

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Bc. Vladislav Knytl

Stabilita a efektivita nového sorbentu na bázi oxidu Mn v kontrastních půdách
Stability and efficiency of a new Mn-oxide based sorbent in contrasting soils

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 02. 05. 2013

Podpis:

Abstrakt

Kontaminace půd kovy je v současné době ve světě jedním z nejdůležitějších environmentálních problémů. Jednou z možných metod remediace kontaminovaných půd je tzv. chemická stabilizace pomocí půdních přísad. Oxidy a hydroxidy Fe, Mn a Al představují díky své stavbě a sorpčním schopnostem (pH_{ZPC} , specifický povrch, CEC) skupinu vhodnou pro stabilizační metody. Tato diplomová práce se zabývá zkoumáním stability a efektivity nového syntetického amorfního oxidu Mn (AOM) v kontrastních půdních vzorcích N (pH 4,2), H (pH 5,4), S (pH 7,3). Během 90ti denního laboratorního nádobového experimentu bylo zjištěno, že stabilita AOM je silně závislá na pH, kdy nejvíce se AOM rozpouští v kyselé půdě N (ztráta hmotnosti až 18%) a nejméně v zásadité půdě (ztráta hmotnosti 10%). Rozpouštění AOM bylo u kyselejších půd N a H spojeno s uvolňováním Mn do půdního roztoku. Nižší ztráta hmotnosti u půd H a S je navíc spojena s precipitací sekundárních karbonátů (rodochrozit – $MnCO_3$, kutnahorit – $(Ca,Mn)CO_3$), které byly detekovány u inkubovaného AOM pomocí rentgenové difrakce (XRD), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Granulometrická měření ukazují, že částice AOM mají při expozici v půdě tendenci se shlukovat do větších agregátů ($> 10 \mu m$). Vzhledem k nižší rozpustnosti se jeví vhodnější použití AOM pro zásaditější půdy. Tvorba sekundárních minerálů a agregace do větších částic může mít vliv na snížení sorpčních schopností AOM. Je proto důležité provést *in-situ* experimenty, které ověří použitelnost přísadky AOM v praxi.

Summary

Metal contamination of soils is one of the most important environmental problems throughout the world. One of the possible remediation technique of contaminated soils is based on chemical stabilization using various amendments. Due to their structure and sorption properties (pH_{ZPC} , specific surface, CEC etc.), Fe, Mn and Al oxides are suitable for this remediation technique. The focus of this diploma thesis is to evaluate the stability and the effectivity of the new synthetic amorphous Mn oxide (AOM) in soil samples with contrasting physicochemical parameters, mainly pH: soil N (pH 4,2), soil H (pH 5,4), soil S (pH 7,3). In a 90-day laboratory pot experiment with incubation of AOM in these soils we found that stability of AOM is strictly pH-dependent. Higher dissolution was observed in the most acidic soil N (mass loss up to 18%), whereas in alkaline soil S the mass loss attained only 10%. The dissolution of AOM in acidic soils (N, H) was connected with a significant release of Mn into the soil pore water. For soils H and S the massive formation of secondary carbonate phases (rodochroite – MnCO_3 , kutnahorite – $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3$) was detected on the AOM surfaces by X-ray diffraction analysis (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Granulometric measurements indicated that AOM have tendency to aggregate to larger particles ($> 10 \mu\text{m}$) during incubation in soils. Our results indicate that AOM is more suitable as amendment for alkaline soils. Precipitation of secondary carbonates and aggregation to larger particles is probably leading to decrease of the sorption capability of AOM. Further *in-situ* experiments are therefore necessary to assess the efficiency of AOM amendment in real soil systems.

Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za odborné vedení při vypracovávání této diplomové práce, zajištění analýz vzorků a pomoc s interpretací výsledků.

Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří se podíleli analýze vzorků, jmenovitě: Prof. Martin Mihaljevič, CSc.; Mgr. Petr Drahoš, Ph.D.; RNDr. Ondřej Šebek; Mgr. Martin Racek, Ph.D.; Ing. Věra Vonásková; Lenka Jílková; RNDr. Mariana Klementová, Ph.D.; Ing. Dagmar Faturíková; RNDr. Zbyněk Engel, Ph.D. Poděkování patří také paní Marii Fayadové, která mi pomáhala s prací v laboratoři.

V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat své rodině, která mě po celou dobu studia podporovala.

Výzkum byl financován projektem GAČR 503/11/0840 pod názvem „Stabilizace kovů/polokovů v kontaminovaných půdách pomocí nového syntetického oxidu manganu: porovnání s dalšími stabilizačními činidly“.

Obsah

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Úvod | 1 |
| 2. | Metody půdní remediace | 2 |
| 2.1 | Chemická stabilizace pomocí půdních přísadků | 3 |
| 2.1.1 | Fytostabilizace | 9 |
| 3. | Přísadky na bázi oxidů a hydroxidů používané v chemické stabilizaci | 11 |
| 3.1 | Oxidy a hydroxidy železa | 12 |
| 3.2 | Oxidy hliníku | 13 |
| 3.3 | Oxidy manganu | 13 |
| 3.3.1 | Mangan jako prvek | 13 |
| 3.3.2 | Známé oxidy manganu | 15 |
| 3.3.3 | Oxidy Mn jako remediační aparát | 18 |
| 3.3.4 | Praktické studie stabilizace kontaminovaných půd | 21 |
| 4. | Materiál a metodika | 23 |
| 4.1 | Příprava oxidu Mn | 23 |
| 4.2 | Testovací půdy | 23 |
| 4.3 | Experiment | 24 |
| 4.3.1 | Pevná fáze | 26 |
| 4.3.2 | Analýza půdní vody | 26 |
| 4.3.3 | Speciální modelování pomocí PHREEQC-2 | 27 |
| 5. | Výsledky experimentu | 28 |
| 5.1 | Studium pevné fáze | 28 |
| 5.1.1 | Úbytky hmotností | 28 |
| 5.1.2 | Granulometrie | 29 |
| 5.1.3 | Výsledky XRD | 29 |

| | | |
|-------|------------------------------------|----|
| 5.1.4 | Výsledky TEM..... | 30 |
| 5.1.5 | Výsledky SEM..... | 30 |
| 5.2 | Chemismus půdních roztoků | 34 |
| 5.2.1 | Fyzikálně-chemické parametry | 34 |
| 5.2.2 | Anionty | 36 |
| 5.2.3 | Kationty | 37 |
| 5.2.4 | Rozpuštěný organický uhlík | 39 |
| 5.3 | Modelování v PHREEQC-2..... | 40 |
| 6. | Diskuse | 41 |
| 7. | Závěr..... | 45 |
| 8. | Literatura..... | 46 |

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| Obrázek 1: Podíl jednotlivých kontaminantů na znečištění půdy a podzemní vody v Evropě | 1 |
| Obrázek 2: Jednoduché schéma zobrazující typy komplexů na povrchu hydroxidu Fe | 11 |
| Obrázek 3: Eh-pH diagram stability forem manganu..... | 14 |
| Obrázek 4: Ukázka typů struktur Mn oxidů. | 17 |
| Obrázek 5: Sorpce stopových kovů na birnessitu v závislosti na pH | 18 |
| Obrázek 6: Celkové množství Cu, Cd, Zn a Pb adsorbovaného na povrch AOM a birnessitu jako funkce celkové koncentrace v roztocích o hodnotách 4 a 5,5 pH. | 21 |
| Obrázek 7: Vztah mezi půdním Pb extrahovatelným CH_3COOH a Pb koncentracemi v pletivech jílku | 21 |
| Obrázek 8: Schéma nádobového experimentu | 25 |
| Obrázek 9: a) sáček s oxidem Mn (foto V. Ettler), b) sáčky půdy H po vyjmutí z nádoby s půdou, c) nádoby s půdou S s nainstalovanými sacími lysimetry (foto V. Knytl) | 25 |
| Obrázek 10: Úbytky hmotností půd H, N, S během jednotlivých etap experimentu. | 28 |
| Obrázek 11: Porovnání granulometrie původního AOM a AOM po 90 dnech inkubace v jednotlivých půdách. | 29 |
| Obrázek 12: Porovnání výsledků rentgenové difrakce původního amorfního oxidu Mn a oxidy Mn vyjmutých z nádobek s půdou (po 45 a 90 dnech). | 31 |
| Obrázek 13: Výsledky analýzy vzorků AOM pomocí transmisní elektronové mikroskopie. | 32 |
| Obrázek 14: Mikrofotografie a spektra z elektronového skenovacího mikroskopu v sekundárních (SE) a zpět odražených elektronech (BSE) ukazující vzorky AOM po 90 denní inkubaci v jednotlivých půdách. ... | 33 |
| Obrázek 15: Fyzikálně-chemické parametry (pH, Eh, konduktivita) půdních roztoků v čase..... | 35 |
| Obrázek 16: Koncentrace chloridů, síranů, dusičnanů a uhličitánů v odebraných půdních roztocích | 36 |
| Obrázek 17: Vývoj koncentrace Mn v půdních roztocích půd H, N a S | 37 |
| Obrázek 18: Grafy koncentrace Ca a K v půdních roztocích. | 38 |
| Obrázek 19: Graf koncentrace DOC v půdních roztocích..... | 39 |
| Obrázek 20: Saturační indexy (SI) rodochrozitu a kalcitů vymodelované v programu PHREEQC - 2..... | 40 |

Seznam tabulek

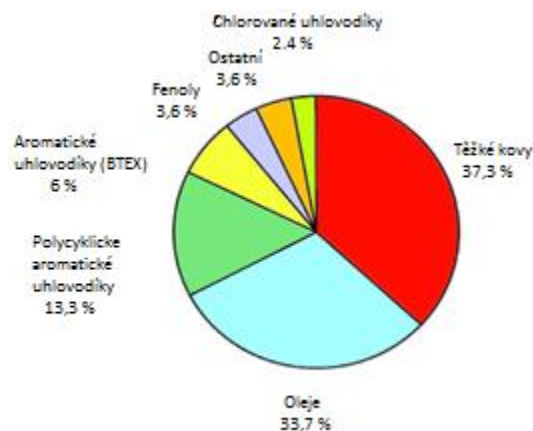
| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Zhodnocení efektivity vybraných přísadků na chemickou stabilizaci těžkých kovů a As..... | 7 |
| Tabulka 2: Příklady studií zabývajících se chemickou stabilizací kontaminovaných půd pomocí přísadků.... | 9 |
| Tabulka 3: Důležité oxidy Mn a jejich chemické vzorce..... | 15 |
| Tabulka 4: Charakteristika fyzikálně-chemických vlastností AOM a birnessitu. | 20 |
| Tabulka 5: Charakteristika jednotlivých půd použitých při nádobovém experimentu. | 24 |

