

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA GEOLOGIE

Metabolismus železa v anoxickém prostředí
hyporheické zóny malého nížinného toku

diplomová práce

Soňa Hospodková

prezenční studium

**Učitelství biologie pro střední školy - Učitelství geologie a ochrany
životního prostředí pro střední školy**

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Martin Rulík, Ph.D.

2011

Čestné prohlášení

Čestně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechna použitá literatura je řádně citována.

V Olomouci 16.5.2011

Soňa Hospodková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat za spolupráci při odběru vzorků Mgr. Václavu Machovi. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Petru Hekerovi, Ph.D. za pomoc z oblasti analytické chemie. Mgr. Janu Filipovi bych chtěla poděkovat za provedení fázové analýzy částic sedimentu a za sdělení cenných informací k metodě RTG fluorescenční spektroskopie, RTG práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie. Zvláště bych chtěla poděkovat vedoucímu práce doc. RNDr. Martinu Rulíkovi, Ph.D. za vedení, konzultace a pomoc při terénním a laboratorním výzkumu.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Soňa Hospodková

Název práce: Metabolismus železa v anoxickém prostředí hyporheické zóny malého nížinného toku

Typ práce: diplomová

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

Vedoucí práce: doc. RNDr. Martin Rulík, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2011

Abstrakt:

Železo představuje jeden z nejvíce zastoupených prvků v zemské kůře. Ve vodách se železo nachází ve dvou formách, v oxickém prostředí se vyskytuje železo ve formě Fe^{3+} , v anoxickém prostředí naopak ve formě Fe^{2+} . Při přechodu Fe z oxického prostředí do anoxického dochází k redukci Fe^{3+} . Železo v hyporheické zóně toku Šitka se nachází především v pevném stavu, se zvyšující se hloubkou sedimentu převažuje železo ve formě Fe^{2+} . Podíl redukce Fe^{3+} na oxidaci organického uhlíku je nepatrný, tvoří 0,05%; významný vliv na oxidaci organického uhlíku má redukce NO_3^- a redukce $(\text{SO}_4)^{2-}$.

Klíčová slova: redukce, trojmocné železo, dvojmocné železo, rozpuštěné a nerozpuštěné formy železa

Počet stran: 54

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Soňa Hospodková

Title: Iron metabolism in anoxic hyporheic environment of a small lowland stream

Type of thesis: bachelor

Institution: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: doc. RNDr. Martin Rulík, Ph.D.

The year of presentation: 2011

Abstract:

Iron is one of the most representative elements in the Earth's crust. In water, iron can be found in two forms, in the aerobic environment iron exists in the form of Fe^{3+} , in anoxic environment, in contrast, Fe^{2+} form dominates. During transition Fe from aerobic to anaerobic environment Fe^{3+} become to be reduced. In hyporheic zone of the Sitka stream, iron occurs mainly in the solid state, while with increasing sediment depth iron in the form Fe^{2+} prevails. The proportion of reduction of Fe^{3+} on the oxidation of organic carbon is negligible, being 0,05%, while reduction of both NO_3^- and sulfate (SO_4^{2-}) is much more important.

Keywords: reduction, ferrous iron, ferric iron, dissolved and indissolved forms of iron

Number of pages: 54

Language: Czech

1 Obsah

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Obsah..... | 5 |
| 2 | Cíle diplomové práce | 7 |
| 3 | Úvod..... | 8 |
| 3.1 | Koloběh železa | 8 |
| 3.2 | Výskyt železa ve vodách..... | 9 |
| 4 | Metabolismus Fe..... | 11 |
| 4.1 | Hyporheická zóna toku..... | 11 |
| 4.1.1 | Metabolismus železa ve vodách | 11 |
| 4.1.2 | Reakce Fe se sulfidy | 12 |
| 4.1.3 | Reakce Fe s organickými látkami..... | 12 |
| 4.1.4 | Reakce s fosfáty..... | 12 |
| 4.2 | Redukce Fe a její podmínky | 13 |
| 4.2.1 | Závislost redukce Fe na výskytu jiných sloučenin | 13 |
| 4.2.2 | Význam redukce Fe pro okolní prostředí..... | 18 |
| 5 | Metodika | 22 |
| 5.1 | Lokalita Sítka | 22 |
| 5.2 | Odběr vzorků:..... | 23 |
| 5.3 | Laboratorní část:..... | 24 |
| 5.3.1 | Stanovení forem Fe fotometrickou metodou s 1,10- fenantrolínem...24 | |
| 5.3.2 | Stanovení Fe atomovou absorbní spektrofotometrii | 26 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.3.3 | Mineralizace vzorků | 26 |
| 5.3.4 | Atomová absorbční spektrometrie (AAS)..... | 27 |
| 5.3.5 | Fázová analýza vzorků dnových sedimentu z toku Sitka | 28 |
| 6 | Výsledky | 33 |
| 6.1 | Fázové analýzy sedimentu hyporheické zóny toku Sitka..... | 33 |
| 6.1.1 | RTG fluorescenční spektroskopie | 33 |
| 6.1.2 | RTG prášková difrakce | 34 |
| 6.1.3 | Mössbauerova absorbční spektroskopie | 34 |
| 6.2 | Fyzikálně-chemické charakteristiky intersticiální a povrchové vody toku Sitka..... | 37 |
| 6.3 | Závislost redukce Fe na obsahu O ₂ | 38 |
| 6.4 | Celkové železo v hyporheické zóně toku Sitka..... | 40 |
| 6.5 | Stanovení podílu frakcí Fe v podélném profilu štěrkopískového náplavu . | 41 |
| 6.6 | Vertikální distribuce železa v sedimentu toku Sitka | 41 |
| 6.7 | Stechiometrické stanovení podílu redukce Fe na oxidaci organického uhlíku..... | 44 |
| 7 | Diskuse..... | 46 |
| 7.1 | Abiotické a biotické faktory redukce Fe..... | 46 |
| 7.2 | Celkové Fe v hyporheické zóně toku Sitka | 47 |
| 7.3 | Podíl Fe v podélném profilu štěrkopískového náplavu toku Sitka | 48 |
| 7.4 | Vertikální distribuce Fe v sedimentu toku Sitka | 49 |
| 7.5 | Podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku | 49 |
| 8 | Závěr | 51 |
| 9 | Literatura..... | 52 |

2 Cíle diplomové práce

Cílem mé diplomové práce je stanovení forem železa ve vzorcích intersticiální vody a určení podílu jednotlivých forem. Provést na odebraném sedimentu z toku Sítka strukturní analýzu částic pomocí Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové fluorescenční spektroskopie. Ze získaných výsledků určit pomocí stechiometrie podíl redukce Fe^{3+} na možné oxidaci organického uhlíku. Pokusit se detekovat v intersticiálním prostředí bakterie schopné redukce Fe^{3+} .

3 Úvod

Význam železa znali již naši předkové, ne nadarmo je po tomto prvku pojmenována jedna epocha ve vývoji lidstva, doba železná. Na zemském povrchu je hojně zastoupeno a to především v horninách, nemalý význam zaujímá také jako biogenní prvek.

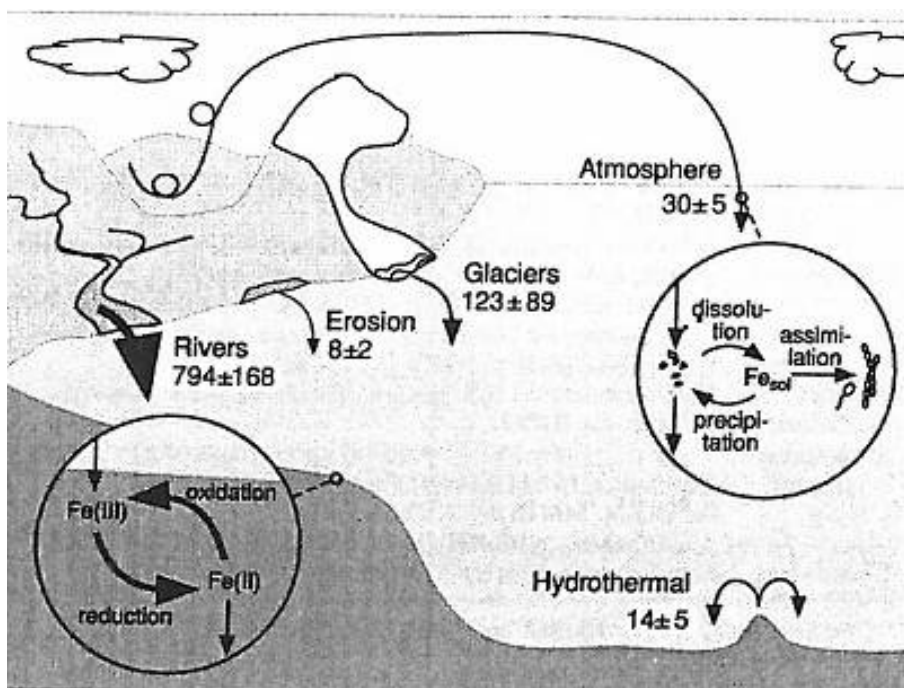
Železo náleží do skupiny přechodných kovů. V periodické tabulce prvků se nachází ve 4. periodě, VIII B skupině. Spolu se kobaltem a niklem tvoří triádu železa. Má vysoké teploty tání (1535°C) a varu (2750°C). Vyskytuje se ve stálých oxidačních stavech 0, II, III, IV a VI. Stálost oxidačních čísel roste s vyšším atomovým číslem. Vazby atomů železa s jinými sloučeninami jsou kovalentního charakteru. Je to neušlechtilý kov, který je značně afinitní ke kyslíku, na vlhkém vzduchu často rezaví (Kameníček 2009).

Kovy se obecně v přírodě vyskytují ve vazbě s elektronegativními sloučeninami. Železo patří mezi prvky s malými atomovými poloměry, proto tvoří sloučeniny s jednoduchými anionty (Cl^- , F^- , O_2^-) nebo se složitějšími anionty, které ale vždy obsahují atomy kyslíku: CO_2^- , SiO_4^- , $(\text{PO}_4)^{3-}$ (Jursík 2002).

3.1 Koloběh železa

Železo (dále jen „Fe“) představuje jeden z nejvíce zastoupených prvků v zemské kůře. Nejrozšířenější železnou rudou je pyrit Fe_2S , dále je železo značně zastoupeno v hematitu Fe_2O_3 , magnetitu Fe_3O_4 , v malém množství se nachází v silikátových minerálech (olivínech, amfibolech, pyroxenech). V anoxickém prostředí a v podmínkách neutrálního pH dochází k uvolňování Fe z horninového prostředí do vodních ekosystémů. Z hornin se železo uvolňuje samostatně jen ve velmi malém množství, lépe se rozpouští za přítomnosti CO_2 , huminových kyselin a kyseliny sírové (obr. 1). Do oceánů je nejvíce Fe transportováno z vodních toků, malé množství železa proudí do oceánů z hydrotermálních výronů. Zde se vyskytuje rozpuštěné železo, při vývěrech vody dochází k oxidaci Fe a usazení pevných forem Fe na okraji vývěrů. Do vod se železo dostává také z umělých zdrojů a to z průmyslu (drátovny...), z vodovodního potrubí.

Dýcháním mikroorganismů a abiotickou redukcí je Fe ukládáno do sedimentárních vrstev a z těchto vrstev je poté oxidováno do vodního sloupce. Důležitým předpokladem pro oxidaci Fe ze sedimentu je přítomnost O₂ (Canfield et al. 2005).



Obr.1: Koloběh železa (Canfield et al. 2005)

3.2 Výskyt železa ve vodách

Železo je přechodný kov, který se ve vodách vyskytuje ve 2 fázích, v oxidačních stupních II a III. Přítomnost forem Fe závisí na podmínkách, které ve vodě panují.

Železo v oxidačním stupni II (dále jen „Fe²⁺“) se nachází ve vodách o nízkém obsahu kyslíku a vysokém obsahu CO₂. Nejvyšší koncentrace Fe²⁺ jsou obsaženy v podzemních vodách a při dně nádrží a jezer. Důkaz přítomnosti Fe²⁺ v podzemních vodách, můžeme pozorovat při vývěrech podzemních vod, kde se tvoří červenohnědé sraženiny tohoto prvku. Železo v oxidačním stupni III se nachází především

v povrchových vodách, kde je velké procento nasycení vody kyslíkem. Fe^{2+} se často ve vodách váže ve formě FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeS . Výskyt rozpuštěného Fe^{2+} je tedy limitován rozpustností výše uvedených sloučenin. V přírodních vodách je nejčastěji Fe^{2+} vázáno ve formě FeCO_3 , u silně alkalických vod je Fe^{2+} pak nejčastěji vázáno ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_2$. V přírodních vodách, které obsahují sulfan, může být rozpustnost Fe limitována v širokém rozmezí pH rozpustností FeS . V podzemních vodách obsahujících hydrogenuhličitan se vyskytuje forma rozpuštěného železa v oxidačním stupni II (hydratované ionty Fe^{2+} , nebo též FeOH) (Pitter 1990).

