní biomasy. To mohlo být způsobeno fyto toxickým působením Mn, jehož zvýšené množství ( $\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) bylo nalezeno v kořenech rostlin. Na druhou stranu bylo nalezeno zvýšené množství Mn (přes  $450 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) i v kořenech rostlin pěstovaných na regozemi, kde však přidání birnessitu do půdy mělo jednoznačný pozitivní efekt na stabilizaci Tl v půdě a zvýšení množství nadzemní biomasy rostlin. Je pravděpodobné, že birnessit v rendzině nějakým způsobem limituje dostupnost K pro rostlinu.

Druhá část experimentu se věnovala množství Tl, které bylo přítomno v jednotlivých částech rostlin. Obecně bylo u obou půd více Tl akumulováno stonky a listy, méně kořeny. To zjištění bylo způsobeno významnou translokací Tl v rostlinných tkáních. Rostliny hořčice pěstované v kontrolní variantě na regozemi obsahovaly největší množství Tl ze všech zkoumaných variant. V listech bylo detekováno až  $46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ve stoncích  $44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a v kořenech  $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  Tl. Koncentrace Tl v rendzině u kontrolního vzorku byla přibližně 7x nižší, než v kontrolním vzorku u regozemě. Z toho vyplývá, že absorpce Tl hořčicí bílou a pravděpodobně i dalšími rostlinami z čeledi *Brassicaceae* je velmi rychlá a silně závislá na typu půdy, zejména celkové mineralogii.

Illit a birnessit v regozemi redukovaly koncentraci Tl v rostlinných tkáních, ale pouze birnessit byl schopen výrazně ovlivnit imobilizaci Tl v půdě a jeho následný vstup do rostlin. Po aplikaci birnessitu do regozemě došlo ke snížení Tl v rostlinné biomase. Ve stoncích se koncentrace Tl snížila až o 44 % a v listech o 29 % v porovnání s kontrolní variantou. Tento trend je připisován silné afinitě Tl k Mn(III, IV) oxidům, kterou např. popsali Jacobson et al

(2005). Asociace oxidů Mn s Tl a oxidace  $Tl^+$  na  $Tl^{3+}$ , které je specificky adsorbováno nebo precipitováno jako ve formě  $Tl_2O_3$  na povrchu oxidů, vede ke snížení mobility Tl a tudíž i ke snížení jeho množství v rostlinné tkáni. Jako další mechanismus imobilizace Tl byla navržena jeho rychlá penetrace do struktury birnessitu, tj. strukturních K-výměnných pozic. Vliv illitu na vstup Tl do rostlin byl u regozemě méně výrazný, množství Tl ve stoncích se snížilo max. o 25 % a v listech o 11 % oproti kontrolní variantě. Přesto, že jsou tyto hodnoty statisticky neprůkazné, poukazují na úbytek Tl v rostlinné biomase a tak i na určitou schopnost illitu imobilizovat Tl.

Naopak ošetření rendziny illitem nemělo vliv na snížení množství Tl v hořčici bílé a dokonce došlo ke zvýšení jeho obsahu o 2 – 8 %. V těchto půdách lze očekávat především koprecipitaci Tl s nově vznikajícími karbonáty za současného rozpouštění  $CaCO_3$ . Tento mechanismus se zdá být hlavním procesem kontrolujícím vstup Tl do rostlin v karbonátových půdách. Koprecipitace probíhá i navzdory aplikovanému illitu, kterým byla rendzina ošetřena. Je tak zřejmé, že imobilizace Tl pomocí illitu je výrazně limitována celkovým chemismem půdy. Aplikace birnessitu do rendziny měla za následek značnou redukci vstupu Tl do hořčice, podobně jako u regozemě. Akumulace Tl v rostlinné biomase se značně snížila, v kořenech byl zaznamenán pokles koncentrace Tl až o 44 %, ve stoncích o 50 % a v listech o 45 % v porovnání s kontrolní variantou.