Seznam příloh

- Příloha 1: Úbytky hmotností sáčků s oxidem vyjmutých během jednotlivých odběrových dnů
- Příloha 2: Fyzikálně-chemické parametry půdních roztoků půd H, N a S
- Příloha 3: Chemická analýza aniontů v půdních roztocích půd H, N a S
- Příloha 4: Chemická analýza hlavních kationtů v půdních roztocích půd H, N a S
- Příloha 5: Chemická analýza stopových prvků v půdních roztocích půd H, N a S
- Příloha 6: Kontrola kvality měření stopových prvků ve vodách
- Příloha 7: Obsah DOC v půdních roztocích
- Příloha 8: Saturační indexy kalcitu a rodochrozitu v půdních roztocích vypočtené pomocí PHREEQC-2

1. Úvod

Kontaminace životního prostředí kovy a polokovy je v současné době významným environmentálním problémem. Díky vysoké koncentraci a značné mobilitě vstupují tyto stopové prvky do všech sfér tvořících naše životní prostředí - pedosféry, hydrosféry, atmosféry a biosféry. Téměř třetinu všech polutantů v půdě a podzemní vodě tvoří právě kovy (Obrázek 1). Mezi hlavní kovové kontaminanty v půdě se řadí Pb, Cr, Zn, Cd, Cu, Hg, Ni a polokovy As a Sb (Wuana a Okieimen, 2011). Hlavní cesty, jakými se tyto kovy dostávají do prostředí, jsou zejména emise z rychle rostoucích industriálních oblastí, důlní odpady, odpady obsahující kovy, olovnaté benzíny a barvy, půdní hnojiva, odpadní kaly, pesticidy, zavlažování odpadními vodami, rezidua po spalování uhlí, únik petrochemikálií, popílků z elektrárenského průmyslu a následná atmosférická depozice (Khan a kol., 2008). Půdy jsou hlavními příjemci kovů uvolněných těmito antropogenními procesy. Většina kovů, na rozdíl od organických kontaminantů, nepodléhá mikrobiální a chemické degradaci a zůstávají v půdním prostředí po dlouhou dobu (Kirpichtchikova a kol., 2006).



Obrázek 1: Podíl jednotlivých kontaminantů na znečištění půdy a podzemní vody v Evropě (EEA, 2007).

V důsledku této kontaminace byly vyvinuty nejrůznější metody, pomocí kterých je možné obsahy kovů v půdách snížit nebo alespoň omezit jejich mobilitu, a zabránit tak jejich vstupu do živých organismů. Rešeršní část diplomové práce se zaměřuje na kontaminaci půdního prostředí a shrnuje jednotlivé remediační metody používané k ošetření těchto půd. Remediačních metod existuje celá řada (Evanko a Dzombak, 1997; Mulligan a kol., 2001; Adriano, 2001). Velkým úskalím je však finanční a technická náročnost většiny těchto metod. Vhodným řešením na snížení nákladu se jeví tzv. chemická stabilizace pomocí speciálních přísad do půdy, které sníží mobilitu a dostupnost kovů pro biotu (Komárek a kol.,

2013; Kumpiene a kol., 2008). Tento typ stabilizace doprovázený dalšími metodami např. fytoremediací (Marques a kol., 2009, Robinson a kol., 2009) by se v budoucnu mohl stát efektivním aparátem pro remediaci půd. Kromě fyzikálně-chemických parametrů jako jsou pH, Eh, velikost půdních částic, mineralogické složení a obsah organické hmoty, hrají roli v distribuci kovů v půdě také atenuační procesy. V první řadě se jedná o adsorpci, povrchové vysrážení a fixaci (Bradl, 2004). Remediační přísady by měly právě cílit na tyto zadržovací procesy a ovlivněním těchto procesů snížit mobilitu a biodostupnost kovů v půdách. Jednou ze skupin těchto přísad jsou (hydro)oxidy Fe, Mn a Al. Experiment, který je součástí této diplomové práce, se zabývá studiem nového synteticky vyrobeného amorfního oxidu Mn, který se díky svým sorpčním schopnostem zdá být výhodnou alternativou k ostatním používaným oxidům Mn (Della Puppa a kol., 2013). Pomocí laboratorního nádobového experimentu (90 dní) je vyhodnocena stabilita tohoto sorbentu v kontrastních půdách. Výsledky tohoto pokusu budou důležité pro další experimenty s tímto materiálem, zejména při testování jeho použití jako přísady při remediaci kontaminovaných půd. Výsledky této práce jsou součástí odborného článku, který byl v dubnu 2013 zaslán k recenzi do redakce časopisu Geoderma.

2. Metody půdní remediace

V dostupné literatuře existuje řada kompilací shrnující metody půdní remediace (např. Evanko a Dzombak, 1997; Martin a Ruby, 2004). Na základě používaného přístupu lze metody rozdělit do několika kategorií (Evanko a Dzombak, 1997):

I. Izolační metody:

- **pokryvné bariéry** - nepropustné bariéry bránící infiltraci povrchové vody do kontaminované půdy a tím zabránění dalšího šíření kontaminantu
- **podpovrchové bariéry** - bariéry sloužící k izolaci kontaminované půdy a vody kontrolováním pohybu podzemní vody

II. Imobilizační metody:

- **solidifikace/stabilizace** - jedná se o kombinaci metod, jejichž cílem je vytvoření pevné hmoty, která fyzicky naváže kontaminant (solidifikace), a fixace pomocí chemických procesů za účelem tvorby méně mobilních frakcí (stabilizace)
- **vitřifikace** - vysokoteplotní ošetření kontaminované oblasti, která vede k vytvoření materiálu skelné povahy (a následnému snížení mobility kontaminantů)

III. Redukce toxicity a mobility:

- **chemická úprava** - snížení mobility kontaminantů pomocí chemických procesů
- **propustné aktivní stěny** - stěny tvořené reaktivním materiálem (např. elementární železo, vápenec), který zachycuje kontaminanty ve vodě protékající touto bariérou
- **biologická úprava** - využití přírodních biologických procesů u vybraných rostlin a mikroorganismů jako pomoc při remediaci kovů v půdě (fytoremediace, bioakumulace, biochemické procesy)

IV. Fyzikální separace:

- **Fyzikální separace** - procesy používané *ex-situ*, které se snaží o separaci kontaminovaného materiálu od zbylé půdní hmoty využitím určitých fyzikálních charakteristik kovů a půd (sítování, gravitační koncentrace, magnetická separace, pěnová flotace)

V. Extrakce:

- **vymývání půdy** - jedná se o *ex-situ* proces použitím vodného roztoku o specifickém složení
- **pyrometalurgická extrakce** - využívá zvýšené teploty pro oddělení volatilních kovů od pevné fáze
- **zaplavování půdy** - využívá rozpouštění a přechodu kontaminantů do roztoku během interakce půdy a vodního roztoku, který je do půdy injektován
- **elektrokinetická úprava** - pomocí podpovrchových elektrod kontroluje tok iontů a částic využívající přirozené konduktivity půdního roztoku

Popis výhod a nevýhod uvedených metod včetně jejich finanční a technologické náročnosti je uveden například v těchto pracích: Evanko a Dzombak (1997), Khan a kol. (2004), Mulligan a kol. (2001). U metod půdní remediaci je dále třeba rozlišovat, jestli jsou metody aplikovatelné *ex-situ*, *in-situ* nebo mohou být použity v obou případech.

2.1 Chemická stabilizace pomocí půdních přísad

V případě metod půdních přísad se můžeme v dostupné literatuře setkat jak s termínem "chemická stabilizace", tak s termínem "asistovaná přirozená remediaci" (assisted natural remediation), (Adriano a

kol., 2004). Ve značné části prací je současně zmiňována i metoda tzv. “fytostabilizace” (phytostabilization), která patří mezi vhodné doplňkové metody (viz kapitola 2.1.1). Metody chemické stabilizace pomocí přídatků (amendments) snižují vyplavování stopových kovů a jejich biodostupnost (bioavailability) prostřednictvím sorpčních procesů: adsorpce na povrch minerálů, vytváření stabilních komplexů s organickými ligandy, povrchové vysrážení a iontovou výměnu (Kumpiene a kol., 2008). Mezi jednu z nejdůležitějších vlastností pro adsorpci je pak velký specifický povrch adsorbentů (jílové minerály, organická hmota a oxyhydroxidy) a s ním související kationtová výměnná kapacita (CEC) (Appelo a Postma, 2005). U organické hmoty a oxidů je pak adsorpce stopových prvků řízena převážně závislosti CEC na pH (Appelo a Postma, 2005). Vysrážení v podobě méně rozpustných minerálů a spolusrážení může také vést ke snížení mobility kovů (Kumpiene a kol., 2008).

Za účelem chemické stabilizace byla v posledních letech použita řada půdních přídatků. Ve studiích zabývajících se touto tematikou se používají odlišné přídatky pro různě kontaminované půdy. Studie zkoumají chování jednoho přídatku, daleko častěji však zkoumají větší množství přídatků různého charakteru a poté porovnávají jejich efektivitu (viz dále). Na základě dosud publikovaných kompilací (Kumpiene a kol., 2008; Adriano a kol., 2004) lze přídatky používané ve studiích rozdělit dle jejich povahy na několik skupin: fosfátové materiály, organická hmota, jílové minerály, alkalické materiály, (hydro)oxidy kovů (Fe, Mn, Al) a zeolity.

A. Fosfátové materiály

Používání fosfátových přídatků je ve studiích provedených do dnešní doby spojováno hlavně s imobilizací Pb (např. Brown a kol. 2005; Cao a kol. 2003). Fosfáty ovlivňují imobilizaci kovů v půdě pomocí několika procesů: přímá adsorpce kovu na fosfátovou složku, fosfátovým aniontem indukovaná adsorpce kovů a srážením kovů s fosfátovou složkou v roztoku (např. tvorba tzv. fosfáto-kovových komplexů) a málo rozpustných minerálů (Adriano a kol., 2004). Ve studiích se používají převážně tyto formy a jejich kombinace: apatit, fosfátové horniny, fosfátové soli, kyselina fosforečná (Kumpiene a kol., 2008). Bylo zjištěno, že snížení mobility a biodostupnosti Pb se po přidání přídatku na bázi fosfátů děje skrze vysrážení minerálu pyromorfitu ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) (Cao a kol., 2003; Brown a kol., 2004; Melamed a kol., 2003). Fosfátové soli a kyselina fosforečná vykazují vyšší rozpustnost, jsou tudíž efektivnější než ostatní přídatky s obsahem P (Brown a kol., 2005). Vedlejším efektem, který se po aplikaci P přídatků objevuje, je zvýšená acidita půdy, která může vést k úniku ostatních kontaminantů do půdy (Ownby a kol., 2005). Melamed a kol. (2003) proto navrhuje kombinaci P přídatků a alkalických materiálů.