Železo v oxidačním stupni III (dále „ Fe^{3+} “) jen se vyskytuje v povrchových vodách s vysokým obsahem kyslíku. Rozpuštěné formy Fe^{3+} závisí na hodnotě pH vody a na přítomnosti jiných sloučenin, mezi nejčastější patří Fe^{3+} (pouze ve vodách silně kyselých), $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (Pitter 1990). Ve vodách, obsahujících sulfidy, fosforečnany či sloučeniny křemíku se Fe^{3+} váže ve formě Fe_2S_3 , FePO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)^3$. Kromě toho Fe^{3+} často tvoří v přírodních vodách komplexy s huminovými kyselinami.

V povrchových vodách se vyskytuje Fe v řádu desetin až setin mg/l. Běžně obsahují povrchové vody koncentrace kolem 0,5 mg/l. Podzemní vody obsahují díky svým podmínkám vyšší koncentrace Fe a to v koncentracích až desítek mg/l. U pitných vod by neměl obsah Fe přesáhnout 0,3 mg/l. Ve vodárenských tocích by neměla koncentrace Fe přesáhnout 0,5 mg/l a v ostatních tocích 1,5 mg/l. Vody z ložisek sulfidických rud obsahují železo v koncentracích stovek mg/l, např. vody z lokalit Zlaté Hory (190 mg/l), Kaňk u Kutné Hory (13 000 mg/l) (Pitter 1990).

Vyšší obsah Fe ve vodách ovlivňuje její organoleptické vlastnosti, jako je pach a chuť, dále vyšší obsah Fe způsobuje rezavé zabarvení vody. Železo se nachází ve vodách o pH 7, je považováno za indikátor málo úživných vod. V povrchových vodách železo ovlivňuje životní podmínky živočichů. Velmi často se vysoký obsah Fe projevuje na rybách, kdy dochází ke srážení Fe na žábrách ryb, zhorší se tak výměna plynů což může vést k zadušení ryb. Přítomnost Fe^{2+} zvyšuje nárůst železitých bakterií, které mohou ucpávat potrubí. V průmyslových vodách je výskyt Fe nežádoucí a to z důvodu (koroze materiálu) a narušování technologických procesů (Pitter 1990).

4 Metabolismus Fe

4.1 Hyporheická zóna toku

Hyporheickou zónu toku, neboli hyporheál popisuje Štěrba et al. (2008) jako zvodnělý prostor, který se nachází pode dnem řek, v sedimentech, do kterých stále infiltruje povrchová voda. Povrchová voda se v hyporheálu po určitou dobu zdrží a poté opět vystupuje na povrch dna toku. Jiní autoři tvrdí, že se jedná o přechodnou zónu mezi povrchovou říční vodou a mezi podzemní vodou sousedního aluvia.

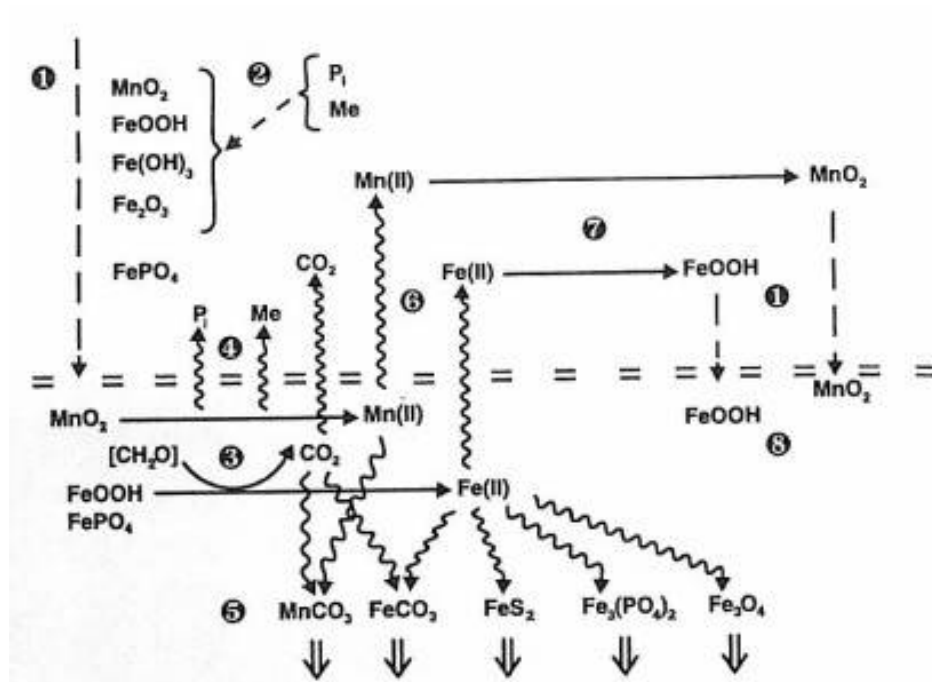
Kyslík, který spolu s povrchovou vodou proudí do hyporheálu, je postupně s narůstající hloubkou vyčerpáván.

Významnou úlohou hyporheálu je jeho podíl na samočištění vody. Další významnou funkcí hyporheálu je jeho využití jako ekologického refugia pro mnohé druhy živočichů. Ti se zde ukrývají při otravách povrchové části řek. V minulých dobách, v období glaciálů, zde našli útočiště některé druhy živočichů.

Hyporheál je ohrožen především vodohospodářskými úpravami dna toků (dláždění dna, vybetonování).

4.1.1 Metabolismus železa ve vodách

Železo se ve vodách nachází společně s manganem. Oba tyto prvky mají měnící se redoxní stavy, což značí, že v přirozeném prostředí se účastní mnoha reakcí. Redoxní změny obou prvků, jsou velmi dobře poznatelné, oba kovy se vyskytují v oxidované formě v pevném stavu, naproti tomu v redukované formě jsou rozpuštěné. Chování Fe v přirozeném prostředí je naznačeno v obrázku 2. Pevné oxidy železa se usazují v suboxické zóně, v této zóně dochází k redukci oxidů Fe za vzniku Fe v oxidačním stupni Fe^{2+} . Pokud suboxická zóna obsahuje uhličitany, fosforečnany nebo sulfidy, pak se Fe^{2+} váže na tyto sloučeniny za vzniku $FeCO_3$, FeS_2 , $Fe_3(PO_4)_2$, Fe_3O_4 , které se usazují na dně zóny. Část redukovaného Fe se uvolní zpět do oxické zóny, dojde k oxidaci za vzniku $FeOOH$. Zároveň se redukce Fe^{3+} podílí na oxidaci organického uhlíku (Nealson a Saffarini 1994).



Obr. 2: Reakce Fe a Mn v prostředí (Nealson a Saffarini 1994).

4.1.2 Reakce Fe se sulfidy

Železo velice silně reaguje se sulfidy za vzniku FeS a dále pak za vzniku pyritu. K těmto reakcím dochází v prostředí o vysokých koncentracích síry. Zároveň však přítomnost vysoké koncentrace sulfidů snižuje význam železa jako akceptoru elektronů v oxidoredukčních procesech v přírodě (Nealson a Saffarini 1994).

4.1.3 Reakce Fe s organickými látkami

Jako úspěšní reducenti Fe se prosadily organické kyseliny, fenoly, chinony. Dokáží velmi rychle redukovat Fe i při nízkém pH (Nealson a Saffarini 1994).

4.1.4 Reakce s fosfáty

Fosfor se často nachází v prostředí, které je bohaté na Fe. Železo je vázané ve formě fosforečnanů. Redukce železa je důležitým procesem v cyklu fosforu, dochází zde k uvolňování fosforu. V oxických podmínkách vytváří redukované Fe minerál vivianit (Fe₃(PO₄)₂·8(H₂O) (Nealson a Saffarini 1994).

4.2 Redukce Fe a její podmínky

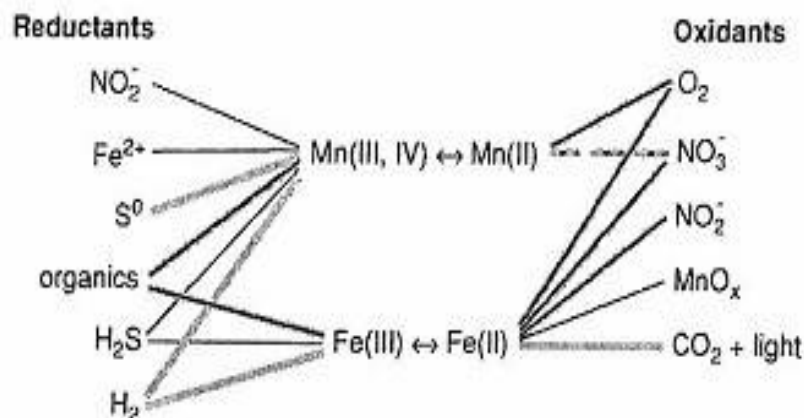
Obecně k redukci kovů dochází v prostředí s velmi nízkým až nulovým obsahem kyslíku, dále je nutný obsah organického uhlíku, z tohoto důvodu rychlost redukce stoupá se zvyšující se hloubkou sedimentu. Standardní redoxní potenciál pro redukci Fe^{3+} je 0,77 V. Tato hodnota je relevantní pouze v případě, že hodnota pH je nízká a Fe^{3+} se nachází v rozpuštěném stavu (Canfield et al. 2005). Pokud hodnota pH je neutrální, pak redoxní potenciál je roven nule.

Častým katalyzátorem redukce Fe jsou mikroorganismy, bakterie. Mezi nejznámější rody bakterií, které redukují Fe, patří rod *Geobacter* a rod *Shewanella*. Bakterie redukují železo v různých formách, jako rozpuštěné i nerozpuštěné. Efektivněji redukují rozpuštěné železo, v podmínkách neutrálního pH a redoxního potenciálu 0.0 V. Aby mohly bakterie redukovat nerozpuštěné železo, musí dojít k přenosu elektronů na povrch buňky, zde difundují do buňky a uvnitř buňky dochází k samotné redukci. Schopnost redukovat nerozpuštěné Fe mají pouze některé bakterie a obecně rychlost takovéto redukce je ve srovnání s redukcí rozpuštěného železa pomalejší (Nealson a Myers 1992).

Nealson a Myers (1992) uvádí, že přítomnost dusičnanů (NO_3^-) inhibuje redukci Fe. Přítomnost amorfního FeOOH limituje redukci sulfátů a zároveň produkci metanu v sedimentu, v důsledku to vede ke sníženému obsahu acetátu a hydrogenu (Lovley a Philips 1988).

4.2.1 Závislost redukce Fe na výskytu jiných sloučenin

Redukované formy Fe reagují spontánně s mnoha jinými sloučeninami (obr. 3). V abiotickém prostředí je pro redukci Fe důležitým reducentem H_2S , z organických sloučenin významně napomáhají redukci Fe chinony.



Obr. 3: Redukční a oxidační sloučeniny Mn a Fe cyklu ve vodním prostředí. Slabé čáry značí abiotické reakce; silné šedé čáry značí reakce, které jsou katalyzovány mikroorganismy; černé silné čáry značí reakce, které nebyly experimentálně dokumentovány (Canfield et al. 2005).

4.2.1.1 Redukce Fe vs redukce sulfátů a metanogenze

Vztah redukce Fe k jiným procesům v sedimentech byl popsán v mnoha studiích. Často je zmiňováno, že redukce Fe^{3+} má vliv na metanogenze a redukcí sulfátů. Lovley a Phillips (1988) ve svém článku uvádí, že pokud je přidán FeOOH do sedimentu, ve kterém je dominantní produkce metanu, pak redukce Fe^{3+} snižuje účinnost metanové produkce z 90% na 50%. Účinnost metanové produkce v sedimentu, který obsahoval Fe^{3+} je o 4 % nižší než v sedimentu bez přidání Fe. Za předpokladu, že redukce sulfátů a metanogenze je inhibována sloučeninou FeOOH , Fe redukční mikroorganismy v zóně Fe redukce nebudou muset soupeřit o podmínky k redukcí se sulfátredukčními a metanogenními mikroorganismy. Inhibice sulfátové redukce a produkce metanu též závisí na fázi, v jaké je Fe^{3+} přítomno. Závislost různých fází Fe na inhibici sulfátové redukce a produkce metanu popsali Lovley a Phillips (1986) z analýz sedimentu řeky Potomac. Krystalické formy Fe bakterie velmi pomalu redukuje a tato redukce nemá významný vliv na redukcí sulfátů a metanovou produkci. Z laboratorních analýz vyplynulo, že Fe-redukující bakterie byly úspěšnější než metanogenní bakterie ve svrchních vrstvách sedimentu řeky Potomac, pokud tato vrstva obsahovala amorfní FeOOH , ale pokud tyto vrstvy obsahovaly železo v jiné fázi, i přesto že bylo o vysoké koncentraci, pak tyto bakterie

nedokázaly konkurovat sulfát redukujícím a metanogením bakteriím. Snížení elektronového toku je kompenzováno zvýšením elektronového toku redukce Fe. Redukce Fe dále inhibuje redukci sulfátů kolem 90 %.

4.2.1.2 Redukce Fe v různých prostředích

Primárně redukce Fe probíhá v prostředí neměnného vodního sloupce s vysokým přísunem organického uhlíku - jako ideální prostředí se jeví sedimenty stojatých vod (rybníků, jezer). Oxidy železa jsou často přítomné ve větším množství ve sladkovodních sedimentech, naopak koncentrace sulfidů je zde velmi nízká (ve svrchních vrstvách). Ve sladkých vodách má železo tendenci se vázat na uhličitany, v oceánech se naopak váže do sulfidů. V marinním prostředí je redukce sulfátů hlavním procesem anaerobního metabolismu uhlíku, i za přítomnosti vysoké koncentrace železa (Roden a Wetzel 1996).