Rhizosféru obou studovaných půd lze charakterizovat přítomností Tl, které je majoritně asociováno s redukovatelnou frakcí (korespondující přibližně s množstvím půdních oxidů), dosahující až 64 % (regozem) a 56 % (rendzina) z celkového obsahu Tl (graf 5, 6; tabulka 4, 5). Regozem navíc obsahuje větší množství labilního Tl (asociovaného s výměnnou frakcí). Kvůli nízké hodnotě KVK (tabulka 3) u obou půd, a tedy i relativně nízkou potenciální efektivitou povrchové sorpce, je navržena přítomnost snadno rozpustných nebo desorbovaných frakcí Tl. Retence labilního Tl v rendzině byla s největší pravděpodobností ovlivněná přítomností  $CaCO_3$ , s ohledem na popsanou asociaci Tl s karbonáty v alkalických půdách (Yang et al., 2005). Význam vazby Tl na oxidovatelnou frakci, připisovaný chemisorpci Tl na půdní organické hmotě, se zdá být minimální (graf 5, 6). Komplexace Tl s většinou nízkomolekulárních organických kyselin ( $\log K = 0,5 - 2,0$ ) a fulvokyselinami ( $\log K = 3,3 - 4,8$ ) je slabá (Kaplan et al, 1998).

Při ošetření regozemě illitem došlo k poklesu množství Tl vázaného na výměnnou a redukovatelnou frakci. U výměnné frakce byl zaznamenán pokles Tl o ~ 42 % a u

redukovatelné frakce o ~ 15 %. Navíc došlo ke zvýšení reziduální frakce Tl (graf 5). Tento posun v rovnováze Tl směrem k reziduální frakci potvrzuje jeho efektivní fixaci illitem. Birnessit, aplikovaný do regozemě, způsobil kvantitativní vyčerpání labilního Tl z rhizosféry (graf 5). To přibližně odpovídá nárůstu obsahu redukovatelné frakce Tl (~ 14 %). Podobný trend s posunem Tl směrem k reziduální frakci byl zaznamenán i u rendziny (~ 6 %). Takové chování Tl dokazuje zřetelnou roli Mn oxidů v dynamice Tl v systému půda – rostlina.

Rendzina, ošetřená illitem, nevykazovala změnu distribuce ve frakcionaci Tl (graf 6). Tyto výsledky jsou v dobré shodě s daty popisující vstup Tl do rostlinných tkání (graf 3; 4) a zřetelně demonstrují vztah mezi obsahem labilního Tl v půdě a jeho množstvím v rostlinných tkáních. Při částečném rozpouštění birnessitu v rhizosféře v důsledku redukce Tl se předpokládá uvolnění Mn za přítomnosti kořenových exudátů. Toto tvrzení podporuje zvýšená koncentrace Mn v kořenech rostlin pěstovaných na půdě ošetřené birnessitem (10 x větší koncentrace než v půdě bez birnessitu).

Aplikace jednotlivých aditiv do půdy neměla vliv na změnu půdního pH (< 0,2 jednotky) díky pufrací kapacitě obou studovaných půd. Nicméně nízké  $pH_{ZPC}$  (pH nenabitého povrchu půdy) birnessitu (< 4) (tabulka 3) (Bidoglio et al. 1993) naznačuje tendenci Mn oxidů ke zvyšování půdního pH, díky převládající protonaci jejich povrchu.