Brown a kol. (2005) provedli laboratorní studii, ve které použili několik přísadků na odlišných bázích, a zkoumali jejich vliv na snížení mobility Pb. Přísadky na bázi P se projeví jako ze všech nejúčinnější. Souhrnně lze říci, že efektivita remediace Pb pomocí fosfátových přísadků je velmi vysoká (Kumpiene a kol., 2008).

B. Organická hmota

Mezi používané zástupce této skupiny přísadků patří různé formy kompostů, uhlí, organických hnojiv apod. Mezi důležité komponenty organické hmoty, které mají vliv na její sorpční a komplexotvorné vlastnosti, patří zejména huminové kyseliny a fulvokyseliny (Appelo a Postma, 2005). Mimo změny fyzikálních vlastností má přidání organických přísadků za následek zvýšení CEC půdy (Adriano a kol., 2004) a také zvýšení celkového rozpuštěného uhlíku - DOC (Houben a kol., 2012). Kumpiene a kol. (2008) uvádějí, že z dosud provedených studií mají přísadky organického původu velmi rozdílný vliv na mobilitu kontaminantů. Zadržování kontaminantů prostřednictvím organické hmoty se řídí jak hodnotou pH, tak stupněm humifikace organického materiálu, tedy zastoupením málo rozpustných vysoce molekulárních kyselin nad vysoce rozpustnými nízko molekulárními kyselinami (Kumpiene kol., 2008). Vliv organických materiálů na imobilizaci prvků je tedy značně specifický a nelze formulovat obecné závěry. Jediným prvkem, pro jehož imobilizaci se organická hmota téměř ve všech případech osvědčila, je Cr (Kumpiene a kol., 2008). Co se týká přísadků z organické hmoty, jsou vesměs po jejich aplikaci zaznamenávány nejvyšší přírůstky biomasy u rostlin rostoucích na půdách, kde byla aplikace provedena (Castaldi a kol., 2005).

C. Jílové minerály

Jílové minerály patří vedle organické hmoty a oxyhydroxidů mezi důležité komponenty ovlivňující sorpční procesy v půdách. Hodnota CEC je na základě odlišných vlastností a stavební struktury u různých typů jílových minerálů různá (Appelo a Postma, 2005). Při adsorpci stopových prvků na jílové minerály pak hrají roli hydroxylové skupiny, nacházející se na povrchu těchto minerálů, a také permanentní záporný náboj těchto minerálů, který vyplývá z jejich vrstevnaté stavby a kationtově výměnných procesů v jejich struktuře (Appelo a Postma, 2005). Mezi používané přísadky patří například bentonit (hornina s vysokým obsahem montmorillonitu) (Houben a kol., 2012) a minerály skupiny palygorskitu (Alvarez-Ayuso a Garcia-Sanchez, 2003).

D. Alkalické materiály

Alkalické materiály, převážně pak materiály vápencové povahy, se běžně používají jako přísady proti snížení toxicity v půdách. Bylo pozorováno, že vápnění přispívá k nižšímu příjmu toxických kovů rostlinami převážně díky změně půdního pH a zvýšené koncentraci Ca^{2+} , který kompetuje s toxickým prvkem o příjem rostlinou (Adriano a kol., 2004). Hlavním výsledkem aplikace těchto přísad do půd je zvýšení půdního pH. Tato vlastnost činí z alkalických přísad nevhodné materiály pro snižování mobility prvků vyskytujících se v aniontové formě – např. As a Cr^{VI} , neboť tyto prvky vykazují v alkalických podmínkách vysokou mobilitu (Mench a kol., 2003). Mezi další materiály alkalické povahy, používané při remediaci, patří popílký vznikající při spalování uhlí (coal fly ash) (Adriano a kol., 2004). Mimo přímé aplikace se používá těchto popílků i jako prekurzorů pro tvorbu zeolitů (Querol a kol., 2002).

E. Oxidy a hydroxidy kovů a jejich prekurzory

Oxidy a hydroxidy, případně hydratované oxidy kovů (dále v textu jen oxidy), zvláště pak Fe, Mn a Al, hrají v půdní chemii důležitou roli. Z anorganických látek se jedná vedle jílových minerálů o jedny z nejvýznamnějších sorbentů stopových prvků v půdě (Appelo a Postma, 2005). Jejich použití v chemické stabilizaci pak souvisí zejména s jejich adsorpčními a oxidačně-redukčními vlastnostmi. Oxidům a hydroxidům je v této diplomové práci věnována kapitola 3, ve které budou zmíněny i prekurzory oxidů (převážně pro Fe a Al oxidy), sloužící jako půdní přísady (železný šrot, sírany Fe, odpadní produkty rafinace bauxitu atd.)

F. Zeolity

Zeolity jsou hydratované alumosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jejich struktura obsahuje řadu vakancí a propojených dutin, které představují ideální sorpční místa pro kovové prvky (Adriano, 2001). Účinnost přírodních zeolitů coby remediačních přísad shrnují např. Shi a kol. (2009).

G. Ostatní materiály

Pro remediační účely byla zkoumána řada dalších typů přísad. Často se také používají přísady, které kombinují materiály různého charakteru, kupříkladu zeolity potažené oxidem Mn (Han a kol., 2006). Tyto materiály mohou být dále založené na bázi různých odpadních produktů vznikajících při zpracování nerostných surovin. Jedním z nich je například odpadní produkt

tvořený směsí silikátových minerálů tzv. “beringit“ vznikající při spalování uhlí (Mench a kol., 2003).

Tabulka 1 však ukazuje, že ne všechny přídavky jsou vhodné pro všechny anorganické kontaminanty a problematická je jejich aplikace v případě, kdy půda obsahuje více kontaminantů. Navíc se řada studií rozchází v hodnocení efektivity jednotlivých přídavků, kdy hrají roli jednak fyzikálně-chemické vlastnosti použitého přídavku, a také vlastnosti a formy výskytu kovu/polokovu (volný, vázaný v komplexech atd.), pro který je sorbent určen. Důležité je také množství použitého přídavku (zpravidla uváděné v hmotnostních procentech). V neposlední řadě hrají roli fyzikálně-chemické vlastnosti půdy.

Tabulka 1: Zhodnocení efektivity vybraných přídavků na chemickou stabilizaci kovů a As (Kumpiene a kol., 2008). Míra efektivity: ++ velmi dobrý, + uspokojivý, +/- nejasné výsledky, - negativní

| Přídavek | As | Cu | Cr | Zn | Pb |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Fosfátové materiály | - | + | | + | ++ |
| Organická hmota | +/- | +/- | ++ | +/- | +/- |
| Jílové minerály | + | + | | ++ | + |
| Alkalické materiály | - | + | - | ++ | +/- |
| Oxidy Fe | ++ | +/- | ++ | + | + |
| Oxidy Mn | ++ | | - | | |

Další z důležitých věcí, které je třeba si uvědomit je, že snížení koncentrace zkoumaného prvku v půdním roztoku neznamena snížení příjmu tohoto prvku rostlinami a naopak. Na tento fakt poukazují například Houben a kol. (2012), kteří pozorovali, že použití železných pilin sice vedlo k výraznému snížení vyluhovatelného Pb do roztoku, ovšem jeho obsah ve zkoumaných rostlinách byl dvakrát vyšší než u neošetřené půdy. Ve stejné studii pak použití organického hnoje a kostní moučky, a tím následné zvýšení DOC mělo za následek zvýšení vyluhovatelnosti a mobility Pb. Obsah Pb ve zkoumané rostlině (lupina bílá, *Lupinus albus L.*) byl však nižší, než u neošetřených půd.

U většiny kontaminovaných půd je běžné, že vykazují zvýšené koncentrace více nežádoucích prvků a dochází ke komplikacím při chemické stabilizaci. Kupříkladu přítomnost jednoho kontaminantu (Cu nebo Pb) může snížit efektivitu stabilizace jiného kontaminantu (Zn) z důvodu kompetice o sorpční místa (Kumpiene a kol., 2008). Naopak rozdílné náboje iontů u dvou kontaminantů mohou sehrát roli ve zvýšení jejich stabilizace (např. zvýšení adsorpce As^V na hydroxidech Fe v přítomnosti Zn) (Gräfe a kol., 2004). Řada půdních přídavků (převážně ze skupiny alkalických materiálů) pak zvyšuje půdní pH. Tímto

procesem se řada toxických prvků může stát mobilnějším (např. Cr^{VI} a As^{III}) (Kumpiene a kol., 2008). Příznivě však lze alkalického materiálu použít ke zvýšení pH při nežádoucí acidifikaci, která doprovází například přidávky fosfátů či sulfátů železa (Warren a Alloway, 2003; Melamed a kol., 2003).

Klíčem k úspěchu chemické stabilizace pomocí přísadků do půdy je jejich vhodná kombinace, která může zvýšit efektivitu remediace. Důležitým cílem remediace není jen snížení mobility kontaminantů, ale také jejich ekotoxicity pro rostliny a živočichy (Komárek a kol., 2013). Samotný půdní přísadek by také neměl být toxický a snižovat tak svým působením biomasu a odolnost rostlin, a naopak měl by podpořit činnost půdních organismů a pozitivně ovlivňovat půdní ekosystém (Komárek a kol., 2013). U přísadku typu oxidu Mn, který zkoumá tato diplomová práce, je tedy třeba i zhodnotit koncentrace rozpouštěného Mn²⁺, který může být ve vysokých koncentracích pro rostliny toxický (Millaleo a kol., 2010). V *in-situ* podmínkách bylo zjištěno, že vhodná kombinace více přísadků hraje roli i při zlepšení růstu rostlin na daných lokalitách (Bes a Mench, 2008; Vangronsveld a kol., 2009). Je třeba také brát úvahu, že různé druhy rostlin reagují na změny koncentrací a změny v půdním prostředí odlišně. S tímto se například setkali Mench a kol. (1994), kteří uvádějí, že příjem škodlivých prvků (Cd, Pb a Zn) jílkem (*Lolium multiflorum*) byl po přidání nulmocného železa (Fe⁰) výrazně snížen, u ostatních studovaných rostlin však k tomuto snížení nedošlo. V následující Tabulce 2 jsou uvedeny vybrané studie, které se zabývají porovnáním efektivit jednotlivých přísadků do kontaminovaných půd.