Ačkoliv je redukce Fe^{3+} omezena jen na horních několik cm sedimentu, hraje důležitou roli v oxidaci organického uhlíku, protože tato vrstva obsahuje velké množství nestabilních organických látek (Lovley 1991).

4.2.1.3 Redukce Fe v mokřadech

Roden a Wetzel (1996) odebírali vzorky sedimentu z oblasti, kde nebyla vegetace a místa kde se nacházela sítina druhu *Juncus effusus*, z mokřadu na jihu USA, který obsahoval vysokou koncentraci amorfního Fe_2O_3 . Tyto sedimenty byly dále podrobeny laboratorním analýzám, které ukázaly, že mikrobiální redukce Fe^{3+} potlačila redukci sulfátů a metanogenezi v povrchových sedimentech bez výskytu vegetace. V sedimentech, kde se nacházela vegetace, se redukce Fe podílela na metabolismu uhlíku 65%, zatímco metanogeneze z 22%. Naopak v sedimentech bez vegetace měla metanogeneze 72% podíl na metabolismu uhlíku. Ve sladkovodních sedimentech je metanogeneze hlavním procesem oxidace organického materiálu, pouze za podmínky, že se v sedimentu nevyskytuje amorfní FeOOH .

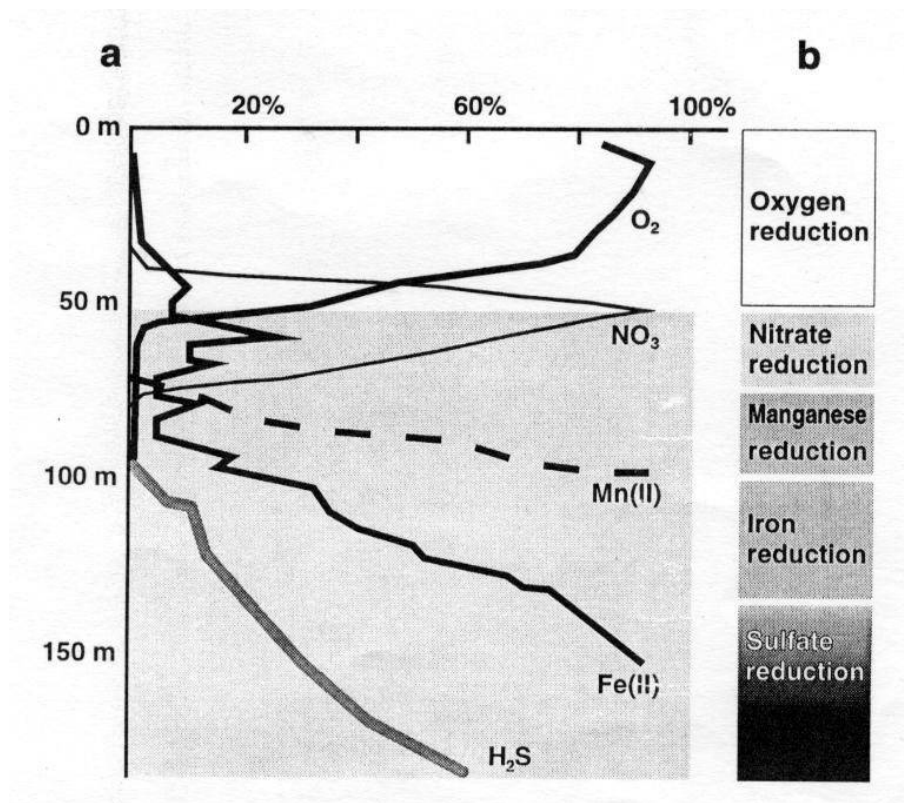
4.2.1.4 Redukce Fe ve stojatých vodách

Lovley (1991) uvádí, že redukce Fe^{3+} v jezerních sedimentech má malý podíl na dekompozici organického uhlíku, jedná se pouze rozpuštěnou formu Fe^{2+} .

Přičemž při této studii nebylo bráno v úvahu, že většina Fe^{2+} vzniklého redukcí Fe^{3+} se váže do pevných sloučenin.

Jak již bylo uvedeno výše, redukce Fe je mnohem znatelnější v prostředí, kde je klidný vodní sloupec a velká koncentrace organického materiálu. Je zde předpoklad, že s rostoucí hloubkou se bude nacházet vyšší koncentrace Fe v sedimentu v závislosti na úbytku kyslíku.

Vodní sloupec stojatých vod je rozdělen do „zón redukce“ (Nealson a Myers 1994). Tyto zóny redukce jsou vymezeny několika fyzikálními podmínkami, patří sem zejména redoxní potenciál, hloubka, koncentrace kyslíku, teplota vody. Černé moře je příkladem anoxického prostředí, kde „zóny redukce“ probíhají v následujícím pořadí (obr. 4).



Obr. 4: Zóny redukce v profilu vodního sloupce Black Sea. Zóny Fe(III) redukce se nacházejí mezi zónami nitrátové a sulfátové redukce (Nealson a Myers 1994).

Kappler (2004) prováděl analýzy profundálního sedimentu Bodamského jezera. Dle fyzikálně-chemických parametrů a koncentrací určil hlavní zóny mikrobiálních redukčních procesů:

1. zóna oxické respirace

Hloubka vrstvy: < 1 cm

Zbarvení sedimentu: rezavě hnědé

Složení sedimentu: organická materiál, Fe(OH)_n

2. zóna sulfátové redukce

Hloubka vrstvy: < 8 cm

Zbarvení sedimentu: zeleno šedé

Složení sedimentu: Fe (S)_n

3. zóna metanové produkce

Hloubka vrstvy: > 8 cm

Zbarvení sedimentu: šedé

Složení sedimentu: velmi jemně zrnitý sediment, přítomnost pyritu

Se zvyšující se hloubkou klesala koncentrace huminových kyselin a zároveň se zvyšovala koncentrace železa, oba tyto jevy měly za následek rozklad organických látek, rozpouštění kalcitu. Fe³⁺ je zde terminálním akceptorem elektronů oproti huminovým kyselinám.

4.2.1.5 Redukce Fe v tekoucích vodách

Podmínky a účinky redukce Fe byly pozorovány na řece Potomac. Z výzkumu prováděného na této řece vyplývá, že oxidace organického uhlíku je

spojena se vznikem pevné fáze Fe^{2+} již ve svrchní vrstvě sedimentu (1cm) ve stejném množství, jako je metanogeneze spojena s oxidací org. uhlíku v sedimentu o mocnosti 4 cm (Lovley a Phillips 1988).

4.2.2 Význam redukce Fe pro okolní prostředí

Redukce Fe je významná pro okolí minimálně ze tří důvodů:

- má významný podíl v metabolismu organického uhlíku,
- zvyšuje aciditu vod a kyselých dešťů,
- účastní se vzniku minerálů.

4.2.2.1 Podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku

V přirozeném anaerobním prostředí probíhají 3 nejdůležitější reakce:

1. oxidace organických látek spojená s redukcí Fe^{3+} ,
2. oxidace organických látek spojená s redukcí sulfátů,
3. přeměna organických látek na CO_2 a CH_4 .

Tyto 3 procesy se významně podílí na metabolismu organických látek v sedimentech. Mezi terminální elektronové akceptory metabolismu organických látek patří redukce dusičnanů, sulfátů a produkce metanu. Mn^{4+} a Fe^{3+} se pro své termodynamické a kinetické vlastnosti stávají výbornými elektronovými akceptory při anaerobní respiraci v podmínkách, kde se redoxní potenciál obou prvků nachází v hodnotách redoxního potenciálu nitrátů a vysoko nad redoxním potenciálem sulfátů. V přírodě se však vyskytuje Fe^{3+} a Mn^{4+} v různých fázích, každá fáze má jiný redoxní potenciál a z tohoto důvodu neprobíhá redukce Fe vždy stejnou rychlostí (Nealson a Myers 1992). Železo má tendenci se vázat do formy nerozpustného sulfidu; sladkovodní prostředí je však, oproti mořskému prostředí, relativně chudé na obsah sulfátů. Mn^{4+} a Fe^{3+} jsou pak v těchto sedimentech hlavními anaerobními oxidanty.

Mnohé studie poukazují, že redukce Fe^{3+} má významný podíl v oxidaci organického uhlíku. Lovley a Phillips (1988) ve své studii uvádí, že oxidace acetátu za vzniku CO_2 a redukce Fe^{3+} dle stechiometrického výpočtu spolu korelují.

Poukazují na to, že při redukci 8 molů Fe^{3+} na 8 molů Fe^{2+} , dojde zároveň k oxidaci 1 molu CH_3COO^- na 2 moly CO_2 . Acetát se při této redukci Fe stává donorem elektronů podle následující reakce:



Dosud jsou známy 3 rody bakterií, které získávají energii pro svůj růst využitím oxidovaného Fe a Mn jako akceptorů elektronů. Je to zejména *Shewanella putrefaciens*, bakterie označovaná jako MR-1 a *Geobacter metallireducens*. Obligátní anaerobní bakterie rodu *Geobacter* redukuje Fe^{3+} a zároveň kompletně oxiduje acetát na CO_2 . Fakultativní anaerobní bakterie rodu *Shewanella* spojují redukci Fe^{3+} s oxidací vodíku, popřípadě s oxidací laktátů na acetát (Canfield 2005).

4.2.2.2 Podíl redukce na dekompozici organických látek

Elektronové akceptory (O_2 , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- a Mn^{4+}) se účastní dekompozice organických látek. Sediment je rozlišen na zóny, ve kterých probíhá metabolismus organických látek a redukce s příslušným elektronovým akceptorem. Mikroorganismy, které metabolizují tyto organické látky, zároveň izolují stejné elektronové akceptory (Lovley a Phillips 1988).

V anaerobním prostředí je hlavním procesem dekompozice organických látek redukce trojmocného železa. K těmto dekompozicím dochází hlavně na kontinentálních šelfech (Lovley 1991).

Lovley a Phillips (1986) uvádí, že Fe^{3+} redukce má potenciál stát se hlavním procesem organické dekompozice v anaerobních sedimentech. Svůj pokus provedl na řece Potomac, v Marylandu. Redukce hematitu se ve sladkovodním sedimentu stala hlavním elektronovým tokem a fermentační produkty se akumulovaly. Pokud by došlo k nahrazení hematitu amorfním FeOOH , pak by redukce probíhala rychleji.

¹ Lovley D. R., Phillips E. J. P. (1988): *Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese*. Applied and Environmental Microbiology 54, 6.

FeOOH se stal elektronovým akceptorem acetátového metabolismu, čímž docházelo k inhibici fermentačních pochodů.

Pokud sediment obsahuje FeOOH o nízké koncentraci, metabolismus acetátu je nižší, a proto probíhá fermentace pomaleji a naopak. Může dojít ke ztrátě fermentačních potravních řetězců v organickém sedimentu a Fe redukce se stane hlavním procesem organické dekompozice (Lovley a Phillips 1986).

4.2.2.3 Podíl Fe redukce na čištění podzemních vod

Mikrobiální produkce karbonátu, Fe^{2+} a sulfidů vede ke srážení kalcitu a pyritu. Vysrážením těchto minerálů dochází k redukcí primární porozity a permeability v podzemních systémech. V neznečištěných zvodních je mikrobiální metabolismus často limitován schopností přijímat elektronové donory a pomalou oxidací organického materiálu obsaženého v sedimentu, což vede k sekundární spotřebě elektronových akceptorů v pořadí O_2 - Fe^{3+} - SO_4 - CO_2 . Ve zvodních, které jsou znečištěné, je mikrobiální metabolismus mnohem více ovlivněn dostupností elektronových akceptorů. Produkce CO_2 a organických kyselin v obou typech zvodní vede ke zvýšení rozpustnosti minerálů a produkci a destrukci sekundární porozity a permeability (Chapelle 2000).

4.2.2.4 Podíl redukce na tvorbě minerálů

Redukcí Fe^{3+} ve sladkovodních sedimentech dochází k tvorbě minerálů, nejčastěji magnetitu (Fe_3O_4), sideritu (FeCO_3) a vivianitu ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$). Významný podíl na vzniku výše uvedených minerálů mají železo-redukující bakterie. V závislosti na čase, změně pH a redoxního potenciálu dochází ke vzniku určitých typů minerálů. Např. goethit se tvoří v prostředí s vysokou koncentrací O_2 , magnetit v podmínkách se středním redoxním potenciálem a pyrit v sulfidické zóně.