## 7. Závěr

Tato práce navazuje na předešlý výzkum, který se zabýval biologickou dostupností Tl pro hořčici bílou (*Sinapis alba* L.). Podle předpokladů, vyplývajících z vědecké hypotézy, došlo po ošetření půdy illitem a birnessitem ke snížení množství Tl absorbovaného v rostlinné tkáni, kdy nejvíce Tl bylo zaznamenáno v nadzemní biomase. Ke zvýšení množství biomasy hořčice došlo jen u regozemě ošetřené birnessitem a rendziny ošetřené illitem. Data prezentovaná v této práci demonstrují, že aplikace birnessitu do kontaminované půdy může efektivně transformovat Tl z labilní (lehce mobilizované) frakce do redukovatelné formy. Tím dojde ke snížení biologicky dostupného Tl pro rostliny a ke snížené akumulaci v rostlinných tkáních. Birnessit, aplikovaný do půd, značně redukoval vstup Tl do rostlin ve srovnání s kontrolním vzorkem, který nebyl takto ošetřený. Efekt illitu na imobilizaci a absorpci Tl rostlinami byl méně výrazný a u rendziny nebyl jeho vliv na imobilizaci Tl dokonce prokázán. Použitelnost illitu pro stabilizaci Tl se zdá být silně závislá a limitovaná minerálním složením půdy. Použití birnessitu jako půdního aditiva se zdá být efektivní a environmentálně přijatelné řešení pro půdy kontaminované Tl.

## 8. Seznam použité literatury

- Adriano, D. C. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag. New York. 533 p. ISBN: 0387961585.
- Adriano, D. C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments, Biochemistry, Bioavailability and Risk of Metals (2<sup>nd</sup> edition). Springer-Verlag. New York. 867 s. ISBN: 0387986782.
- Al-Najar, H., Schulz, R., Römheld, V. 2003. Plant availability of thallium in the rhizosphere of hyperaccumulator plants: a key factor for assessment of phytoextraction. Plant and Soil. 249. 97-105.
- Al-Najar, H., Kaschl, A., Schulz, R., Römheld, V. 2005. Effect of thallium fractions in the soil and pollution origins on Tl uptake by hyperaccumulator plants: a key factor for the assessment of phytoextraction. International Journal of Phytoremediation. 7 (1). 55-67.
- Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A. 2003a. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. Environmental Pollution. 125 (3). 337-344.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. 2003b. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. The Science of The Total Environment. 305 (1-3). 1-12.
- Arias, M., Barral, M. T., Mejuto, J. C. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere. 48 (10). 1081-1088.
- Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Sidoli, C. M. D., Reeves, R. D. 1994. The possibility of *in situ* heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal accumulating plants. Resources, Conservation and Recycling. 11. 41-49.
- Balasoïu, C. F., Zagury, G. J., Deschênes, L. 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. The Science of the Total Environment. 280 (1-3). 239-255.
- Banhart, F. 1997. The transformation of graphitic onions to diamond under electron irradiation. Journal of Applied Physics. 81. 3440-3445.

- Bidoglio, G., Gibson, P. N., O'Gorman, M., Roberts, K. J. 1993. X-ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57. 2389-2394.
- Boisson, J., Ruttens, A., Mench, M., Vangronsveld, J. 1999. Evaluation of hydroxyapatite as metal immobilization soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environmental Pollution*. 104. 225-233.
- Bowen, H. J. M. 1966. *Trace Elements in Biochemistry*. Academic. New York. 241 s. ISBN: 0121209563.
- Brown, S., Chaney, R. L., Hallfrisch, J. G., Xue, Q. 2003. Effects of biosolids processing on lead bioavailability in urban soil. *Journal of Environmental Quality*. 32. 100-108.
- Brown, S., Chaney, R., Hallfrisch, J., Ryan, J. A., Berti, W. R. 2004. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium. *Journal of Environmental Quality*. 33. 522-531.
- Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J., Vangronsveld, J. 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution*. 138. 34-45.
- Cao, X., Ma, L. Q. 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution*. 132 (3). 435-442.
- Cao, X., Ma, L. Q., Rhue, D. R., Appel, C. S. 2004. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*. 131 (3). 435-444.
- Carlson, L., Bigham, J. M., Schwertmann, U., Kyek, A., Wagner, F. 2002. Scavenging of As from Acid mine drainage by Schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology*. 36. 1712-1719.
- Ciccu, R., Ghiani, M., Serci, A., Fadda, S., Peretti, R., Zucca, A. 2003. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering*. 16. 187-192.
- Clark, R.B., Ritchey, K.D., Baligar, V.C. 2001. Benefits and constraints for use of FGD products on agricultural land. *Fuel*. 80. 821-828.