Tabulka 2: Příklady studií zabývajících se chemickou stabilizací kontaminovaných půd pomocí přísadků.

| použité přísadky | cíle remediace | výsledky | citace |
|--|---|---|------------------------|
| kalcit, fosfátová sůl, kompost, Fe oxid, Mn oxid, zeolit | zemědělské půdy kontaminované Cd a Pb | - snížení vyluhovatelnosti Cd a Pb v půdách a snížení příjmu obou prvků pšenicí (<i>Triticum aestivum</i>) | Chen a kol. (2000) |
| kompost, Ca(OH) ₂ , zeolit | půdy kontaminované Pb, Cd a Zn | - snížení příjmu všech třech prvků lupinou (<i>Lupinus albus L.</i>) a zvýšení biomasy oproti neošetřenému vzorku | Castaldi a kol. (2005) |
| vápenec, reziduum zprac. bauxitu (red mud), struska | půdy kontaminované Pb, Cd a Zn | - snížení extrahovatelnosti kovů - zvýšení mikrob. aktivity a snížení příjmu rostlinami - velké snížení koncentrace těchto kovů v salátu (<i>Lactuca sativa L.</i>) při použití "red mud" | Lee a kol. (2009) |
| CaCO ₃ , železné piliny, popílek, organický hnůj, bentonit, kostní moučka | půdy kontaminované Pb, Cd a Zn | -nejlepší výsledek pro CaCO ₃ co se týká vyluhovatelnosti a fytotoxicity pro <i>Lupinus albus L.</i> | Houben a kol. (2012) |
| železné piliny (Fe ⁰), beringit | zemědělská půda kontaminovaná As a dalšími kovy | - šestiletý experiment - při obnovování funkcí normální půdy byla shledána nejvhodnější kombinace Fe ⁰ (1%) a beringitu(5%) | Mench a kol. (2006) |
| železné piliny (Fe ⁰) | půda kontaminovaná Cr, Cu, As a Zn | - přísadka výrazně snížila mobilitu a biodostupnost As a Cr - Cu toxicita však snížena nebyla | Kumpiene a kol. (2006) |
| vápenec, fosfáty, reziduum zprac. bauxitu (red mud), popílek, org. hmota | důlní půda kontaminovaná Pb, Zn a Cd | - u všech přísadků byla zaznamenána snížená mobilita - nejlepší výsledky vykazovaly fosfáty, především pak u Pb | Brown a kol. (2005) |

Pozn.: V tabulce je uveden pouhý zlomek studií nacházejících se v dostupné literatuře, sloužící především pro získání představy o metodice zkoumání půdních přísadků. Tyto vybrané práce demonstrují širokou paletu používaných přísadků a jejich použití na různě postižené půdy. Pro bližší informace o uvedených studiích včetně přesných výsledků je nutno nahlédnout do prací samotných uvedených v kolonce citace.

2.1.1 Fytostabilizace

V souvislosti s chemickou stabilizací řada studií uvádí jako vhodný doplněk metodu fytostabilizace. Právě kombinací těchto dvou přístupů by mohly vznikat účinné metody pro remediaci kontaminovaných půd, zvláště pak i pro rozsáhlé oblasti (Martin a Ruby, 2004). Fytostabilizace je součástí tzv. fytomanagementu, který se zabývá využíváním systémů půda - rostlina pro kontrolu toků stopových prvků (kontaminantů) v životním prostředí. Kromě fytostabilizace lze do fytomanagementu řadit dále fytoextrakci, využívající při odstraňování kontaminantů jejich vstupu do rostlinných těl, a fytovolatilizaci

(phytovolatilizace), která využívá odstraňování kontaminantů pomocí úniku v podobě plynu ze stomat (Robinson a kol., 2009).

Fytostabilizace je metoda, která je zaměřena na snížení mobility kontaminantů v půdě tak, aby nedocházelo k jejich vyluhování, a nevstupovaly tak do rostlinných těl. To se děje pomocí několika mechanismů, mezi něž patří snížení půdní eroze, podpora adsorpčních a srážecích procesů v tzv. kořenové vadózní zóně, tvorba kořenové organické hmoty schopná navázat stopové prvky, fyzikální stabilizace a v neposlední řadě pomocí činnosti mikroorganismů (Marques a kol., 2009; Robinson a kol., 2009). Fytostabilizace také zahrnuje vytvoření takového vegetačního pokryvu, který zvyšuje ekologickou hodnotu postižené oblasti (Robinson a kol., 2009). Jako příklad z praxe lze použít například studii Alcalá a kol. (2012), kde byla úspěšně použita lupina bílá (*Lupinus albus* L.) pro imobilizaci kovů z půdy navzdory obavám, že po sklizni budou navázané kovy zpět unikat do půdy během degradace kořenových zbytků.

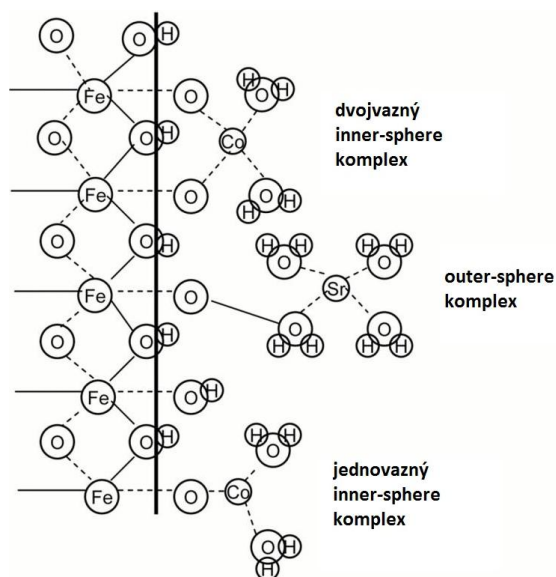
Z hlediska kombinace chemické stabilizace a fytostabilizace byla uskutečněna řada studií, které shrnují ve své kompilaci například Vangronsveld a kol. (2009). Jednotlivé pokusy se liší jednak charakterem použitého přídatku a dále druhem rostlin použitých při fytostabilizaci. Vhodné jsou především rychle rostoucí druhy s vysokou mírou tvorby biomasy (Vangronsveld a kol., 2009). Ve studii Alvarengy a kol. (2008) byla například úspěšně použita kombinace kompostového materiálu coby přídatku, a jílku (*Lolium perenne*) použitého k fytostabilizaci. Existují však i neúspěšné pokusy, které se většinou potýkají s problémy při *in-situ* aplikaci. Mezi tyto problémy například patří klimatické výkyvy, dostupnost živin, nedostatečná hloubka kořenové zóny, kolísavé srážky a vlhkost, rostlinné patogeny, heterogenita rozšíření kontaminantů, variabilita ve struktuře půdy, půdní pH atd. (Friesl a kol., 2006; Vangronsveld a kol., 2009).

Většina autorů, zabývajících se kombinací chemické stabilizace a fytostabilizace, se shoduje na tom, že je potřeba nadále prozkoumávat všechny aspekty této metodiky a je třeba provést a vyhodnotit větší množství *in-situ* experimentů, které potvrdí, zda je tento přístup vhodný pro plošné použití v praxi. Je třeba také více dlouhodobých experimentů, neboť chování přídatků, kontaminantů a použitých druhů rostlin v dlouhodobém časovém měřítku je pro tuto formu půdní remediace klíčové (Komárek a kol., 2013).

3. Přidávky na bázi oxidů a hydroxidů používané v chemické stabilizaci

Oxidy a hydroxidy Fe, Mn a Al (v textu dále jen oxidy) jsou díky svým adsorpčním schopnostem předmětem zkoumání jako možné přísady pro chemickou stabilizaci půd. Mezi důležité parametry oxidů, které přímo souvisí s adsorpčními mechanismy, patří specifický povrch těchto oxidů, který udává rozsah plochy sorbentu, na který se mohou stopové prvky vázat. Se specifickým povrchem pak souvisí kationtová výměnná kapacita. Dalším klíčovým parametrem je pH nulového náboje (pH_{ZPC}), které představuje hodnotu pH, při kterém je koncentrace kladných i záporných sorpčních míst na povrchu sorbentu stejná. Z hodnoty pH_{ZPC} pak lze určit, při jakém pH bude mít daný oxid celkový povrchový náboj. Adsorpční mechanismy probíhající na oxidech kovů lze rozdělit do dvou základních skupin (Bradl, 2004) (Obrázek 2):

- a) specifickou adsorpci - selektivnější a málo vratné reakce vytvářející stabilnější komplexy ve vnitřní sféře (inner-sphere complexes)
- b) nespecifickou adsorpci - méně selektivní vyváření méně stabilních komplexů ve vnější sféře (outer-sphere complexes)



Obrázek 2: Jednoduché schéma zobrazující typy komplexů na povrchu hydroxidu Fe (Goldberg a kol., 2007).

Mezi specifickou adsorpci patří i komplexotvorné procesy, které se odehrávají mezi kovovými ionty v roztoku a funkčními -OH skupinami na povrchu oxidů. V závislosti na pH roztoku, mohou mít tyto skupiny

záporný (vysoké pH) či kladný (nízké pH) náboj (McBride, 1994). Samotné komplexotvorné reakce oxidů s ionty kovů a As jsou zobrazeny pomocí rovnic (1) a (2) (Komárek a kol., 2013):



Je nutno brát v úvahu, že přítomnost organických a anorganických sloučenin (kupříkladu nízkomolekulární organické kyseliny (LMWOA), huminové a fluvokyseliny, fosfáty a sulfáty) v půdách a jejich komplexace s kovy významně ovlivňuje jejich adsorpci na oxidy, a tím pádem i efektivitu chemické stabilizace (Komárek a kol., 2013). Při studiu efektivitě remediace pomocí oxidů je nutno brát v úvahu faktory, které mají vliv na rozpouštěcí či krystalizační reakce oxidů, jako jsou kupříkladu saturace prostředí vodou, přítomnost organických a anorganických ligandů, pH, Eh atd. Mezi užitečné nástroje pro modelování adsorpce patří empirické modelování pomocí isoterm a také modelování pomocí povrchových sorpčních modelů (modely SCM) (Bradl, 2004).

Mezi další stabilizační mechanismy lze řadit i spolusrázení kovů se sekundárními oxidy. Díky tomuto jevu se stávají kovy přítomné ve struktuře těchto minerálů méně rozpustné (Martínez a McBride, 1998).