Bell et al. (1987) zkoumal biogeochemické podmínky vzniku magnetitu během anaerobní redukce Fe. Pro svůj výzkum odebíral vzorky sedimentu z řeky Contrary ze střední Virginie. Jedná se o oblast, kde se nachází doly na pyrit, tudíž místní vody obsahují velké koncentrace Fe. Jednu část experimentu zaměřil na vznik různých typů minerálů v závislosti na rozdílných hodnotách pH a redoxního

potenciálu. Na počátku experimentu bylo pH vzorku nastaveno na hodnotu 8,5 a redoxní potenciál byl nastaven v rozmezí hodnot 0-100 mV, za těchto podmínek byl dominantní FeOOH, postupem času došlo k přeměně na stabilnější hematit. Pokud se zvýšila hodnota pH a redoxní potenciál se pohyboval okolo hodnoty -200 mV (tj. redukční prostředí), vznikal primárně siderit. Pokud se nachází v sedimentu síra, primárně vznikají sulfidické minerály (pyrit). Význam vzniku magnetitu v přírodě touto cestou není významný, ale v alkalických anaerobních systémech je důležitý.

5 Metodika

5.1 Lokalita Sitka

Vzorky intersticiální vody byly odebírány na toku Sitka, jedná se o malý nížinný tok, který pramení v Jeseníkách v nadmořské výšce 650 m n. m.. Místem našeho výzkumu je šterkopískový náplav, jehož délka je 14 m a šířka je 6 m. Základní charakteristika toku Sitka je uvedena v následující tabulce.

Tab.1 : Fyzikální charakteristiky vodního toku Sitka

| | |
|-----------------------------------|--|
| Délka | 35 km |
| Povodí | 118.81 km ² |
| Průměrná roční teplota vody | 8 °C |
| Průměrný roční průtok | 0.81 m ³ s ⁻¹ |
| Střední hodnota velikosti částice | 5.42 mm (Q ₂₅ = 0.49 mm, Q ₇₅ = 9.13 mm) |



Obr. 5.: Fotografie lokality Sitka (foto: S. Hospodková).

Studovaná lokalita (obr. 5) se nachází přibližně 50 m proti proudu od silničního mostu na silnici spojující obci Benátky s obcí Štarnov (49° 40'34'' s.š., 17° 14'50'' v.d.). Lokalita leží v nadmořské výšce 225 m n. m. a tok zde přirozeně meandruje v intenzivně obhospodařované zemědělské krajině. Břehová vegetace je složena převážně z olše (*Alnus glutinosa*), vrby (*Salix sp.*) a jasanu (*Fraxinus excelsior*). Šířka toku zde kolísá mezi čtyřmi až šesti metry. Dno není pokryto vegetací a je tvořeno převážně písčítým (velikost zrn = 0,063 – 2 mm) až písčito-jílovitým (velikost zrn jílovité frakce < 0,002 mm) substrátem.

5.2 Odběr vzorků:

Odběr vzorků probíhal 19.11.2007, 10.1.2008, 14.2.2008, 27.3.2008, 17.4.2008, 9.7.2008, 6.8.2008, 9.10.2008. V každém odběru bylo odebráno z hloubky ~30 cm 6 vzorků intersticiální vody z předem určených míst štěrkopískového náplavu (downwelling – upwelling) a dva vzorky vody povrchové. Pro stanovení vertikálního gradientu Fe byly odebrány vzorky intersticiální vody z hloubky 20, 40, 60 cm. Odběr vzorků probíhal pomocí mini – piezometrů (Trulleyová 2003), bezprostředně po odběru byly terénním přístrojem Multimetr HI9828 měřeny následující veličiny: teplota vody (°C), koncentrace rozpuštěného O₂ (mg/l), nasycení vody O₂ (%), pH, vodivost (μS cm⁻¹). Vzorky odebrané vody byly fixovány přidáním 2 ml 96 % kyseliny sírové do 250 ml intersticiální vody. Pro další účely byly vzorky intersticiální vody v laboratoři dále filtrovány (filtr ze skleněných vláken, velikost pórů 0,45 μm).

Pro fázové analýzy sedimentu hyporheické zóny byly odebrány vzorky z části štěrkopískové duny, označované jako downwelling (tj. v místě předpokládaného zanořování povrchové vody do sedimentů) a z části, označované jako upwelling. (předpokládaný výstup podpovrchové vody zpět do povrchového toku). Odebraný sediment byl vysušen na vzduchu a proset přes granulometrické síto o velikosti ok do 0,063 mm .

5.3 Laboratorní část:

Laboratorní část této práce byla zaměřena především na zjištění obsahu železa v intersticiální vodě toku Sitka. Rozpuštěné železo bylo zjišťováno fotometrickou metodou s přidáním 1,10-fenantrolínu (ČSN ISO 6332, 1995). Absorbční atomovou spektrometrií bylo stanoveno celkové železo ve vzorcích. Dále byly při terénní části odebrány vzorky hyporheického sedimentu, které byly podrobeny fázové analýze. Při zmíněné analýze byly vzorky podrobeny RTG fluorescenční spektroskopii, RTG práškové difrakci a Mössbauerově spektroskopii. Ze získaných výsledků fotometrie byl odhadnut podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku.

5.3.1 Stanovení forem Fe fotometrickou metodou s 1,10-fenantrolínem

Pro stanovení rozpuštěného železa ze vzorků intersticiální vody byla použita absorpční spektrofotometrie po reakci s 1,10-fenantrolínem. Stanovení Fe^{2+} bylo založeno na schopnosti Fe^{2+} reagovat s 1,10-fenantrolínem za vzniku červenooranžového komplexu, který je fotometricky měřitelný. Pro zjištění Fe^{3+} bylo nutné vzorky nejprve zredukovat a to přidáním hydroxylaminhydrochloridu, poté byly vzorky obarveny přidáním 1,10-fenantrolínu a měřeny na absorpčním spektrofotometru (ČSN ISO 6332, 1995)..

Postup analýzy:

Příprava chemikálií

Roztok hydroxylaminhydrochloridu připravíme rozpuštěním 10g hydroxylaminhydrochloridu ve 100 ml destilované vody.

Rozpuštěním 0,42 g monohydrátu 1,10-fenantrolinu ve 100 ml vody a přidáním 2 kapek kyseliny chlorovodíkové získáme roztok fenantrolinu.

Pro okyselení používáme octanový tlumivý roztok, rozpuštěním 40 g octanu amonného a 50 ml ledové kyseliny octové ve 100 ml destilované vody.

Redukce na dvojmocné železo

Pro redukci $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ byl přidán 1ml roztoku hydroxylaminhydrochloridu do 50 ml vzorku a dále 2 ml octanového tlumivého roztoku. Redukce trojmocného železa probíhá nejintenzivněji při pH 1, proto dáváme tlumivý roztok nakonec. Pomocí pH metru nastavíme hodnotu pH v rozmezí 3,5 až 4.

Vybarvení vzorku

Pro obarvení zredukovaných vzorků byl použit roztok 1,10- fenantrolinu o koncentraci 2 ml na 50 ml vzorku. Před vlastním měřením absorbance jsou vzorky ponechány v tmavém prostředí po dobu 15 minut.

Fotometrické měření

Absorbance vzorků byla měřena na spektrofotometru CECIL CE 9500 s nastavenou vlnovou délkou 510 nm.

Stanovení dvojmocného železa

Probíhá stejným způsobem jako příprava redukovaného vzorku, ale bez přidání 1 ml hydroxylaminhydrochloridu.

Příprava slepých vzorků

Příprava slepých vzorků probíhala výše uvedeným způsobem. Vzorky intersticiální a povrchové vody byly nahrazeny destilovanou vodou.

Kalibrace

Dle normy musí kalibrační roztoky odpovídat koncentracím železa odebraných vzorků. Vytvoříme 5 kalibračních roztoků, které odpovídají koncentracím železa v rozmezí 1-5 mg.

Kalibrační roztoky jsou připravovány ze zásobního roztoku. Zásobní roztok připravíme rozpuštěním 50 mg železných pilin ve 20 ml vody okyselené 5ml roztoku kyseliny chlorovodíkové a nakonec doplníme destilovanou vodou do 500ml.

Pro přípravu kalibračního roztoku, který odpovídá koncentraci 1mg železa, použijeme 1 ml zásobního roztoku a 2 ml fenantrolinu a doplníme destilovanou

vodou do objemu 100 ml. Pro přípravu roztoku odpovídajícímu koncentraci 2 mg Fe zvolíme stejný způsob přípravy, pouze koncentraci zásobního roztoku navýšíme o 1 ml. Stejný princip použijeme u zbylých tří roztoků.

U připravených kalibračních roztoků měříme absorbance na spektrofotometru CECIL CE9828 o vlnové délce 510 nm. Podle naměřených hodnot absorbancí byla sestavena pomocí programu CURVE kalibrační křivka. Z hodnot hmotnostních koncentrací Fe^{2+} kalibračních roztoků a jim odpovídajících naměřených hodnot absorbancí se pomocí lineární regrese vypočítají parametry kalibrační křivky. Pomocí těchto parametrů je vypočítána závislost koncentrace Fe^{2+} (mg/l) na absorbanci.

Existují látky, které mohou tento způsob stanovení koncentrace železa narušit. Pokud jsou ve vzorcích přítomny prvky jako měď, kobalt, zinek, chrom o koncentracích desetinásobně vyšších, mohly by narušit stanovení koncentrace železa; toto narušení lze částečně eliminovat zvýšením koncentrace 1,10-fenantrolínu. Také nikl je schopen narušit stanovení, pokud je jeho koncentrace ve vzorku vyšší, jak 2 mg/l. Z tohoto důvodu nastavujeme pH roztoku v rozmezí 3,5 – 5,5.

5.3.2 Stanovení Fe atomovou absorbční spektrofotometrií

Pro stanovení Fe v intersticiální vodě byla použita metoda stanovení atomovou absorbční spektrofotometrií (viz dále AAS) Výše zmíněnou metodou byly stanoveny vzorky přefiltrované a vzorky nefiltrované. Vzorky pro stanovení metodou AAS nebyly v terénu okyselovány. Vzorky byly odebrány do kyslíkových lahví o objemu 250 ml. AAS byla provedena na absorpčním atomovém spektrofotometru GBC SDS - 270. Před vlastním měřením nefiltrovaných vzorků byla provedena mineralizace.

5.3.3 Mineralizace vzorků

Mineralizace nefiltrovaných vzorků byla provedena na mineralizačním přístroji Plazmotronika Wroclav. Pro mineralizaci vzorků byl zvolen program č. 22 pro říční vodu:

Navážka vzorku: 45 ml

Postup mineralizace: 20'/100%

Průtok vody: 0,5 l/min.

Rozpouštědla: 5 ml HNO₃

Tlak: min. = 24 at.; max.=25 at.

Mineralizovány byly vzorky o objemu 10 ml s přidáním 1 ml HNO₃ a 0,5 ml H₂O₂. Zmineralizované vzorky byly převedeny do vzorkovnic a doplněny destilovanou vodou do objemu 15 ml.

5.3.4 Atomová absorbní spektrometrie (AAS)

Tato analytická metoda je metodou srovnávací, její měřenou veličinou je absorbance. Slouží ke stanovení obsahu prvků v analyzovaném roztoku. Absorbance udává míru koncentrace sledovaného prvku, která je závislá na hustotě zářivé energie[1]. Výsledky vyhodnocování AAS byly provedeny metodou kalibrační křivky, při které byly sestaveny a proměřeny kalibrační roztoky o známé koncentraci. Pro detekci atomů Fe se využívá atomová absorbní spektrometrie v plameni (AASpl), kde se jako atomizátor používá laminární předmíchaný plamen. Ten se získává laminárním hořením předmíchané směsi acetyleny se vzduchem ve speciálním hořáku. Vzorek je přiveden do plamene ve formě aerosolu.

Podstatou AAS je převedení vzorku v podobě aerosolu do plamene nebo grafitového analyzátoru. Roztok se v atomizátoru odpaří, rozruší se chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Důležitou podmínkou je, aby co největší množství měřených atomů zůstalo v neutrálním stavu a nedocházelo k ionizaci, kdy vznikají nabitě částice typu Me⁺. Fotony paprsku ze speciální výbojky, které prochází plamenem, se při setkání s atomy měřeného prvku absorbují a atom prvku přechází do náležitého vzbuzeného stavu. Dochází k úbytku procházejícího světla, který je vyjádřen logaritmem úbytku světelné energie (absorbance A).

AA- spektrometr je tvořen zdrojem monochromatického záření sledovaného prvku, atomizátorem vytvářejícím absorpční prostředí, monochromátorem k izolaci

rezonanční čáry primárního záření, detektorem záření, jež mění proud fotonů na proud elektronů a počítačovým programem ke zpracování signálu (Horáková 2003).

Při analytických metodách pro stanovení rozpuštěných a nerozpuštěných forem železa je nutné si stanovit, co je v roztoku látka rozpuštěná a co již není. Dle přijaté dohody v chemii a technologii vod je rozpuštěná látka jakákoliv látka, která projde filtrem s průměrnou velikostí pórů 0,45 μm . Zmíněné filtry se používají pro analýzy vod pitných, užitkových a povrchových (Horáková 2003).

5.3.5 Fázová analýza vzorků dnových sedimentu z toku Sítka

Ve spolupráci s Mgr. Janem Filipem, pracovníkem Centra výzkumu nanomateriálů PřF UP, byly provedeny fázové analýzy práškových vzorků sedimentu z toku Sítka. Vzorky byly odebrány z místa downwellingu a upwellingu. Vzorky byly analyzovány pomocí:

5.3.5.1 RTG fluorescenční spektroskopie

Touto metodou byly kvantifikovány hlavní prvky sedimentu, naše pozornost však byla primárně zaměřena na zjištění přítomnosti železa v sedimentu. Jedná se o metodu, která určí obsah a identifikuje prvky v rozsahu od berylia po uran v kapalném nebo plynném materiálu. Touto nedestruktivní analýzou lze určit prvky o vysokém rozmezí koncentrací 100 hmotnostních % až méně než 1 ppm.