- Durrant, P. J., Durrant, B. 1970. *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons. New York. 1250 s. ISBN: 0608310131.
- Dutrizac, J. E. 1977. The Behavior of Thallium during Jarosite Precipitation. *Metallurgical and materials transactions*. 28 B. 765-776.
- Fendorf, S. E. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*. 67 55-71.
- Forth, W., Rummel, W. 1975. Gastrointestinal Absorption of Heavy Metals. *Pharmacology of Intestinal Absorption of Drugs*. 2. 599-746.
- Friesl, W., Lombi, E., Horak, O., Wenzel, W. W. 2003. Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 166. 191-196.
- García-Sánchez, A., Alastuey, A., Querol, X. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *The Science of the Total Environment*. 242. 179-188.
- García-Sánchez, A., Alvarez-Ayuso, E., Rodriguez-Martin, F. 2002. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilisation in two polluted mining soils. *Clay minerals*. 37 (1). 187-194.
- García, M. A., Chimenos, J. M., Fernandez, A. I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F. 2004. Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*. 56 (5). 481-491.
- Garrido, F., Illera, V., Garcia-Gonzalez, M. T. 2005. Effect of the addition of gypsum – and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry*. 20 (2). 397-408.
- Gha, H., Saiers, J. E., Brooks, S., Jardine, P., Jayachandran, K. 2001. Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand. *Journal of Contaminant Hydrology*. 49 (3–4). 311-334.
- Gray, C. W., Dunhan, S. J., Dennis, P. G., Zhao, F. J., McGrath, S. P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and redmud. *Environmental Pollution*. 142. 530-539.

- Gräfe, M., Nachttegaal, M., Sparks, D. L. 2004. Formation of metalarsenate precipitates at the goethite–water interface. *Environmental Science and Technology*. 38 (24). 6561-6570.
- Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N. W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*. 131. 495-504.
- Hartman, R. T., Jacoby, B. 1984. Absorption and translocation of Cd in bush beans (*Phaseolus vulgaris*). *Physiologia Plantarum*. 61 (4). 670-674.
- Hettiarachchi, G. M., Pierzynski, G. M., Ransom, M. D. 2001. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *Journal of Environmental Quality*. 30 (4). 1214-1221.
- Hsu, J. H., Lo, S. L. 2000. Characterisation and extractability of copper, manganese, and zinc in swine manure composts. *Journal of Environmental Quality*. 29 (2). 447-453.
- Chen, H. M., Zheng, C. R., Tu, C., Shen, Z. G., 2000. Chemical methods and phytostabilization of soil contaminated with heavy metals. *Chemosphere*. 41. 229-234.
- Chirenje, T., Ma, L. Q. 1999. Effects of acidification on metal mobility in a papermill-ash amended soil. *Journal of Environmental Quality*. 28. 760-767.
- Chlopecka, A., Adriano, D. C. 1996. Mimicked *in-situ* stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science and Technology*. 30. 3294-3303.
- IPCS. 1996. Thallium. International Program of Chemical Safety, Environmental Health Criteria 182. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Jackson, B. P., Miller, W. P., 2000. Soil solution chemistry of a fly ash-, poultry litter-, and sewage sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality*. 29 (2). 430-436.
- Jacobson, A. R., McBride, M. B., Baveye, P., Steenhuis, T. S. 2005. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment*. 345. 191-205.
- Jain, A., Raven, K. P., Loeppert, R. H. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science and Technology*. 33. 1179-1184.