3.1 Oxidy a hydroxidy železa

Za účelem chemické stabilizace jsou ze všech oxidů nejvíce zkoumány právě oxidy Fe. Mezi hlavní oxidy Fe, které jsou použitelné pro chemickou stabilizaci, patří goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) a ferrihydrit (obecně $\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Komárek a kol., 2013). Za účelem chemické stabilizace, a tím zvýšení obsahu oxidů Fe v půdách, se setkáváme s použitím prekurzorů těchto oxidů. Jedná se především o sulfidy Fe, elementární železo $\text{Fe}(0)$ a směsi obsahující tyto prekurzory (železný šrot, železné piliny, různé odpadní produkty apod.) (Komárek a kol., 2013). Porovnáním efektivitě těchto prekurzorů pro imobilizaci As v kontaminovaných půdách se zabývají kupříkladu Hartley a kol. (2004), v jejichž experimentu efektivita klesala v řadě sulfáty $\text{Fe}(\text{III}) >$ sulfáty $\text{Fe}(\text{II}) >$ $\text{Fe}^0 >$ goethit. Je ale nutno vzít v úvahu zvýšení mobility ostatních kovů (Pb, Cd). Sulfáty mají také vliv na acidifikaci prostředí, které je pak nutno pufovat alkalickým přídatkem (například kalcitem).

3.2 Oxidy hliníku

Mezi oxidy Al vhodné pro použití v chemické stabilizaci patří především v půdách nejběžnější gibbsit (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmit (γ - AlOOH) a diaspor (α - AlOOH) (Komárek a kol., 2013). Informací o použití oxidů Al ve stabilizačních procesech není v dostupné literatuře příliš mnoho. Pro porovnání efektivity oxidů Al a oxidů Fe lze například nahlédnout do studie García-Sánchez a kol. (2002), kde však obě skupiny oxidů vykazovaly podobnou imobilizační efektivitu. Oxidy Al jsou také spolu s oxidy Fe přítomny v reziduu po zpracování bauxitu (red mud), které se také používá jako půdní přídavek při remediaci (Tabulka 2).

3.3 Oxidy manganu

Mezi další oxidy, které mají potenciál stát se významnými sloučeninami použitelnými při remediaci půd, patří oxidy a hydroxidy Mn. Navzdory jejich nižšímu obsahu v půdě v porovnání s oxidy Fe, jsou jejich retenční schopnosti pro některé kovy (např. Pb) daleko vyšší (Feng a kol., 2007). Jelikož cílem této diplomové práce je právě zkoumání stability a efektivity přísadků na bázi oxidu Mn, bude právě oxidům Mn věnován v následující části větší prostor.

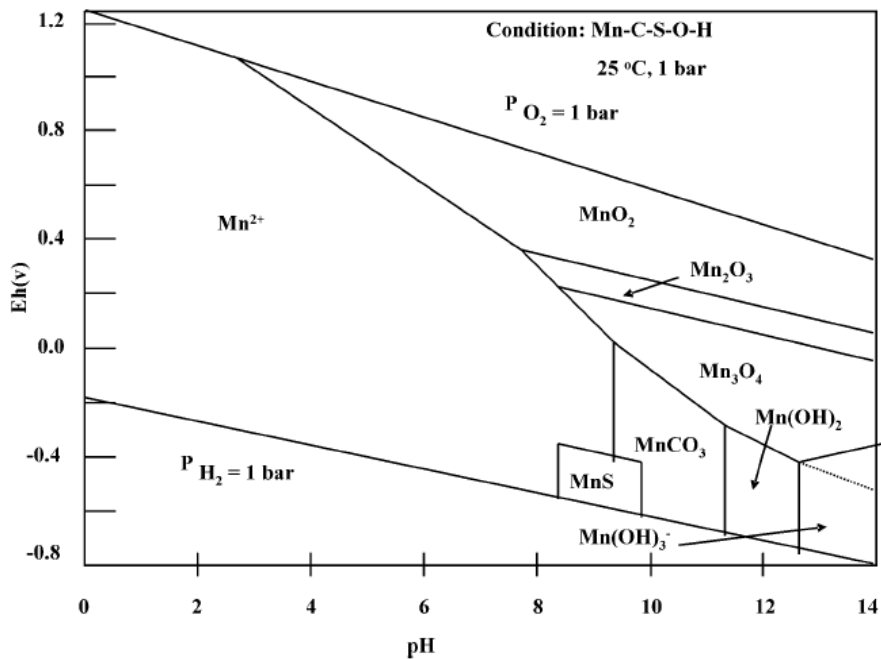
3.3.1 Mangan jako prvek

Mangan (Mn) je tvrdý, křehký, paramagnetický kov světle šedé barvy. Řadí se mezi přechodné prvky, s valenčními elektrony umístěnými v d-orbitálu. Jako prvek se vyskytuje ve velkém množství oxidačních stavů (I-VII). V sloučeninách se nejčastěji vyskytuje v oxidačních formách Mn^{II} , Mn^{IV} a Mn^{VII} . Sloučeniny Mn^{III} , Mn^{V} a Mn^{VI} se vyskytují méně často.

V přírodě je Mn po Fe druhý nejrozšířenější kov. Pro Mn uvádí Krauskopf (1979) hodnotu koncentrace v zemské kůře 0,10 % (1000 mg/kg) (12. nejrozšířenější prvek). Svým výskytem Mn většinou doprovází rudy železa. Je rozšířen v metamorfních, sedimentárních i vulkanických horninách. Je známo přes 300 minerálů obsahujících Mn (Adriano, 2001). V roce 2011 se z manganových rud (převážně oxidů Mn) ve světě vytěžilo 14 Mt Mn (Starý a kol., 2011).

Obsahy Mn v půdách jsou velmi variabilní. Adriano (2001) uvádí, že obsah se pohybuje v rozmezí 100 – 4000 mg/kg u běžných půd, 20 – 10000 mg/kg celosvětově, tedy včetně půd s extrémně vysokými koncentracemi. Průměr u běžných půd se pak pohybuje kolem 850 mg/kg (Freedman a Hutchinson, 1981).

Biogeochemie Mn v půdách je velmi komplexní, zejména díky následujícím skutečnostem: Mn může být přítomen v několika různých oxidačních stavech, Mn může existovat v různých minerálech s různou krystalickou stavbou, oxidy Mn mohou vytvářet koprecipitáty s oxidy Fe, oxidy Fe i Mn mohou reagovat s kationty i anionty, a oxidačně-redukční reakce, kterých se Mn účastní, jsou ovlivňovány různými fyzikálními, chemickými a mikrobiologickými procesy (Bradl, 2004). Formy Mn v půdě můžeme rozdělit na rozpustné ve vodě, vyměnitelné, organické, snadno redukovatelné – Mn oxidy, Fe oxidy a reziduální Mn vázaný v silikátech. Půdy s nízkými hodnotami pH mají souhrnně větší množství vodou rozpustných, vyměnitelných a organických forem Mn, zatímco půdy s vysokým pH obsahují větší množství redukovaných forem (Adriano, 2001). Předpokládaná stabilita fází v Eh-pH diagramu je uvedena na Obrázku 3.



Obrázek 3: Eh-pH diagram stability forem manganu (Brookins, 1988).

Mn se ve vodním roztoku v redukčních podmínkách za nepřítomnosti rozpuštěného kyslíku a jiných oxidačních činidel vyskytuje jako Mn^{2+} (v běžných vodách ve formě $(Mn(H_2O)_6)^{2+}$). Dále platí, že koncentrace rozpuštěného Mn v anoxických podmínkách je limitována rozpustností jeho uhličitanu, hydroxidu nebo sulfidu (Pitter, 2005). Koncentrace Mn^{2+} v roztoku v běžných půdních roztocích (nejčastěji 10^{-7} až 10^{-5} M) je kontrolována především redoxními reakcemi (Adriano, 2001). Oxidace Mn je proces téměř výhradně mikrobiální, naopak redukce se může dít jak abioticky, tak bioticky (Adriano, 2001).

Mangan je esenciální prvek pro rostliny a živočichy, účastní se řady významných metabolických procesů, v přední řadě jako kofaktor činnosti enzymů. Při vyšších koncentracích (ve formách přístupných pro rostliny) může být pro rostliny toxický, jako tomu je kupříkladu v kyselých půdách. Vliv nedostatku a přebytku Mn v půdě na rostliny shrnují např. Millaleo a kol. (2010). Toxické účinky Mn, které jsou nebezpečné pro lidskou populaci, uvádí např. agentura Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 2008).

3.3.2 Známé oxidy manganu

Ve svrchní části zemské kůry Mn snadno oxiduje a dává vzniknout více než 30 známým oxidům/hydroxidům manganu, které hrají důležitou roli v geochemii a mineralogii svrchní části zemské kůry (Tabulka 3) (Post, 1999). Jsou všudypřítomné v půdách a sedimentech a účastní se řady fyzikálně-chemických procesů, které ovlivňují půdní vodu a složení samotné půdy (Post, 1999).

Tabulka 3: Důležité oxidy Mn a jejich chemické vzorce (Post, 1999).

| <u>minerál</u> | <u>chemický vzorec</u> |
|----------------|--|
| Pyroluzit | MnO_2 |
| Ramsdellit | MnO_2 |
| Nsutit | $\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$ |
| Hollandit | $\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$ |
| Kryptomelan | $\text{K}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$ |
| Manjiroit | $\text{Na}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$ |
| Koronadit | $\text{Pb}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$ |
| Romanechit | $\text{Ba}_{.66}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$ |
| Todorokit | $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ |
| Lithioforit | $\text{LiAl}_2(\text{Mn}_2^{4+},\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$ |
| Chalkofanit | $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Birnessit | $(\text{Na},\text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ |
| Vernadit | $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| Manganit | MnOOH |
| Groutit | MnOOH |
| Feitknechit | MnOOH |
| Hausmannit | $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ |
| Bixbyit | Mn_2O_3 |
| Pyrochroit | $\text{Mn}(\text{OH})_2$ |
| Manganosit | MnO |

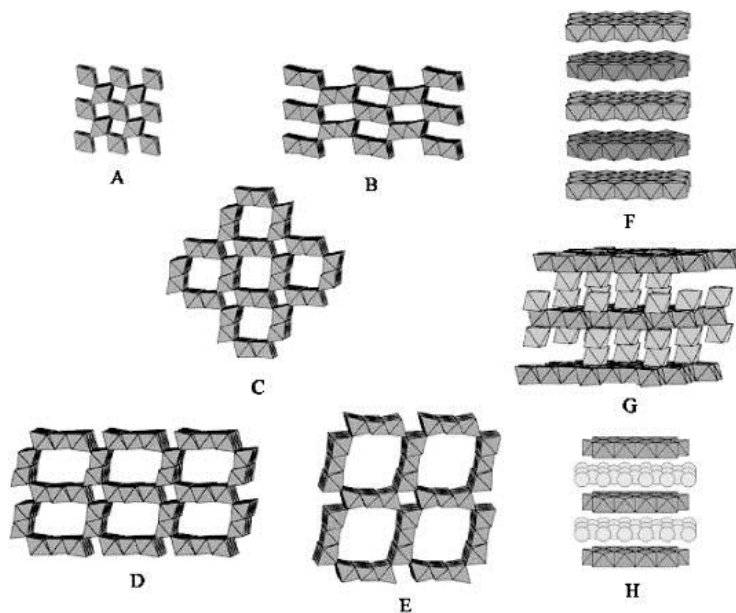
Oxidy Mn se většinou vyskytují jako jemnozrnné agregáty, žilky, nodule ze sladkovodního i mořského prostředí, konkrce, krusty, dendrity a povlaky jiných minerálů a hornin (Post, 1999). Za největší

rezervoár manganu se považují podmořské nodule objevené roku 1893 během mise HMS Challenger (Murray a Renard, 1891), které pokrývají rozsáhlé plochy oceánského dna. Kromě Mn obsahují i další kovy včetně Fe. Jejich častý výskyt je spojován s poměrně vysokým zastoupením Fe a Mn v zemské kůře a jejich migrací do oxidačního prostředí (Schultz a Zabel, 2006).