Principem této metody je měření fluorescenčního záření emitovaného vzorkem. Vzorek připravený do formy lisované tablety o průměru 4 cm je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým spektrem. Záření vybudí elektrony, které zaplní vakantní pozice. Současně se zaplněním pozic dochází k vyzáření energie, která odpovídá jednotlivým prvkům. Vzniká RTG emisní spektrum. Dle polohy emisních čar (každý prvek je tvořen svazkem emisních čar) a jejich intenzity lze stanovit prvky vzorku a jejich kvantitativní zastoupení [2].

Analýza probíhala na vlnově-disperzním spektrometru S4 Pioneer (Bruker AXS), přičemž byla použita bezstandardová metoda; výsledky byly přepočítány na 100 % z důvodu neznámé hodnoty ztráty žiháním.

5.3.5.2 RTG práškové difrakce

Tato metoda stanovila fáze jednotlivých prvků. Pro stanovení byl použit přístroj PANalytical X'Pert PRO MPD s Co rentgenkou ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$) a rychlý "solid-state" detektor typu X'Celerator. Vzorky byly měřeny v Bragg-Brentanově parafokusující geometrii a vyhodnoceny programem HighScorePlus (PANalytical).

RTG prášková difrakce je založena na principu určení minerálního složení, z práškového vzorku, který je vystaven rentgenovému záření. Pokud jsou ozářené krystalky práškového vzorku dobře orientované a splňují podmínky Braggovy rovnice, dojde k zesílení difraktovaného záření a detekci jeho záření detektorem. Závislost intenzity difraktovaného záření na poloze detektoru je vynesena do grafu-difraktogramu.

5.3.5.3 Mössbauerova spektroskopie

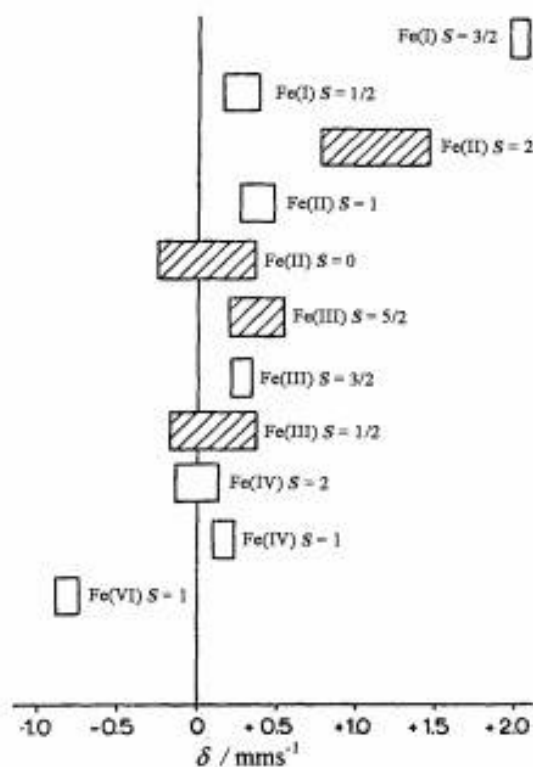
Mössbauerova spektroskopie na izotopu ^{57}Fe byla měřena při pokojové teplotě a při teplotě 25 K konvenčním spektrometrem v transmisním uspořádání, geometrii s konstantním zrychlením a zdrojem ^{57}Co v Rh matrici. Rychlostní osa byla kalibrována pomocí folie z $\alpha\text{-Fe}$. Tato metoda je vhodná pro analýzu vzorků s nízkým obsahem železa a to z důvodu vysoké citlivosti a 100 % selekce k jádrům izotopu ^{57}Fe bez rušivých jevů ostatních prvků.

Mössbauerova spektroskopie je založena na Mössbauerově jevu, kdy dochází k bezodrazové jaderné rezonanci γ záření u pevných látek. γ záření o vhodné vlnové délce působí na jádra atomů, která pohltní foton a přechází ze základního stavu do excitovaného. Zdroj primárního záření tvoří excitovaná jádra stejného prvku [3]. Na základě toho, je možné měřit jaderné energetické hladiny s vysokou přesností. Tato metoda umožňuje měření velmi malých změn jaderné energetické hladiny způsobených mezi elektrony a jádrem (Kuzmann et al. 2003). U vzorků sedimentu toku Sitka byly definovány hyperjemné interakce.

Isomerní posun (δ) charakterizuje posun hustoty energii kolem emitujících a absorbujících jader. Je ovlivněn valenčním stavem (obr.6) a spinovým stavem rezonujících atomů (Kuzmann et al. 2003). Porovnáním hodnot izomerního posunu

našich vzorků s hodnotami izomerního posunu pro typické valenční a spinové stavy ^{57}Fe , jsme určili, v jakém valenčním stavu je železo ve vzorcích přítomno.

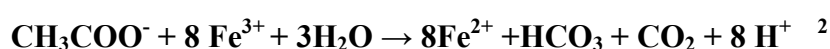
Kvadrupólové štěpení (ΔE_Q) udává posun jaderných hladin, který vzniká interakcí nesymetrického jádra atomu s nehomogenním vnitřním elektrickým polem. Posun jaderných hladin je označován jako dublet. Dle dubletů můžeme charakterizovat valenci a vazby atomů (Kuzmann et al. 2003).



Obr. 6: Rozsah izomerního posunu pro typické valenční a spinové stavy ^{57}Fe (Kuzmann et al. 2003).

5.3.5.4 Stechiometrické vypočtení podílu redukce Fe³⁺ na možné oxidaci organického uhlíku v hyporheických sedimentech

V rešerši diplomové práce je uvedeno, že redukce Fe se podílí na oxidaci organického uhlíku. Tuto domněnku jsme se pokusili ověřit na toku Sítka. Z laboratorně stanovených forem železa jsme pomocí stechiometrického výpočtu stanovili podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku. Pro toto stanovení jsme převzali rovnici, kterou ve své práci použil Lovley a Phillips (1988), pro zjištění podílu redukce Fe na oxidaci organického uhlíku v sedimentech řeky Potomac.



Pro stechiometrický výpočet byl použit vzorec:

$$n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{CO}_2) = 4/1$$

$$[m (A1-A2)/M (\text{Fe})] / n (\text{CO}_2) = 4/1$$

$$n(\text{CO}_2) = [m (A1-A2)/M (\text{Fe})]/4$$

n...látkové množství [mol]

A1...průměrná koncentrace Fe³⁺ měřených vzorků, odebraných z místa předpokládaného zanořování povrchové vody do sedimentu (downwelling)

A2...průměrná koncentrace Fe³⁺ měřených vzorků, odebraných z místa předpokládaného výstupu podpovrchové vody ze sedimentu (upwelling)

m...hmotnost [mg]

M... molární hmotnost [mol]

$$M (\text{Fe}) = 56 \text{ g}$$

$$A1 = 0,555 \text{ mg/l}$$

² Lovley D. R., Phillips E. J. P. (1988): *Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese*. Applied and Environmental Microbiology 54, 6.

$$A_2 = 0,516 \text{ mg/l}$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) = 6,94 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) / n(\text{CO}_2) = 4/1$$

$$n(\text{CO}_2) = [m(A_1 - A_2) / M(\text{Fe})] / 4$$

$$n(\text{CO}_2) = 6,94 \cdot 10^{-4} / 4 = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} = 1,74 \cdot 10^{-1} \mu\text{mol CO}_2$$

6 Výsledky

6.1 Fázové analýzy sedimentu hyporheické zóny toku Sitka

6.1.1 RTG fluorescenční spektroskopie

Sedimenty z toku Sitka byly podrobeny analýze chemického složení pomocí RTG fluorescenční spektroskopie. Výsledky chemické analýzy poukazují na možný vztah mezi chemickým složením sedimentu a nízký podílem redukce Fe na oxidaci organického uhlíku.

Tab. 2: Tabulka chemického složení sedimentu odebraného z hyporheické zóny toku Sitka v hloubce 30 cm.

| (hm.%) | downwelling | Upwelling | (hm.%) | downwelling | upwelling |
|------------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|-------------|-----------|
| SiO ₂ | 77.61 | 76.68 | SO ₃ | 0.031 | 0.0523 |
| Al ₂ O ₃ | 13.2 | 13.81 | ZrO ₂ | 0.0131 | 0.0151 |
| Fe₂O₃ | 2.29 | 2.36 | ZnO | 0.0116 | 0.0118 |
| Na ₂ O | 2.23 | 2.26 | SrO | 0.0096 | 0.0098 |
| K ₂ O | 1.954 | 2.051 | Cr ₂ O ₃ | 0.008 | 0.008 |
| MgO | 1.46 | 1.521 | Rb ₂ O | 0.0053 | 0.0056 |
| CaO | 0.52 | 0.524 | CuO | 0.004 | 0.0047 |
| TiO ₂ | 0.375 | 0.409 | NiO | 0.003 | - |
| P ₂ O ₅ | 0.173 | 0.159 | BaO | - | 0.0512 |
| MnO | 0.0618 | 0.0634 | | | |

V tabulce č. 2 je uvedeno zastoupení jednotlivých prvků ze sedimentu odebraného ze zóny downwellingu (zanořování povrchové vody) a upwellingu (vynořování podpovrchové vody). Odebrané vzorky sedimentu jsou bohaté na Si, Al,

Fe, Na, K, Mg; pod jedno hmotnostní procento byly v sedimentu zastoupeny přechodné kovy (Ti, Zr, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn), kovy alkalických zemin (Ca, Sr, Ba), alkalické kovy (Rb). Převažujícím prvkem je křemík (Si), v sedimentu je zastoupen 77,6 hm. % v downwellingu a 76,7 hm. % v upwellingu. Výrazně nižších hodnot dosahuje hliník (Al), jehož zastoupení ve vzorcích nedosahuje 14 hm. %. Železo ve vzorcích nedosahuje 3 hm. % - přesto je třetí, nejvíce zastoupený prvek ve vzorcích.

Složení sedimentu z downwelling – upwellingu je téměř shodné, jednotlivé hodnoty se liší v řádu několika desetín procent.

6.1.2 RTG prášková difrakce

Pomocí RTG práškové difrakce bylo stanoveno zastoupení minerálů ve vzorcích sedimentu. Analyzované vzorky obsahovaly následující minerály: křemen, albit, klinochlor, muskovit, ortoklas a anortoklas. Jako jediný minerál, který obsahoval železo, byl identifikován klinochlor $[(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$. Železo se v tomto minerálu nachází ve struktuře Fe^{2+} .

Dle výsledného minerálního složení se jedná o sediment, který je na Fe chudý. Jediným minerálem obsahujícím Fe^{2+} je klinochlor, ve kterém Fe tvoří jen nevýznamnou příměs. Toto zjištění částečně vysvětluje nízký podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku. Za anaerobních podmínek, pokud dochází k uvolňování Fe z minerálů, pak jen v bezvýznamném množství. Je zde předpoklad, že většina Fe, které se účastní redukce Fe^{3+} , pochází z amorfních složek sedimentu.

6.1.3 Mössbauerova absorpční spektroskopie

Mössbauerově absorpční spektroskopii byly podrobeny vzorky sedimentu z hloubky 25-50 cm (IVH) a vzorky sedimentu z povrchu 0-25 cm (IVP).

6.1.3.1 Analýza vzorku IVH

Ve vzorku IVH byla nalezena 2 spektra, přesněji řečeno 2 dublety. Tyto 2 dublety značí, že se ve vzorku nachází Fe ve dvou fázích. Při porovnání dubletů jsou důležitými údaji hyperjemné interakce (izomerní posun a kvadrupólové štěpení).

Tab. 3: Hodnoty hyperjemných interakcí stanovené Mössbauerovou spektroskopií - subspektrum D1 odpovídá Fe^{3+} a subspektrum D2 odpovídá Fe^{2+} .

| Component | Area fraction of total | Isomer shift [mm/s] | Quadrupole shift [mm/s] |
|-----------|---------------------------|------------------------|-------------------------------|
| D1: | 0.707 ± 0.009 | 0.350 ± 0.004 | 0.645 ± 0.006 |
| D2: | 0.293 ± 0.009 | 1.104 ± 0.004 | 2.581 ± 0.008 |
| D: | 1.000 ± 0.000 | | |

Z tabulky č. 3 je patrné, že subspektrum D1 má izomerní posun 0,350 mm/s, pokud tento posun porovnáme s izomerními posuny typickými pro různé valentní a spinové stavy ^{57}Fe na obr. 6., zjistíme, že se zde železo nachází ve fázi Fe^{3+} . Stejným způsobem budeme porovnávat subspektrum D2, to odpovídá železu ve fázi Fe^{2+} . Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku udává hodnota areálu frakce, která je přepočítána na procenta. Dle výše uvedené tabulky Fe^{3+} zaujímá 70,7 % z celkového železa, podíl Fe^{2+}/Fe_{tot} je 29,3 %.