- James, B. R., Bartlett, R. J. 1983. Behavior of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*. 12. 177-181.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2000. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton. Florida. s. 432.
- Kaplan, D. I., Adriano, D. C., Sajwan, K. S. 1990. Thallium toxicity in bean. *Journal of Environmental Quality*. 19. 359-365.
- Kaplan, D. I., Mattigod, S. V. 1998. Aqueous Geochemistry of Thallium. In: Nriagu, J. O. (ed.). *Thallium in the Environment*. John Wiley & Sons. New York. p. 15-29. ISBN: 0471177555.
- Karlsson, U. 2006. Environmental levels of thallium – Influence of redox properties and anthropogenic sources. *V Frolunda*, 2/2006.
- Kemper, F. H., Bertram, H. P. 1991. Thallium. In *Metals and Their Compounds in the Environment*. VCH, New York, 1438 s., 1227-1241.
- Konětopský, A., Gošová, R. 1997. Periodická soustava prvků. MC nakladatelství, Moldavská 11, Brno. Vydání 2000 ks.
- 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.
- Kurz, H., Schulz, R., Römheld, V. 1999. Selection of cultivars to reduce the concentration of cadmium and thallium in food and fodder plants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 162. 323-328.
- LaCoste, Ch., Robinson, B., Brooks, R. 2001. Uptake of Thallium by vegetables: its significance for human health, phytoremediation, and phytomining. *Journal of plant nutrition*. 24. 1205-1215.
- Lee, S-H., Lee, J-S., Choi, Y. J., Kim, J-G. 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere*. 77. 1069-1075.
- Leupin, O. X., Hug, S. J. 2005. Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research*. 39 (9). 1729-1740.

- Lombi, E., Zhao, F.-J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S. P. 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution*. 118 (3). 435-443.
- Lothenbach, B., Furrer, G., Scharli, H., Schulin, R. 1999. Immobilization of heavy metals by montmorillonite compounds: effect of ageing and subsequent acidification. *Environmental Science and Technology*. 33. 2945-2952.
- Madejón, P., Murillo, J. M., Marañón, T., Lepp, N. W. 2007. Factors affecting accumulation of thallium and other trace elements in two wild Brassicaceae spontaneously growing on soils contaminated by tailings dam waste. *Chemosphere*. 67. 20-28.
- Madrid, F., Florido M. C., Madrid, L. 2009. Trace Metal Availability in Soils Amended with Metal-Fixing Inorganic Materials. *Water, Air and Soil Pollution*. 200. 15-24.
- Makridis, H., Amberger, A. 1989. Wirkung steigender Thallium – Konzentrationen auf Stoffproduktion und Aufnahme von Thallium und Andersen Mineralstoffen durch Buschbohnen und Grünraps in Nährlösungsversuchen. *Landwirtschaftliche Forschung*. 42. 333-334.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B. 2004. Natural speciation of Zn at the micrometer in a clayey soil using X-ray fluorescence, adsorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68 (11). 2467-2483.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., Suarez, D. L. 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science and Technology*. 36 (5). 976-981.
- Manzo, L., Sabbioni, E. 1987. Thallium. In *Handbook on Toxicology of Inorganic Compounds*. Sailer, H. G. CRC Press, New York, 1024 s., 677-688.
- Martin, H. W., Kaplan, D. I. 1996. Temporal Changes in Cadmium, Thallium, and Vanadium Mobility in Soil and Phytoavailability under Field Conditions. *Water, Air, and Soil Pollution*. 101. 399-410.
- Martin, H. W., Kaplan, D. I. 1998. Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water, Air, and Soil Pollution*. 101. 399-410.