Většina oxidů Mn se vyskytuje jako jemnozrnné a málo krystalické (nebo amorfní) agregáty a povlaky (Sparks, 2003). Tato vlastnost velmi stěžuje jejich identifikaci, proto většina vědců uvádí souhrnné označení "oxidy Mn" (Post, 1999). V půdách se pak nejčastěji vyskytují oxidy Mn typu lithioforitu, hollanditu a birnessitu (vzorce viz Tabulka 3) (Post, 1999). U dobře vykrystalovaných vzorků lze pro identifikaci použít rentgenovou difrakční analýzu (XRD), ale ve většině případů je XRD nutné doplnit o další metody (TEM, SEM, EDS, XPS atd.) (O'Reilly a Hochella, 2003). Jednotlivé analytické metody pro studium Fe a Mn oxidů shrnují Komárek a kol. (2013).

Základním stavebním kamenem pro většinu atomových struktur oxidů Mn je oktaedr MnO_6 . Tyto oktaedry mohou být uspořádány přes doteky hran a vrcholů do široké palety struktur. Zpravidla se dají rozdělit do dvou skupin (Post, 1999):

- a) tunelové struktury - skládají se z jednoduchých, dvojitých či trojitých řetězců tvořených oktaedry. Jednotlivé řetězce sdílejí rohy se sousedními řetězci a vzniká tak tunelová struktura. V tunelových strukturách pak mohou být přítomny molekuly vody a různé kationty (Obrázek 4).
- b) vrstevnaté struktury - vznikají vrstvením jednotlivých ploch tvořených sítí oktaedrů na sebe. Kationty a molekuly vody se pak nacházejí v prostorách mezi vrstvami (Obrázek 4).



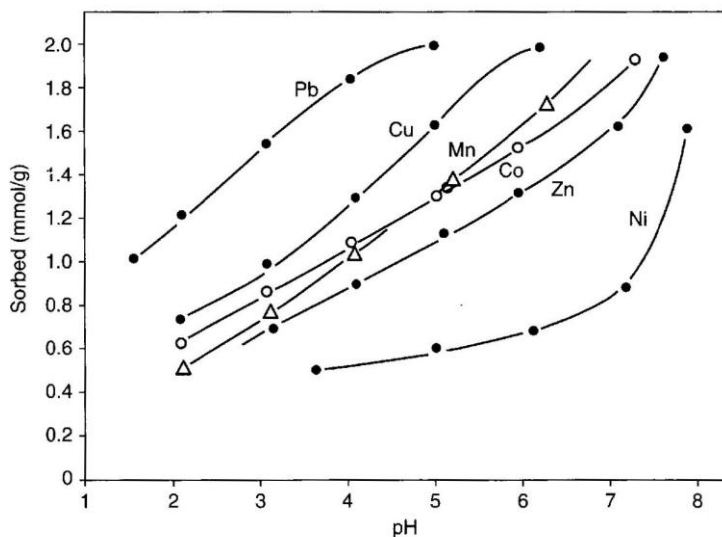
Obrázek 4: Ukázka typů struktur oxidů Mn. A-E - tunelové a řetězové struktury, F-H – vrstevnaté struktury. A) Pyroluzit, B) Ramsdellit, C) Hollandit, D) Romanechit, E) Todorokit, F) Lithioforit, G) Chalkofanit, H) Nabirnessit (Post, 1999).

Tyto stavební struktury propůjčují oxidům Mn unikátní vlastnosti, zejména pak vynikající adsorpční schopnost.

Díky nízkému pH nulového náboje (pH_{ZPC}) mají oxidy Mn ve většině podmínek stálý záporný náboj, a mohou tak sorbovat kovy i při nízkém pH (Obrázek 5). U birnessitu se pH_{ZPC} pohybuje kolem hodnoty 2.2 (Appelo a Postma, 2005). Sorpční oblasti jsou na povrchu birnessitu centrovány na 3 kyslíky obklopující vakance v oktaedrické vrstvě se záporným nábojem -2. Kovy M^{m+} se pak na tato místa váží v podobě tzv. komplexů s vnitřní sférou (inner-sphere) (Appelo a Postma, 2005):



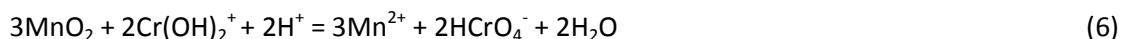
Z Obrázku 5 je dále patrný vliv diprotických skupin v rovnicích (3) a (4) na rozšíření intervalu pH během sorpce (5 a víc jednotek pH), než tomu je kupříkladu u adsorpce na ferrihydrit (Appelo a Postma, 2005).



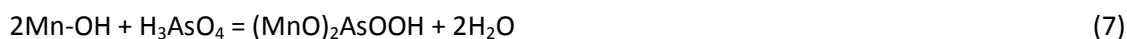
Obrázek 5: Sorpce kovů na birnessitu v závislosti na pH. Sorpce je vyjádřena jako mmol stopového prvku na 1 g birnessitu. Celkové množství přidávaného kovu je 2 mmol stopového prvku na 2 g birnessitu (McKenzie, 1980).

3.3.3 Oxidy Mn jako remediační aparát

Oxidy Mn se v půdách a sedimentech účastní jak oxidačně-redukčních dějů, tak kationtové výměny. Z hlediska environmetální chemie patří mimo jiné mezi důležité oxidačně-redukční reakce oxidace Cr^{III} na více mobilní a toxičtější Cr^{VI} a oxidace As^{III} na méně mobilní a méně toxický As^{V} (Manning a kol., 2002; Feng a kol., 2006):



V rovnici (5) sloučeniny As^{III} vytvářejí komplexy ve vnitřní sféře (inner-sphere) s povrchem birnessitu a vzniklý As^{V} je uvolňován spolu s redukováným Mn^{II} do roztoku (Komárek a kol., 2013). Podobný průběh má pak i rovnice (6). Proces oxidace As^{III} vytváří také nová adsorpční místa na povrchu Mn oxidu, kde se na vzniklé hydroxylové skupiny navazuje As^{V} (Manning a kol., 2002):



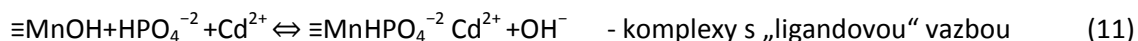
As^V se může také spoluvysrážet jak s oxidy Mn, tak reagovat s rozpuštěným Mn²⁺, a vytvářet tak různé sraženiny (Tournassat a kol., 2002). Nicméně se ukazuje, že oxidace As^{III} pomocí oxidů Mn je proces daleko složitější a zahrnuje několik dalších simultánně probíhajících reakcí (Lafferty a kol., 2010a, 2010b). Oxidy Mn představují díky svým adsorpčním vlastnostem jedny z nejdůležitějších látek určujících koncentrace kovů a dalších stopových prvků v prostředí (Manceau a kol., 2002; Post, 1999). Bylo zjištěno, že oxidy Mn jsou v případech určitých kovů (např. Pb) díky svým vlastnostem (velký specifický povrch, nízký pH_{ZPC} a tím záporný povrchový náboj) efektivnějšími adsorbenty než například oxidy Fe (Feng a kol. 2007; O'Reilly a Hochella, 2003). Výjimku tvoří adsorpce aniontových forem, jakou je například As (Kumpiene a kol., 2008). Hlavními místy ve struktuře oxidů Mn, které hrají při adsorpci kovů důležitou roli, jsou tzv. vakance, kdy se kovy váží právě do těchto míst (Manceau a kol. 2002). Oxidy Mn, které se ve výsledcích sorpčních studií jeví jako nejefektivnější, jsou zejména oxidy ze skupiny birnessitu ((Na, Ca)Mn₇O₁₄·2.8H₂O). O'Reilly a Hochella (2003) zjistili, že jejich synteticky vyráběné ekvivalenty jsou ještě efektivnější než minerály nacházející se v přírodě.

Zaman a kol. (2009) zkoumali mechanismy adsorpce Cd na oxidy Mn nejprve bez přídavku a poté s přídavkem fosfátů. Zjistili, že přidání fosfátů zvyšuje adsorpci Cd především díky tvorbě komplexů „ligandovou“ vazbou (za nižších hodnot pH) a s „kovovou“ vazbou (za vyšších hodnot pH).

Bez přidání fosfátů:



V přítomnosti fosfátů:



Celková adsorpce Cd je poté funkcí koncentrace Cd²⁺, koncentrace fosfátů, pH a teploty (Zaman a kol., 2009).

Zhao a kol. (2009) uvádějí, že při adsorpci Pb²⁺ na povrch birnessitu hraje důležitou roli průměrný oxidační stav Mn v tomto minerálu (average oxidation state, AOS). Množství adsorbovaného Pb²⁺ vzrůstalo s vyšší hodnotou AOS. Toto množství také pozitivně korelovalo s množstvím vylučovaných kationtů Mn²⁺, H⁺ a K⁺, které se uvolňovaly z vakantních oblastí, kam se kationt Pb²⁺ převážně vázal. Množství navázaného Pb²⁺ je tak závislé na množství vakantních oblastí v birnessitu (Zhao a kol., 2010).