Parametry subspektra Fe^{3+} jsou srovnatelné se známými parametry amorfních hydroxidoxidů železitých. Parametry subspekter odpovídajících Fe^{2+} lze interpretovat jako železo ve struktuře horninotvorných minerálů představujících detrit daného sedimentu. Ze známého mineralogického složení (RTG prášková difrakce) lze usuzovat, že veškeré Fe^{2+} je vázáno ve struktuře klinochloru.

6.1.3.2 Analýza vzorku IVP

Tab. 4: Hodnoty hyperjemných interakcí stanovené Mössbauerovou spektroskopií -subspektrát D1 a D3 odpovídají Fe^{3+} a subspektrum D2 odpovídá Fe^{2+} .

| Component | Area fraction of total | Isomer shift [mm/s] | Quadrupole shift [mm/s] |
|-----------|--------------------------------|------------------------|----------------------------|
| D1: | 0.5719 ± 0.0163 ± 0.0281 | 0.3508 ± 0.0019 | 0.5879 ± 0.0119 |
| D2: | 0.2817 ± 0.0102 ± 0.0039 | 1.1224 ± 0.0033 | 2.5758 ± 0.0066 |
| D3: | 0.1464 ± 0.0194 ± 0.0276 | 0.3323 ± 0.0079 | 1.1937 ± 0.0336 |
| D: | 1.0000 ± 0.0000 ± 0.0000 | | |

Vzorek IVP obsahuje také 2 dublety, to znamená, že i v tomto vzorku jsou přítomny 2 fáze Fe (tab. 4). V tomto vzorku byla načtena 3 subspektra (D1, D2, D3), hodnoty izomerního posunu u všech subspekter jsou velmi podobná hodnotám subspekter vzorku IVH. Subspektra D1 a D3 odpovídají Fe^{3+} , subspektrum D2 odpovídá Fe^{2+} . Ačkoliv subspektra D1 a D3 odpovídají Fe^{3+} a mají téměř shodné parametry izomerního posunu, výrazně se liší v parametrech kvadrupólového štěpení. Parametr kvadrupólového štěpení subspektra D3 je téměř identický s parametrem

kvadrupólového štěpení amorfního hydroxidoxidu železitého (FeOOH). Fe²⁺ je podobně jako u vzorku IVH zastoupeno ve struktuře klinochloru.

I v případě vzorku IVP převažuje Fe³⁺ z celkového obsahu železa, celkem tvoří 71,7 %, Fe²⁺ tvoří pouze 28,2 % z celkového Fe.

6.2 Fyzikálně-chemické charakteristiky intersticiální a povrchové vody toku Sitka

Na redukci Fe působí 2 hlavní faktory: přítomnost bakterií a abiotická složka prostředí. Přítomnost Fe-redukujících bakterií se dosud nepodařilo na dané lokalitě prokázat, proto naše pozornost byla zaměřena primárně na abiotické faktory. Během odběru vzorků byly měřeny následující veličiny: koncentrace O₂ (mg/l), nasycení O₂ (%), pH, vodivost (μS. cm⁻¹), teplota vody (°C).

Povrchová voda dosahovala vyšších hodnot než voda intersticiální v obou měřených profilech. Rozdíly v naměřené vodivosti u vzorků odebraných v downwellingu a vzorků odebraných v upwellingu nebyly signifikantní.

Vodivost vody závisí na teplotě vody, s rostoucí teplotou vody se zvyšuje vodivost. V letních měsících dosahovala vodivost dvojnásobných hodnot oproti vzorkům odebraným v zimních měsících. V letních měsících (červenec - srpen) byla naměřena vodivost 284,6 μS. cm⁻¹ (jedná se o průměrnou hodnotu ze všech odebraných vzorků v období červenec - srpen), teplota vody v tomto období činila 18,4°C (průměrná hodnota). V zimě (leden - únor) byla naměřena vodivost 102,8 μS. cm⁻¹ (jedná se o průměrnou hodnotu ze všech odebraných vzorků v období leden - únor). Teplota vody ve srovnání s letním obdobím klesla na 2,8 °C (průměrná hodnota). U vzorků odebraných 9.10.2008 se zvýšila vodivost nad 400 μS. cm⁻¹.

Nezbytnou součástí každého rozboru vody je stanovení pH. Významně ovlivňuje chemické a biochemické procesy ve vodách. Dle tabulky č. 5 pH intersticiální a povrchové vody v průběhu roku výrazně nekolísalo. Redukce železa zvyšuje hodnotu pH, předpokládali jsme, že tedy hodnota pH v místě upwellingu bude vyšší. Naměřené pH v místě downwellingu a upwellingu se výrazným způsobem nelišilo, nebyla tak potvrzena naše domněnka. Hodnoty pH odebraných

vzorků odpovídají hodnotám pH uváděnými pro povrchové pH = 5,5-7,5 a podzemní vody pH 6 - 8,5 (Pitter, 1990).

Tab. 5: Průměrné fyzikální a chemické hodnoty intersticiální a povrchové vody štěrko-pískové duny toku Sitka. Jedná se o průměrné hodnoty. V závorce jsou uvedeny minimální a maximální hodnoty naměřených veličin (nejedná se o průměry).

| | downwelling | N | Upwelling | n | povrchová voda | n |
|-----------------------------------|--------------------|----|--------------------|----|-------------------|---|
| Koncentrace O ₂ (mg/l) | 6,7 (2,8-10,5) | 23 | 4,5 (2,0-8,7) | 23 | 10,5 (6,5-14,5) | 8 |
| Nasycení O ₂ (%) | 58,2 (31,0-88,5) | 23 | 43,3 (18,1-74,0) | 23 | 85,9 (69,0-101,0) | 8 |
| pH | 7,4 (6,9-8,0) | 23 | 7,3 (6,8-7,6) | 23 | 7,3 (6,8-7,9) | 8 |
| Vodivost (μS. cm ⁻¹) | 213,7 (65,0-445,0) | 23 | 213,1 (63,0-425,0) | 23 | 237,6 (90,0-438) | 8 |
| Teplota vody (°C) | 9,9 (2,0-22,9) | 23 | 9,8 (2,2-21,0) | 23 | 7,6 (0,5-18,9) | 8 |

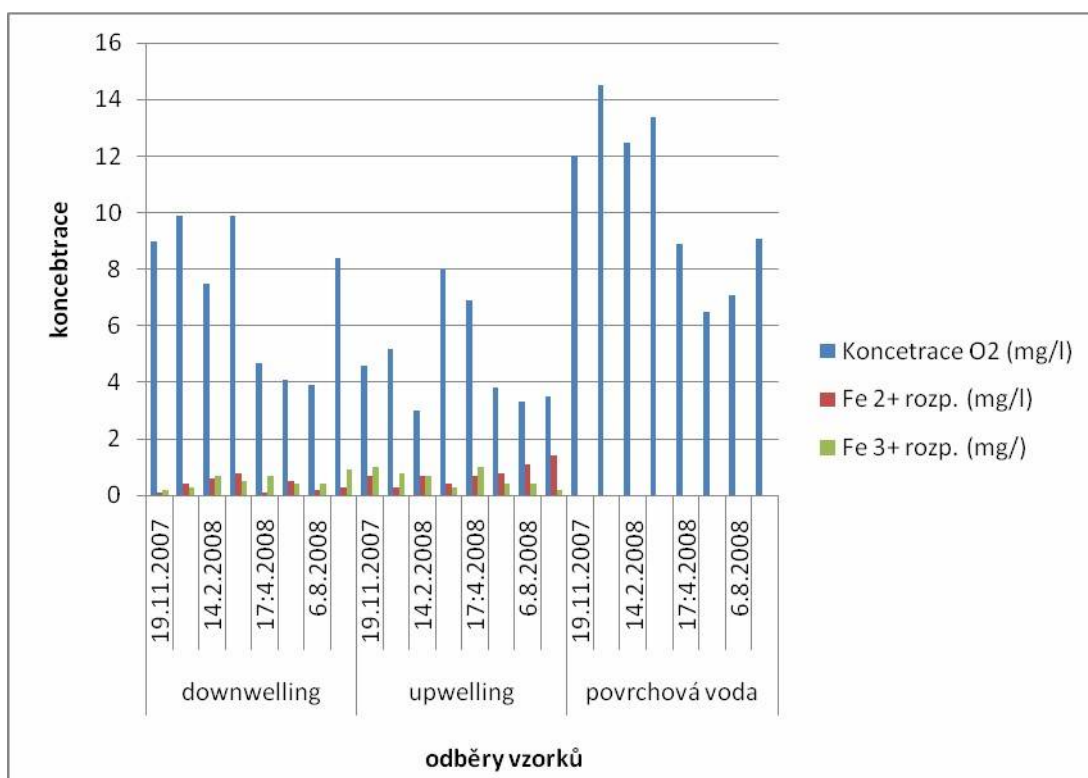
Teplotní rozdíly pro povrchovou a intersticiální vodu nebyly vysoké. Povrchová voda byla v průběhu všech měření v průměru o 2°C nižší než teplota intersticiální vody. V měřeném profilu štěrko-pískového náplavu teplota intersticiální vody výrazně nekolísala. Dle předpokladu nejvyšších teplot dosahovala intersticiální a povrchová voda měsíci srpnu, nejnižší teploty byly naměřeny v měsících leden a březen.

6.3 Závislost redukce Fe na obsahu O₂

Nasycení vody O₂ má významný vliv na průběh redukce Fe, pokud je v prostředí vyčerpán O₂, intenzita redukce Fe se zvyšuje, naopak pokud je prostředí

nasyčené kyslíkem, klesá intenzita redukce Fe. Studované prostředí není výrazně anoxické, nasycení O₂ v hyporheické zóně nekleslo pod 30 %. V povrchové vodě, dle očekávání, panovaly oxické podmínky, nasycení O₂ se pohybovalo kolem 80 %. Z odebraných vzorků povrchové vody dosahovaly nízkého nasycení 69 % vzorky odebrané v měsíci červenci. Intersticiální voda v obou studovaných profilech dosahovala nižších hodnot. Nasycení O₂ nepřesáhlo v hyporheické zóně 80 %, přičemž vyšší hodnoty nasycení byly zaznamenány v místě downwellingu.

Obr. 7: Koncentrace rozpuštěného Fe²⁺ a Fe³⁺ v závislosti na koncentraci O₂.



Sedmdesátiprocentní nasycení intersticiální vody kyslíkem bylo zaznamenáno v místě downwellingu 3x a to 10.1.2008, 27.3.2008, 9.10.2008. Nízké nasycení vykazovala intersticiální voda odebraná z místa upwellingu. Nasycení zde přesáhlo 40 % hranici, pouze u dvou odběrů a to v 27.3.2008 a 17.4.2008.

Z obr. 7 je patrné, že intersticiální voda nevytváří anoxické prostředí, vhodné pro redukci Fe. Koncentrace O₂ intersticiální vody se od koncentrací O₂ v povrchové

vodě liší pouze v řádu několika mg/l. Předpokládáme, že tento stav je způsoben především hloubkou odběru vzorků, proudivým úsekem toku a teplotou vody. Ve sledovaném období nedošlo ke snížení koncentrace O_2 pod 2 mg/l. V závislosti na vysokém obsahu O_2 se rozpustěné Fe vyskytuje v hyporheické zóně o nízkých koncentracích, v povrchové vodě nebylo možné detekovat rozpuštěné železo. Předpokládáme, že rozpuštěné formy Fe se v povrchové vodě vážou do fosforečnanů, uhličitanů, síranů a ukládají se do sedimentů.

Přítomnost vysokého obsahu O_2 se projevuje v přítomnosti fází Fe. Při přípravě této práce jsme předpokládali, že v podélném profilu štěrkopískového náplavu bude zjištěno rozdílné zastoupení dvojvalentních a trojvalentních fází železa. Z obr. 8 je však patrné, že zastoupení Fe^{2+} a Fe^{3+} v obou měřených profilech je vyrovnané a liší se v řádu několika desetin mg/l. Výraznější výkyvy v zastoupení rozpuštěného Fe^{2+} a Fe^{3+} pozorujeme především v teplejším období, v tomto období výrazněji stoupá obsah Fe^{2+} , což je patrné především v místě upwellingu. Průměrná koncentrace Fe^{2+} činila 1,4 mg/l u vzorků odebraných v místě upwellingu dne 9.10.2008, koncentrace Fe^{3+} činila 0,2 mg/l. V místě downwellingu byl zaznamenán markantní rozdíl u vzorků odebraných dne 17.4.2008, kde byla naměřena koncentrace Fe^{2+} 0,1 mg/l, koncentrace Fe^{3+} činila 0,7 mg/l.

6.4 Celkové železo v hyporheické zóně toku Sitka

Celkové železo bylo stanoveno metodou atomové absorpční spektroskopie. Mineralizace byla provedena u vzorků odebraných 27.3.2008, 17.4.2008, 6.8.2008, 9.10.2008.