- McGowen, S. L., Basta, N. T., Brown, G. O. 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smeltercontaminated soil. *Journal of Environmental Quality*. 30. 493-500.
- Melamed, R., Cao, X., Chen, M., Ma, L. Q. 2003. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment*. 305 (1-3). 117-127.
- Mench, M. 1998. Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agricultural Ecosystem of Environment*. 67. 175-187.
- Mench, M., Bussiere, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttents, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assuncao, A., Manceau, A. 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment. *Plant and Soil*. 249. 187-202.
- Mestek, O., Polák, J., Juříček, M., Karvánková, P., Koplík, R., Šantrůček, J., Kodíček, M. 2007. Trace element distribution and species fractionation in *Brassica napus* plant. *Applied Organometallic Chemistry*. 21. 468-474.
- Moore, T. J., Rightmire, C. M., Vempati, R. K. 2000. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil and Sediment Contamination*. 9 (4). 375-405.
- Morghan, J. T. 1993. Accumulation of cadmium and selected elements in flax seed grown on a calcareous soil. *Plant and Soil*. 150. 61-68.
- Nriagu, Jerome O. 1998. *Thallium in the Environment*. John Wiley & Sons, Inc, New York. 284 s. ISBN: 0471177555.
- O'Shea, T. A., Mancy, K. H. 1978. The effect of pH and hardness metal ions on the competitive interaction between trace metal ions and inorganic and organic complexing agents found in natural waters. *Water Research*. 12. 703-701.
- Ownby, D. R., Galvan, K. A., Lydy, M. J. 2005. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. *Environmental Pollution*. 136 (2). 315-321.



- Porter, S. K., Scheckel, K. G., Impellitteri, C. A., Ryan, J. A. 2004. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 34. 495-604.
- Puschenreiter, M., Horak, O., Friesl, W., Hartl, W. 2005. Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain – a review. *Plant, Soil and Environment*. 51 (1). 1-11.
- Rai, U. N., Pandey, S., Sinha, S., Singh, A., Saxena, R., Gupta, D. K. 2004. Revegetating fly ash landfills with *Prosopis juliflora* L.: impact of different amendments and Rhizobium inoculation. *Environment International*. 30. 293-300.
- Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., Zouboulis, A. I. 2005. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. *Journal of Hazardous Materials*. 117 (1). 41-53.
- Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A. M., Davidson, C. M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph. 2000. Application of a BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*. 2. 228-233.
- Redman, A. D., Macalady, D. L., Ahmann, D. 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology*. 36 (13). 2889-2896.
- Sager, M. 1994. Thallium. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 45 (1/2). 11-32.
- Sahl, K., Albuquerque, C. A. R., Shaw, D. M. 1978. Thallium. In *Handbook of Chemistry*. Wedepohl, K. H. Springer-Verlag, Berlin. Volume II, Section 5.
- Sajwan, K. S., Paramasivam, S., Alva, A. K., Adriano, D. C., Hooda, P. S. 2003. Assessing the feasibility of land application of fly ash, sewage sludge and their mixtures. *Environmental Research*. 8. 77-91.
- Salomon, W., Forstner, U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part 2. Evaluation of environmental impact. *Environmental Technology Letters*. 1. 506-517.

- Sanchez-Monedero, M. A., Mondini, C., de Nobili, M., Leita, L., Roig, A. 2004. Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter. *Waste Management*. 24. 325-332.
- Sass, B. M., Rai, D. 1987. Solubility of amorphous chromium( III)-iron( III) hydroxide solid solutions. *Inorganic Chemistry*. 26. 2228-2232.
- Sastre, J., Hernandez, E., Rodriguez, R., Alcobe, X., Vidal, M., Rauret, G. 2004. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Science of the Total Environment*. 329. 261-281.
- Seaman, J. C., Arey, J. S., Bertsch, P. M. 2001. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality*. 30 (2). 460-469.
- Sedlak, D. L., Chan, P. G. 1997. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 61. 2185-2192.
- Shaw, D. M. 1952. The geochemistry of thallium. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 2. 118-154.
- Sherman, D. M., Randall, S. R. 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 67 (22). 4223-4230.
- Smith, I. C., Carson, B. L. 1977. Trace Metals in the environment. Ann Arbor Science, USA. Volume 1: Thallium, 138-139.
- Su, D. C., Wong, J. W. C. 2004. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environment International*. 29 (7). 895-900.
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., Manceau, A. 2002. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. *Environmental Science and Technology*. 36. 493-500.