Výsledek podobný předcházející studii uvádějí i Wang a kol. (2012), kteří zkoumali vliv AOS Mn v birnessitu na adsorpci kationtů Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} . Výsledek ukázal, že s klesajícím AOS klesala také sorpční schopnost pro dané kationty. Jako příčinu uvádí, že při klesajícím AOS se zaplňují vakantní mezivrstevnaté prostory (kam se kationty převážně navazují) strukturami obsahujícími Mn^{III} . Nejlépe bylo sorbováno Pb^{2+} , zřejmě díky jeho schopnosti vázat se jak do mezivrstevních prostor, tak na povrchové hrany oktaedrů.

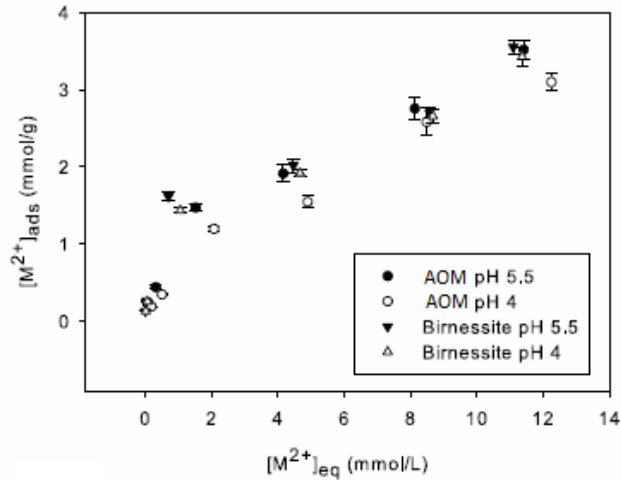
Výše popsané vlastnosti činí z Mn oxidů velmi zajímavé minerály, jichž by se mohlo využít jako přísadků při půdní remediaci pomocí chemické stabilizace.

3.3.3.1 Amorfni oxid manganu

V této diplomové práci je zkoumán synteticky vyráběný amorfni oxid manganu (AOM). Della Puppa a kol. (2013) provedli úvodní experiment, který se týkal sorpčních schopností tohoto oxidu. Zjistili, že v roztoku destilované vody (pH 7) je rozpustnost AOM malá (L/S 10 – 0,24 %; L/S 500 – 5,7 %). Co se týká sorpčních schopností pro Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} a Pb^{2+} uvádějí, že AOM vykazuje téměř podobné výsledky jako birnessit (Obrázek 6) navzdory odlišným fyzikálně - chemickým vlastnostem (Tabulka 4). Jako vysvětlení uvádějí, že povrchové vlastnosti AOM se mění na vhodnější s dobou jeho setrvání v roztoku. Po 15 denním loužení v destilované vodě bylo pomocí zetametrie zjištěno, že pH_{ZPC} kleslo pravděpodobně díky úniku slabě vázaného Mn do roztoku na hodnotu 4.8. Rozdíly v hodnotách specifického povrchu v Tabulce 4 vysvětlují tím, že ne celý specifický povrch je vhodný pro adsorbci, jak uvádějí např. Tunius a Sköld (1990). Dalším zjištěním bylo, že adsorbce na AOM je více závislá na pH než je tomu u birnessitu.

Tabulka 4: Charakteristika fyzikálně-chemických vlastností AOM a birnessitu (Della Puppa a kol., 2013).

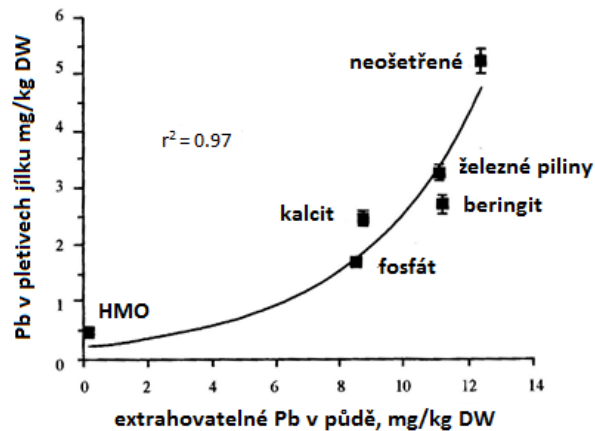
| Vlastnosti | pH_{ZPC} | CEC (meq/100 g) | Spec. povrch (m^2/g) |
|------------|---------------|-----------------|--------------------------|
| AOM | $8,1 \pm 0,3$ | 34 ± 1 | 14,8 |
| birnessit | $2,7 \pm 0,3$ | 247 ± 29 | 76,5 |



Obrázek 6: Celkové množství Cu, Cd, Zn a Pb adsorbovaného na povrch AOM a birnessitu jako funkce celkové koncentrace v roztocích o hodnotách 4 a 5,5 pH (Della Puppa a kol., 2013).

3.3.4 Praktické studie stabilizace kontaminovaných půd

Praktických studií zkoumajících vliv oxidů Mn, coby chemických přísadků na půdní remediaci, bylo provedeno daleko menší množství, než je tomu kupříkladu u oxidů Fe. Jeden z prvních pokusů s použitím oxidu Mn, jako půdního přísadku vhodného pro chemickou stabilizaci, provedli Mench a kol. (1997). Po aplikaci hydratovaného oxidu Mn byla snížena jak mobilita některých kovů (Cd, Pb a Zn), tak jejich biodostupnost pro rostliny. Obsah Pb ve zkoumaných rostlinách byl dokonce při použití oxidu Mn nejnižší (Obrázek 7).



Obrázek 7: Vztah mezi půdním Pb extrahovatelným CH_3COOH a Pb koncentracemi v pletivech jílku (*Lolium perenne*) po použití přísadků, HMO = hydratovaný oxid manganu (Mench a kol., 1997).

Cheng a Hseu (2002) úspěšně použili směs oxidu Mn a přísady písčité půdní frakce (tzv. Penghu soil) na snížení mobility a biodostupnosti Cd a Pb.

In-situ experiment spočívající v aplikaci oxidu Mn (kryptomelanu), fosfátových přísadků a jejich kombinace cílený na snížení biodostupnosti Pb v půdě potvrdil, že kombinace oxidu Mn a fosfátů je díky tvorbě méně rozpustných fosfátových komplexů na imobilizaci účinnější než přísadky použité samostatně (Hettiarachichi a kol., 2000). Byl také zkoumán dlouhodobější vliv rostlinného růstu *Sorghum vulgare* (L.) a *Beta vulgaris* (L.) na takto ošetřenou půdu (Hettiarachichi a Pierzynski, 2002).

Chen a kol. (2000) použili pro remediaci půdy kontaminované Pb a Cd mimo jiné přísadky i blíže nespécifikovaný oxid Mn. Vzorky kontaminované půdy ošetřené tímto oxidem vykazovaly nižší mobilitu Cd a Pb. Po osetí půdy pšenicí (*Triticum aestivum*), byla zjištěna i nižší koncentrace těchto kovů v pletivech rostlin, než u půd neošetřených.

Ve své studii, zkoumající vliv fyto toxicity Cu po aplikaci vybraných přísadků, ukázali McBride a Martinez (2000), že birnessit je schopen snížit aktivitu volných kationtů Cu^{2+} v půdním roztoku. Na druhou stranu díky alkalické reakci a následnému zvýšení pH se zvýšila koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC), který měl za následek zvýšení koncentrace rozpuštěné Cu vázané v organických komplexech. Fyto toxicita Cu působící na rostliny tak snížena nebyla.

Birnessit se také osvědčil ve studii zkoumající vliv přísadků na mobilitu a biodostupnost thalia. Výrazně se po aplikaci snížil jeho příjem hořčicí (*Sinapis alba* L.) (Vaněk a kol., 2011).

4. Materiál a metodika

4.1 Příprava oxidu Mn

Při 90ti denním nádobovém experimentu byl použit nový amorfní oxid manganu (AOM). Jedná se o meziprodukt syntézy birnessitu. Syntéza je založena na redukci KMnO_4 , kdy bylo do roztoku KMnO_4 (3 g KMnO_4 v 50 ml H_2O) přidáno 1,4 M glukózy (50 ml), sloužící jako redukční činidlo (Ching a kol., 1995; Frias a kol., 2007). Po vytvoření gelové směsi byl roztok zfiltrován a směs byla vymyta v destilované vodě (Bakardjieva a kol., 1999). Gelová směs byla poté usušena při pokojové teplotě. Oproti postupu Chinga a kol. (1995) byla vynechána závěrečná kalcinace směsi při 400 °C, která má za následek krystalizaci oxidu Mn.

Měření specifického povrchu AOM ukazuje hodnotu 14.8 m^2/g , hodnota CEC činí 34 (meq/100 g), hodnota pH_{ZPC} má hodnotu 8,1 (Tabulka 4) a průměrné oxidační číslo Mn má hodnotu 2,52 (Della Puppa a kol., 2013). Oxid se dále se vyznačuje výrazným zastoupením jemnozrnné frakce (velikost částic 1-2,5 μm).

4.2 Testovací půdy

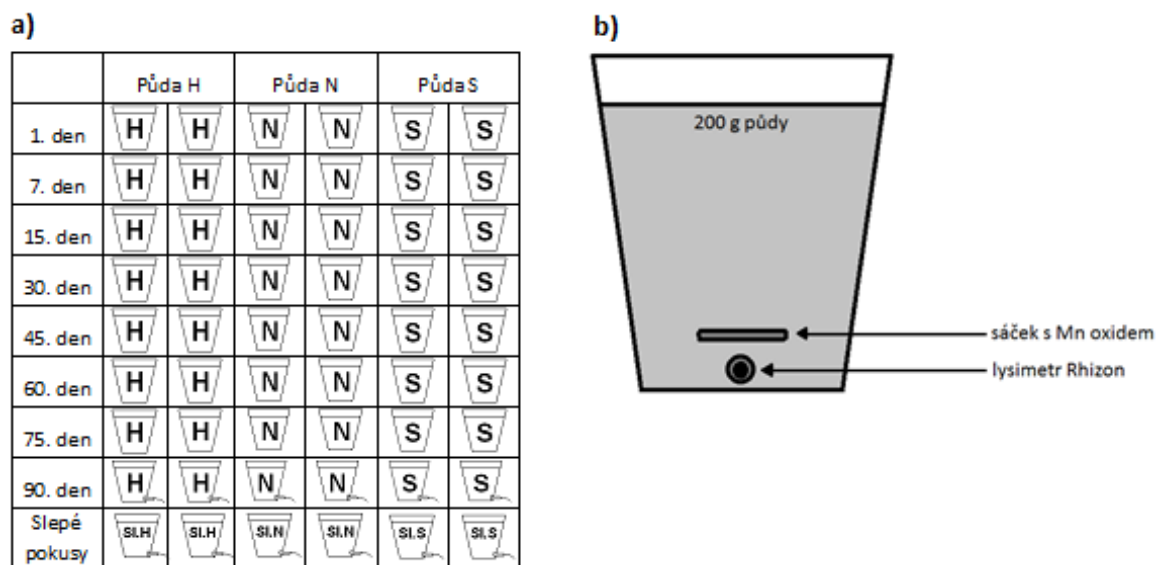
Pro nádobový experiment byly použity půdy ze třech různých lokalit v České republice s kontrastními parametry. Jednalo se o lokalitu výzkumné plochy Načetín v Krušných horách (půda N; pH 4,2), lokalitu experimentální stanice Výzkumného ústavu rostlinné výroby a České zemědělské univerzity (ČZU) v Humpolci (půda H; pH 5,4) a lokalitu experimentální plochy nacházejícího se v areálu ČZU v Praze (půda S; pH 7,3). Vzorky půd N a H byly též použity v diplomové práci Valigurové (2010), zabývající se transformací metalurgických popílků v půdách. V této práci byla také provedena podrobnější analýza těchto půd včetně určení pH půd, stanovení celkového organického (TOC) a anorganického (TIC) uhlíku, celkové síry (TS), kationtové výměnné kapacity (CEC) a granulometrie. Jednotlivé metodiky určování těchto půdních parametrů jsou detailně uvedeny také v diplomové práci Valigurové (2010). U půdy S, která byla nově odebrána, byly určeny požadované parametry stejnými metodami. Jednotlivé parametry charakteristiky všech 3 půdních vzorků jsou shrnuty v Tabulce 5.