Tab. 6: koncentrace rozpuštěného Fe^{3+} a Fe^{2+} ve vzorcích filtrované a nefiltrované intersticiální vody štěrkopískové duny na toku Sitka dne 27.3.2008, 17.4.2008, 6.8.2008, 9.10.2008. Jedná se o průměrné hodnoty ze všech provedených odběrů

| | Koncentrace celkového železa (mg/l) | |
|-------------|-------------------------------------|------------|
| | Mineralizované | Rozpuštěné |
| Downwelling | 20,5 | 1,5 |
| Upwelling | 21,2 | 2,2 |

Nejvyšší koncentrace celkového železa - 33,6 mg/l, bylo naměřeno 9.10.2008. Nízká koncentrace celkového železa byla zjištěna u vzorků odebraných 27.3.2008. Koncentrace celkového Fe v místě downwellingu a upwellingu nejsou shodné, liší se od sebe v řádu několika mg/l. Pouze u vzorků odebraných 9.10.2008 se rozdíl v koncentracích celkového Fe stírají. Liší se v setinách mg/l.

6.5 Stanovení podílu frakcí Fe v podélném profilu štěrkopískového náplavu

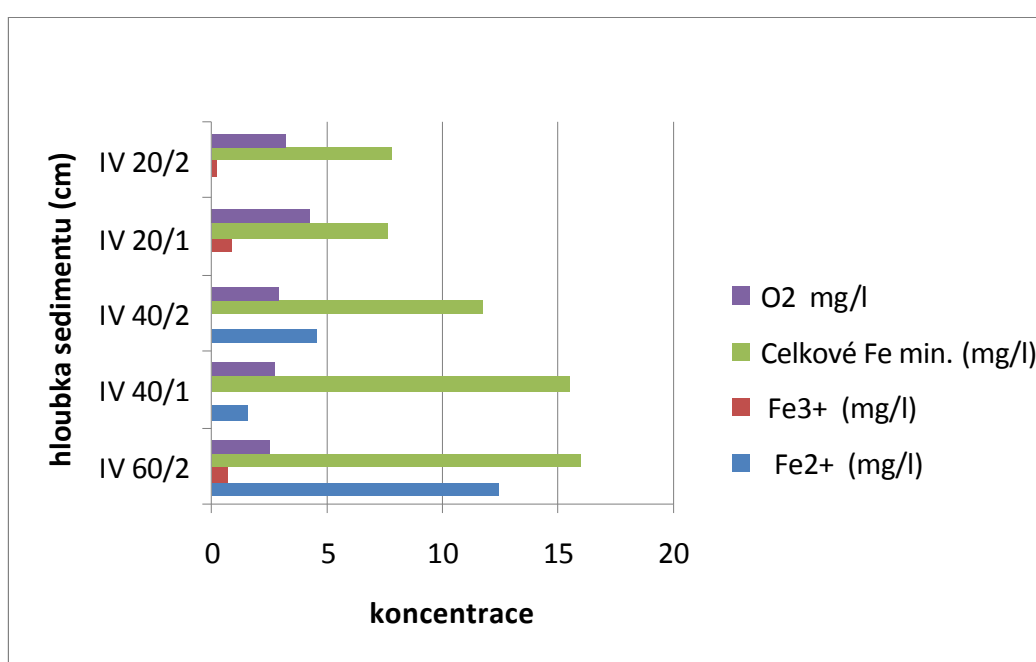
Podíl rozpuštěného Fe^{2+}/Fe^{3+} byl stanoven z průměru koncentrací Fe^{2+} a Fe^{3+} z downwellingu a upwellingu u vzorků odebraných 9.10. 2008. V downwellingu byl poměr rozpuštěného Fe^{2+}/Fe^{3+} 0,3, v upwellingu 7,2. Podíl nerozpuštěného Fe^{2+}/Fe^{3+} byl stanoven rovněž u vzorků odebraných 9.10.2008. V downwellingu byl podíl nerozpuštěného Fe^{2+}/Fe^{3+} 0,3, v upwellingu tento podíl činil 5,2.

6.6 Vertikální distribuce železa v sedimentu toku Sitka

Z obr. 8 je patrné, že koncentrace Fe^{2+} roste se zvyšující hloubkou sedimentu - v hloubce 60 cm byla naměřena koncentrace 12,38 mg/l. Ani na jednom odběrovém místě nebylo Fe^{2+} identifikováno ve 20 cm hloubky. Předpokládáme, že v tomto případě závisí nárůst koncentrace Fe^{2+} s poklesem koncentrace O_2 . Náš předpoklad o výrazném nárůstu Fe^{2+} se zvyšující hloubkou se tedy potvrdil, naopak, nepotvrdila se domněnka výrazného úbytku Fe^{3+} směrem do hloubky. Hodnoty Fe^{3+}

byly značně rozkolísané, pouze na lokalitě č. 1 v hloubce 20 cm dosahovala koncentrace Fe^{3+} , dle předpokladu, maximálních hodnot a to 0,83 mg/l. V hloubce 40 cm byl výskyt Fe^{3+} zanedbatelný, na lokalitě č. 1 nebylo Fe^{3+} identifikováno, na lokalitě č. 2 byla naměřena nejnižší koncentrace Fe^{3+} z celého vertikálního profilu, pouhých 0,09 mg/l. V hloubce 60 cm byla naměřena koncentrace Fe^{3+} v hodnotě 0,63 mg/l.

Obr. 8: Graf vertikální distribuce Fe v závislosti na koncentraci O_2



Vyvstává zde otázka, zda rozkolísanost koncentrace Fe^{3+} ve vertikálním profilu sedimentu nesouvisí s fázovým složením sedimentu. Pokud bychom předpokládali, že s rostoucí hloubkou se mění složení sedimentu hyporheické zóny toku, zejména nárůst minerálů s obsahem Fe, poté je logické, že koncentrace Fe bude nejvyšší v hloubce 60 cm a to v případě Fe^{3+} .

Dalším faktorem, který má vliv na distribuci Fe ve vertikálním profilu sedimentu hyporheické zóny toku Sítka je koncentrace O_2 . Z obr. 8 je patrný pokles koncentrace O_2 do hloubky. Nejvyšší koncentrace O_2 se dle předpokladu nachází nejbližší povrchové vodě, tedy v hloubce 20 cm, na lokalitě č. 1 byla naměřena

koncentrace 4,27 mg/l, na lokalitě č. 2 dosahoval O₂ koncentrace 3,18 mg/l. V hloubce 40 cm byl pozorován pokles koncentrace O₂ a to na lokalitě č.1 činila koncentrace 2,7 mg/l a na lokalitě č. 2 byla naměřena hodnota 2,84 mg/l. V hloubce 60 cm byl O₂ vyčerpán na koncentraci 2,5 mg/l. I přes zjevný pokles koncentrace O₂ s hloubkou je obsah O₂ ve vertikálním profilu stále relativně vysoký. Pokud porovnáme výše uvedené hodnoty naměřeného O₂ s hodnotami O₂ povrchové vody, odebrané ze stejné lokality dne 6.10.2008, kdy koncentrace O₂ činila 9,06 mg/l, zjistíme, že rozdíl koncentrace O₂ povrchové vody a intersticiální vody z hloubky 20 cm tvoří 4,79 mg/l. Domníváme se, že koncentrace O₂ intersticiální vody dosahují vysokých hodnot pro hyporheickou zónu a z tohoto důvodu je redukce Fe³⁺ limitována.

*Tab. 7: Vertikální distribuce Fe v hyporheické zóně malého nížinného toku
Sítka*

| Hloubka (cm) /lokalita | Celkové Fe (mg/l) | Celkové rozpuštěné Fe (mg/l) | Celkové nerozpuštěné Fe (mg/l) |
|---------------------------|----------------------|---------------------------------------|---|
| 60/ 2 (IV) | 15,92 | 13,01 | 2,91 |
| 40/1 (IV) | 15,46 | 1,5 | 13,96 |
| 40/2 (IV) | 11,77 | 4,66 | 7,11 |
| 20/1 (IV) | 7,57 | 0,83 | 6,74 |
| 20/2 (IV) | 7,77 | 0,16 | 7,61 |

Limitace redukce Fe³⁺ je především způsobena rozpustností Fe ve vodách. Dle obr. 8 je množství rozpuštěného železa intersticiální vody zanedbatelné v porovnání s množstvím pevných forem železa. Po odečtu koncentrací rozpuštěného Fe od naměřených koncentrací celkového železa dostaneme koncentraci

nerozpuštěného železa. Nerozpuštěné formy železa výrazně převažovaly v hloubce 20 cm, naopak v hloubce 60 cm drtivě převažovalo rozpuštěné železo (tab. 7). Převaha nerozpuštěných forem Fe v hloubce 20 cm naznačuje, že redukce Fe^{3+} v této vrstvě hyporheické zóny toku bude probíhat méně intenzivně, než v hloubce 60 cm, kde se nachází železo převážně v rozpuštěném stavu.

6.7 Stechiometrické stanovení podílu redukce Fe na oxidaci organického uhlíku

Tab. 8: Změny v koncentracích el. akceptorů a metanu v místě downwellingu a upwellingu a jejich význam v oxidaci organického uhlíku (Rulík et al., in prep).

| Reakce | Změny v látkovém množství (μM) [počet vzorků] | Produkce CO_2 (μM) | Podíl na metabolismu C (%) | Respirace organické ho uhlíku (mg /den) |
|---|---|---|----------------------------------|--|
| O_2 redukce (CO_2) | - 87,5 [22] | 67.4 | 18 | 3.2 |
| NO_3^- redukce (CO_2) | - 139 [32] | 173.4 | 46 | 8.3 |
| SO_4^{2-} redukce (CO_2) | - 56 [32] | 112.4 | 30 | 5.4 |
| CH_4 produkce (CO_2+CH_4) | + 22,3 (15) [34] | 22.3 | 6 | 1.4 |
| DOC produkce | + 8.3 [34] | | | |
| Fe^{3+} redukce | | $1,74 \cdot 10^{-1}$ | 0,05 | |

Z výsledku stechiometrického výpočtu je patrné, že v porovnání s ostatními elektronovými akceptory se redukce Fe podílí na oxidaci organického uhlíku v hyporheickém prostředí toku Sitka v nepatrném množství (tab. 8). Z elektronových akceptorů se nejvíce podílí na oxidaci organického uhlíku NO_3^- . Redukce dusičnanů

zaujímá 46% celkového metabolismu uhlíku, redukce síranu se podílí 30% na metabolismu uhlíku, na redukci kyslíku připadá 18%, metanová produkce zaujímá 6 % z celkového metabolismu C. Redukce Fe^{3+} se podílí pouze 0,05 % na celkovém metabolismu C.

7 Diskuse

7.1 Abiotické a biotické faktory redukce Fe

Podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku je ovlivněn přítomností jiných elektronových akceptorů. Lovley a Phillips (1988) uvádí, že redukce Fe se podílí na oxidaci organického uhlíku v sedimentu řeky Potomac, ale hlavní podíl na oxidaci organického uhlíku má metanogeneze. Pokud porovnáme výsledky stechiometrie uvedené v tabulce č. 8 redukce Fe^{3+} má zanedbatelný podíl na oxidaci organického uhlíku, nicméně metanogeneze se podílí pouhými 6 %. Významný podíl v oxidaci organického uhlíku má redukce dusičnanů (46 %) a redukce sulfátů (30%). Ve sladkovodních sedimentech je koncentrace sulfátů nízká, hlavní podíl na oxidaci organického substrátu má metanogeneze (Nealson & Meyers 1992). Na lokalitě Sitka je podíl redukce sulfátů na oxidaci organického uhlíku vyšší než podíl metanogeneze a redukce Fe.

Redukce nitrátů inhibuje redukci Fe (Nealson & Meyers 1992). Redukce NO_3^- na NH_4^+ vyvolá v anaerobním prostředí oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} (Weber et al. 2006). Podle výsledků uvedených v tab. 8 se NO_3^- jeví hlavním elektronovým akceptorem oxidace organického uhlíku v sedimentu toku Sitka. Přítomnost NO_3^- může mít souvislost s nízkou intenzitou redukce Fe^{3+} , ale také může mít vliv na fázové složení Fe. Bylo by zajímavé porovnat vztah zastoupení $\text{NO}_3^-/\text{Fe}^{3+}$ ve vertikálním profilu sedimentu a potažmo i v podélném profilu štěrko-pískového náplavu (downwelling – upwelling).

Vysoká koncentrace kyslíku v intersticiální vodě toku Sitka negativně ovlivňuje průběh redukce. Fe^{2+} je velmi nestálé v aerobním prostředí a snadno se oxiduje (Kameníček et al. 2009). Vysoké saturace O_2 ve vzorcích intersticiální vody mohou být proto důvodem nízké redukce Fe^{3+} . Např. saturace O_2 v sedimentu Bodamského jezera v hloubce 20 cm byla nulová, v této hloubce sedimentu byla naměřena koncentrace Fe^{2+} 55 $\mu\text{mol/ml}$ sedimentu (Kappler et al. 2004).