- Tsalev, D. L., Zaprianov, Z. K. 1983. Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Significance. CRC Press, Boca Raton, Florida, 368 s. Volume 1: 196-199.
- Vaněk, A., Komárek, M., Chrastný, V., Bečka, D., Mihaljevič, M., Šebek, O., Panušková, G., Schusterová, Z. 2010. Thallium uptake by white mustard (*Sinapis alba* L.) grown on moderately contaminated soils – Agro-environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*. 182. 303-308.
- Vaněk, A., Komárek, M., Vokurková, P., Mihaljevič, M., Šebek, O., Panušková, G., Chrastný, V., Drábek, O. 2011. Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 191. 170-176.
- Warren, G. P., Alloway, B. J. 2003. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*. 32 (3). 767-772.
- Xiao, T., Guha, J., Boyle, D., Liu, C., Chen, J. 2004. Environmental Concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China. *The Science of the Total Environment*. 318. 223-244.
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., Xie, C. 2005. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of Total Environment*. 341. 159-172.
- Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Cowan, C. E., Resch, C. T. 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Science Society of America Journal*. 53. 418-428.
- Zhang, W., Tong, L., Yuan, Y., Liu, Z., Huang, H., Tan, F., Qui, R. 2010. Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 178. 578-587.
- Zitko, V. 1975. Chemistry, Application, Toxicity, and Pollution Potential of thallium, Fisheries and Marine. Service Research Development Technical Report. 518. 1-41.

## 9. Samostatné přílohy

Tabulka 4: Množství biomasy hořčice, regozem.

<b>Regozem</b>	Kořeny A	Kořeny B	Kořeny C	Stonky A	Stonky B	Stonky C	Listy A	Listy B	Listy C
<b>Biomasa (g)</b>	0,06	0,05	0,10	0,17	0,15	0,29	0,42	0,39	0,70

A – kontrola, B – půda + illit, C – půda + birnessit

Tabulka 5: Množství biomasy hořčice, rendzina.

<b>Rendzina</b>	Kořeny A	Kořeny B	Kořeny C	Stonky A	Stonky B	Stonky C	Listy A	Listy B	Listy C
<b>Biomasa (g)</b>	0,15	0,15	0,10	0,40	0,46	0,28	0,86	1,07	0,63

A – kontrola, B – půda + illit, C – půda + birnessit

Tabulka 6: Množství Tl ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) v jednotlivých částech hořčice, regozem.

<b>Regozem</b>	Kořeny A	Kořeny B	Kořeny C	Stonky A	Stonky B	Stonky C	Listy A	Listy B	Listy C
<b>Biomasa (g)</b>	12,8	9,42	7,82	44,4	33,3	24,7	46,0	41,0	32,8

A – kontrola, B – půda + illit, C – půda + birnessit

Tabulka 7: Množství Tl ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) v jednotlivých částech hořčice, rendzina.

<b>Rendzina</b>	Kořeny A	Kořeny B	Kořeny C	Stonky A	Stonky B	Stonky C	Listy A	Listy B	Listy C
<b>Biomasa (g)</b>	3,18	3,45	1,78	6,34	6,46	3,16	6,93	7,52	3,85

A – kontrola, B – půda + illit, C – půda + birnessit

Tabulka 8: Frakcionace Tl v rhizosféře ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), regozem.

	Výměnná frakce	Redukovatelná frakce	Oxidovatelná frakce	Reziduum
Půda - kontrola	0,72	3,26	0,87	0,28
Půda + illit	0,42	2,78	0,95	0,86
Půda + birnessit	0,00	3,74	0,67	0,49

Tabulka 9: Frakcionace Tl v rhizosféře ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), rendzina.

	Výměnná frakce	Redukovatelná frakce	Oxidovatelná frakce	Reziduum
Půda - kontrola	0,14	2,75	1,33	0,72
Půda + illit	0,15	2,66	1,43	0,81
Půda + birnessit	0,01	2,93	1,35	0,70

Publikované výsledky v Journal of Hazardous Materials (viz příloha na konci diplomové práce).