Nejrozšířenější rudou železa je pyrit (FeS_2), hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a siderit (FeCO_3) (Pitter 1990). Dle výsledků fázových analýz se železo nachází v sedimentu hyporheické zóny toku především ve formě

Fe^{3+} , který je vázán v podobě FeOOH ; Fe^{2+} bylo ve vzorcích zastoupené v menším množství a vázané v klinochloru $(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Mikrobiální redukce kovů probíhá intenzivně v prostředí klidného vodního sloupce nebo v sedimentech s vysokým přísunem organického uhlíku (Nealson a Meyers 1992). Náš výzkum byl zaměřen na šterkopískový náplav na toku Sitka, jelikož se jedná o vodní tok, vodní sloupec je zde promícháván a podpovrchová voda je výrazně prokysličená. Dominantním zdrojem metabolismu C v intersticiálním prostředí toku Sitka je partikulovaná organická hmota (tj. látky > 1 mm) (Trulleyová et al. 2003).

Mimo abiotické složky se výrazně na redukci Fe^{3+} podílí biotická složka prostředí, Fe-redukující bakterie (rody *Geobacter* a *Shewanella*). Bakterie *Geobacter metallireducens*, katalyzuje redukci Fe a zvyšuje tak podíl redukce na oxidaci organického uhlíku (Lovley & Phillips 1988). Na toku Sitka nebyly dosud detekovány Fe-redukující bakterie - domníváme se, že to může být způsobeno nízkou koncentrací Fe v hyporheické zóně, které se zde nachází převážně v nerozpuštěné formě. Nicméně nevylučujeme jejich výskyt v tomto prostředí; jejich zastoupení v mikrobiálním společenstvu bude ale pravděpodobně zanedbatelné a patrně by významně neovlivnilo redukci Fe v hyporheické zóně.

7.2 Celkové Fe v hyporheické zóně toku Sitka

V hyporheické zóně malého nižinného toku Sitka je železo zastoupeno převážně v pevném stavu. Formy výskytu železa v přírodních vodách zavisejí na pH, oxidačně redukčním potenciálu a komplexotvorných látkách anorganického a organického původu (Pitter 1990). Podíl na výskytu Fe převážně nerozpuštěném stavu má pH vody. Pokud voda má neutrální pH, produkty a substrát Fe redukce je nerozpustný, za nízkého pH se Fe^{2+} a Fe^{3+} nachází ve vodě v rozpuštěném stavu, redukce Fe zde probíhá intenzivněji (Straub et al. 2001). V hyporheické zóně toku Sitka panovalo neutrální pH, průměrná hodnota pH v downwellingu činila 7,4, v upwellingu 7,3 a pH povrchové vody činilo 7,3. Z hodnot pH odebrané vody je patrné, že železo se ve výše uvedených vzorcích bude vyskytovat v pevném stavu. Vhodné redukční podmínky v hyporheické zóně toku Sitka nebyly nastoleny, důkazem je např. nízký podíl redukce Fe^{3+} na oxidaci organického uhlíku.

7.3 Podíl Fe v podélném profilu štěrkopískového náplavu toku Sitka

Podíl rozpuštěného $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ v místě downwellingu je <1 , což znamená, že železo ve formě Fe^{3+} převažovalo ve vzorcích intersticiální vody. Nás předpoklad byl potvrzen; v zóně downwellingu povrchová voda vtéká do štěrkopískového náplavu, je nasycena kyslíkem a obsahuje proto převážně Fe^{3+} . Naopak v zóně upwellingu byl stanoven podíl rozpuštěného $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} >1$; Fe^{2+} zde dosahovalo vyšších koncentrací oproti Fe^{3+} . Tato skutečnost je s největší pravděpodobností výsledkem redukčních procesů spojených se spotřebou a poklesem koncentrace O_2 v podélném profilu štěrkopískovou dunou.

Podíl nerozpuštěného $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ vzorků intersticiální vody v místě downwellingu a upwellingu byl obdobný. Ve vzorcích odebraných z downwellingu převažovalo Fe^{3+} , v místě upwellingu převažovalo Fe^{2+} .

Stanovení podílu Fe v podélném profilu štěrkopískového náplavu vyjadřuje schopnost Fe^{3+} být redukováno při průchodu štěrkopískovým náplavem na Fe^{2+} . Z výše uvedených podílů se ukazuje možnost takové redukce, nicméně musíme upozornit, že tento potenciál byl stanoven pouze o vzorků odebraných 9.10.2008. Při odběru vzorků byly patrné výrazné změny v nasycení O_2 v downwellingu, kde bylo naměřeno vysoké nasycení O_2 72 % (průměr ze všech měření) a upwellingu, kde bylo naměřeno nasycení vody O_2 32 % (průměr ze všech měření). Teplota intersticiální vody činila cca 12°C, vodivost překročila v obou odběrných místech 400 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Výrazné změny především v koncentraci O_2 vysvětlují značný rozdíl ve stanovených podílech Fe v podélném profilu štěrkopískového náplavu. Porovnání výsledku stanoveného podílu Fe v podélném profilu štěrkopískového náplavu s údaji z jiných lokalit, na kterých probíhal výzkum redukce Fe, je obtížné. Drtivá většina zahraničních studií se zabývala výzkumem redukce Fe v laboratorních podmínkách. Lovley a Phillips (1986) inkubovali povrchový sediment řeky Potomac v anoxických podmínkách a sledovali postupný nárůst koncentrace Fe^{2+} . Přidáním různých sloučenin do média zvyšovali či snižovali intenzitu redukce Fe^{3+} . U vzorků intersticiální vody toku Sitka nebyly nastoleny umělé redukční podmínky, ani nebyl pozorován průběh redukce $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ v závislosti na čase a různém médiu.

7.4 Vertikální distribuce Fe v sedimentu toku Sitka

Železo se v prostředí vyskytuje ve dvou stabilních oxidačních stupních, jako Fe^{2+} a Fe^{3+} . V oxickém prostředí se železo převážně vyskytuje v pevném stavu, ve formě Fe^{3+} , naopak v prostředí, kde panují anoxické podmínky, převažuje rozpuštěné Fe, ve formě Fe^{2+} (Kameníček et al. 2009). Na toku Sitka se nerozpuštěné formy trojmocného železa vyskytovaly v povrchové vodě, v hyporheické zóně postupně dochází k vyčerpávání O_2 a redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} . Graf vertikální distribuce ukazuje, že s rostoucí hloubkou sedimentu se zvyšuje obsah rozpuštěného železa v oxidačním stupni Fe^{2+} a naopak klesá obsah nerozpuštěného Fe v oxidačním stupni Fe^{3+} . Předpokládáme, že se zvyšující se hloubkou sedimentu, by rozdíl v koncentracích Fe^{3+} a Fe^{2+} byl ještě více patrný.

Obsah celkového železa ve vertikálním profilu se pohyboval od 7 mg/l do 16 mg/l, v hloubkách 20 - 60 cm. V jezerních sedimentech Lake Coeur d'Alene, Idaho v hloubce 10 -15 cm byla hladina kyslíku vyčerpána, jelikož rozpuštěné Fe^{2+} se zde vyskytovalo v koncentracích vyšších než 40 mg/l (Cumming et al. 2000). V porovnání se zastoupením železa v jiných akvatických prostředích je Sitka tokem, kde železo je zastoupeno minimálně. Nicméně si musíme uvědomit, že vysoké koncentrace železa v jezerních sedimentech jsou způsobeny odlišnou morfologií nádrže.

7.5 Podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku

O vazbě redukce Fe na oxidaci organického uhlíku bylo již napsáno mnoho studií, převážně z amerického kontinentu. O podílu redukce Fe na oxidaci organického uhlíku v hyporheických sedimentech vodních toků se však dosud mnoho neví. První zmínky o podílu redukce Fe na oxidaci organického uhlíku popsal ve své studii Lovley (1991), který zkoumal průběh redukce Fe v řece Potomac. Uvedl, že redukce Fe se na oxidaci organického uhlíku podílí již ve svrchní vrstvě sedimentu, v hloubce 1cm a tento podíl je srovnatelný s podílem metanogeneze na oxidaci organického uhlíku v hloubce sedimentu 4 cm. Naše studie prokazují určitý

podíl redukce na oxidaci organického uhlíku v hloubce sedimentu 30 cm, tento podíl však není srovnatelný s podílem metanogeneze z hloubky 50 cm (Rulík et al, in prep.); metanogeneze vykazuje výrazně vyšší intenzitu než redukce Fe^{3+} (srv. Tab. 8).

V sedimentech jezer je podíl redukce Fe na oxidaci organického uhlíku výrazně vyšší oproti řekám. Modely pevné fáze Fe a Mn v povrchovém sedimentu Toolik Lake a na Aljašce ukazují, že Fe^{3+} a Mn^{4+} redukce se podílí z 50 % na anaerobním metabolismu C (Cornwell 1983 in Roden and Wetzel 1996).

8 Závěr

Cílů uvedených v úvodní kapitole diplomové práce se podařilo dosáhnout. Podařilo se stanovit formy železa v intersticiální a povrchové vodě štěrkopískového náplavu malého nížinného toku Sitka. Ze zjištěných měření bylo potvrzeno, že koncentrace železa odpovídají běžným hodnotám stanoveným pro povrchové vody. Železo na této lokalitě nepřevažuje, nicméně se i přesto podílí na oxidaci organického uhlíku. Jedním z cílů diplomové práce byla analýza sedimentu pomocí Mössbauerovy spektroskopie, RTG fluorescenční spektroskopie a RTG práškové difrakce. Z výsledků výše uvedených analýz jsme získali informace, které nám byly nápomocny k pochopení redukčního potenciálu Fe v závislosti na abiotických faktorech. Dále jsem se seznámila s principem těchto metod a možným využitím pro další výzkumy. Detekce bakterií na lokalitě Sitka nebyla provedena. Dílčí studie, kterou provedl doc. Rulík, neprokázala přítomnost Fe- redukujících bakterií, z tohoto důvodu nebylo v detekci pokračováno.

Výsledky diplomové práce přispějí k pochopení chování železa v prostředí vodních toků. V minulosti na této lokalitě proběhly četné výzkumy, zaměřené na stanovení metanu, organického uhlíku, sulfátů v hyporheické zóně. Výsledky uvedené v této diplomové práci slouží k dokreslení fyzikálně chemické charakteristiky toku Sitka.

9 Literatura

Bell P. E., Mills A. L., Herman J.S. (1987): *Biogeochemical conditions favoring magnetite formation during anaerobic iron reduction*. Applied and Environmental Microbiology 11, 2610-2616

Canfield D. E., Kristensen E., Hamdrup T. (2005): *Aquatic geomicrobiology: Advances in marine biology*. Elsevier Inc. 48, 269-312

Chapelle F.H. (2000): *The significance of microbial processes in hydrogeology and geochemistry*. Hydrogeology Journal 8, 41-46

ČSN ISO 6332 (1995): *Stanovení železa. Fotometrická metoda s 1,10-fenantrolinem*. Český normalizační ústav, 1-7

Horáková M. (2003): *Analytika vody*. VŠCHT Praha, 121-135

Jursík F. (2002): *Anorganická chemie kovů*. VŠCHT Praha,

Kameníček J., Šindelář Z., Pastorek R., Kašpárek F. (2009): *Anorganická chemie*. Univerzita Palackého v Olomouci, 256-292

Kappler A., Benz M., Schink B., Brune A. (2003): *Electron shuttling via humic acids in microbial iron (III) reduction in a freshwater sediment*. FEMS Microbiology Ecology, 85-92

Kuzmann E., Nagy S., Vértés A. (2003): *Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples*. Pure and Applied Chemistry, 801-858

Lovley D. R., Phillips E. J. P. (1986): *Organic matter mineralization with reduction ferric iron in anaerobic Sediments*. Applied and Environmental Microbiology 51, 4, 683-689

Lovley D. R., Phillips E. J. P. (1988): *Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese*. Applied and Environmental Microbiology 54, 6, 1472- 1480

Lovley D. R. (1991): *Dissimilatory Fe(III) and Mn(VI) reduction*. Microbiological Reviews 55, 2, 259- 287

Nealson K. H., Myers Ch. R. (1992): *Microbial reduction of manganese and iron: new approaches to carbon cycling*. Applied and Environmental Microbiology 58, 2, 439- 443

Nealson K. H., Saffarini D. (1994): *Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology and regulation*. Annu. Rev. Microbiol. 48, 311- 343

Pitter P. (1990): *Hydrochemie*. SNTL Praha, 197-204

Roden E. E., Wetzel R. G. (2003): *Competition between Fe(III)-reducing and methanogenic bacteria for acetate in iron-rich freshwater sediments*. Microbial Ecology, 252-258

Rulík M., Axmanová Š., Součková E, Spáčil R., Koutný J., (. In prep): *Organic carbon metabolisms in the hyporheic zone of a small lowland stream Sitka*.

Straub K. L., Benz M., Schink B. (2001): *Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH*. FEMS Microbiology Ecology, 181-186

Štěrba O. a kol. (2008): *Říční krajina a její ekosystémy*. Univerzita Palckého v Olomouci, 58-65

Trulleyová Š., Rulík M., Popelka J. (2003): *Stream and interstitial DOC of a gravel bar (Sitka stream, Czech Republic): characteristics, dynamics and presumable origin*. Arch Hydrobiol. 158,3: 407-420

Weber K. A., Urrutia M. M., Churchill P. F., Kukkadapu R. K., Roden E. R. (2006) *Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms*. Environmental Microbiology, 100-113

[1] <http://hydrobiologie.upol.cz/metodiky>

[2] <http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm>

[3] http://users.prf.jcu.cz/sima/vybrane_kapitoly/radioanal_metody.htm