Tabulka 5: Charakteristika jednotlivých půd použitých při nádobovém experimentu. CEC – kationová výměnná kapacita, TOC – celkový organický uhlík, TIC – celkový anorganický uhlík, TS – celková síra.

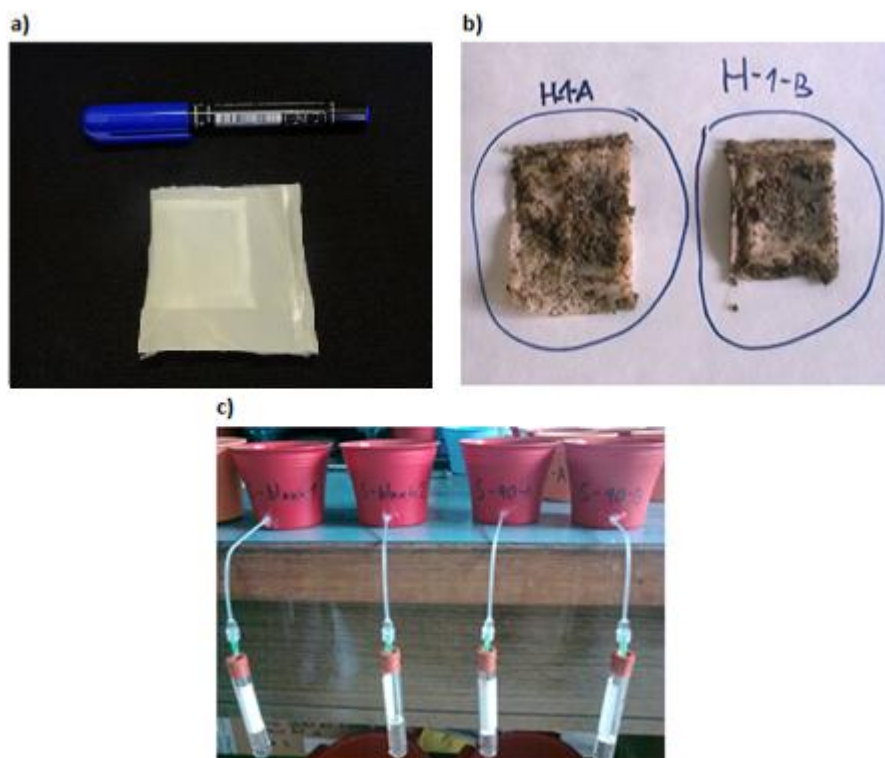
| Půdní vzorek | N | H | S |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| lokality | Načetín | Humpolec | Suchdol |
| půdní typ | kambizem (Dystric Cambisol) | kambizem (Dystric Cambisol) | černozem (Chernozem Modal) |
| horizont | B | B (zoraný) | B (zoraný) |
| využití | lesní | zemědělská | zemědělská |
| barva (dle Munsella) | 7.5YR 4/6 | 7.5YR 4/2 | 10YR 4/2 |
| pH | 4,2 | 5,4 | 7,3 |
| CEC (cmol kg ⁻¹) | 1,71 | 5,97 | 23,5 |
| TOC (%) | 1,52 | 2,13 | 3,00 |
| TIC (%) | < 0.01 | < 0.01 | 0,4 |
| TS (mg/kg) | 574 | 426 | 270 |
| písčité frakce (%) | 66 | 48 | 37 |
| prachová frakce (%) | 32 | 43 | 29 |
| jílovitá frakce (%) | 3 | 9 | 34 |

4.3 Experiment

Alikvotní části AOM o hmotnosti 0,5 g byly uloženy do speciálních dvouvrstvých polyamidových sáčků - NYTREL TI (Buisine, Francie) o pórovitosti 0,1 μm . Sáček byl ze všech stran zataven a zvážen. Zatavený sáček byl následně vložen do většího sáčku ze stejného materiálu pro zamezení poškození nebo znečištění vzorku v průběhu experimentu. Sáček byl uložen cca 2 cm nad dno nádoby, zbylý prostor v nádobce byl vyplněn nakvartovanou a přesítovanou půdou (< 2 mm) o navážce 200 g. Takto bylo vytvořeno 48 nádob, které byly rozděleny po dvou replikách pro odběrové etapy (1., 7., 15., 30., 45., 60., 75. a 90. den) (Obrázek 8a). Dále byly vytvořeny dvě nádoby pro každý typ půdy, které neobsahovaly sáček s oxidem a posloužily jako slepý kontrolní pokus. Celkem tedy bylo připraveno 54 nádobek. U 12 nádobek (6 z konečné série a 6 sloužících jako slepý pokus; Obrázek 8) byl vyvrtán otvor, do kterého byl vsunut sací lysimetr - Rhizon SMS velikosti 5 cm (Rhizosphere Research Products, Holandsko) za účelem pravidelného odběru vody (Obrázek 8 a 9). Okolí lysimetru bylo pečlivě utěsněno silikonem, aby bylo zabráněno únikům půdní vody. Připravené nádoby byly nasyceny deionizovanou vodou (MilliQ+, Millipore, USA) na 80 % retenční kapacity (water-holding capacity; WHC) za účelem zajištění snadného odběru a dostatečného množství vody pro následnou chemickou analýzu. V důsledku ztráty vody z půdy výparem byly nádoby průběžně váženy (cca 3x týdně) a zavlažovány na požadovanou hranici 80 % WHC.



Obrázek 8: a) schéma nádobového experimentu zobrazující celkový počet nádobek a nádobky s instalovaným lysimetrem s indikací časového rozvržení jednotlivých odběrů, b) obrazová rekonstrukce nádoby s lysimetrem



Obrázek 9: a) sáček s oxidem Mn (foto V. Ettler), b) sáčky půdy H po vyjmutí z nádoby s půdou, c) nádoby s půdou S s nainstalovanými sacími lysimetry (foto V. Knytl)

4.3.1 Pevná fáze

V časových intervalech, shodných s intervaly odběru vody (Obrázek 8a), byl vždy z 6 nádobek (2 pro každou půdu) vyjmut sáček obsahující AOM, usušen a zvážen. Výsledná hmotnost byla porovnána s hmotností daného sáčku před experimentem.

Část vzorku AOM vyjmutého ze sáčku byla natřena v achátové misce a takto homogenizovaný AOM byl uložen do mikrozkuhavky (Eppendorf, Německo). Takto připravené vzorky byly podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD) přístrojem PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator (PANalytical B.V., Holandsko; operátor: Mgr. Petr Drahot, Ph.D., ÚGMNZ PŘF UK). Podmínky měření byly nastaveny na: Cu K α záření, 40 kV a 30 mA, 2 θ rozsah 5-80°, krok 0.008, čas výpočtu 350 s použitím detektoru X'Celerator. Data získaná z XRD byla vyhodnocena v programu PANalytical X'Pert HighScore 1.0d.

Vzorek AOM byl také analyzován pomocí transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením HR (TEM) JEOL JEM 3010 microscope (JEOL Ltd., Japonsko; operátor: RNDr. Mariana Klementová, Ph.D., Ústav anorganické chemie, AVČR). Příklad byl nastaven na urychlující napětí 300 kV (LaB₆ katoda, bodové rozlišení 1.7 Å) s připojeným energiově disperzním spektrometrem (EDS) (Oxford Instruments plc., UK) a možností elektronové mikrodifrakce (SAED).

Dále byly vzorky analyzovány skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) TESCAN VEGA (TESCAN Ltd., Česká republika) vybaveného EDS - Oxford Link X-Max (operátor: Mgr. Martin Racek, Ph.D., ÚPSG, PŘF UK).

K doplnění analýzy pevné fáze byla provedena granulometrická měření na poslední sérii vzorků (90 dní) a na původním AOM (přístroj Sympatec GmbH, Německo; operátor: RNDr. Zbyněk Engel, Ph.D. Katedra fyzické geografie a geoekologie, PŘF UK).

4.3.2 Analýza půdní vody

V průběhu experimentu byl ve stanovených dnech (1, 7, 15, 30, 45, 60, 75 a 90) odebrán vzorek půdní vody z nádobek s instalovaným lysimetrem (Obrázek 8b). U odebrané vody byly ihned změřeny fyzikálně-chemické parametry – teplota, pH (Schott Handylab 1; pH elektroda BlueLine 28 pH, Německo), Eh (pH metr Schott Handylab 1; redoxní elektroda BlueLine 32 Rx, Německo) a konduktivita (Schott Handylab LF1; sonda LF 513 T, Německo). Vzorky byly poté zfiltrány filtrem o velikosti pórů 0,45 μ m (Millipore, USA), naředěny a před chemickou analýzou uloženy do lednice. Pro změření koncentrace hlavních kationtů (Al, Ca, K, Mg, Na, Si) a stopových prvků (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Sr, Pb, Zn) byla

použita optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Thermo Scientific iCAP 6500, USA; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ, PŘF UK) nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS; Thermo Scientific X Series 2, USA; operátor: Prof. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ, PŘF UK). Pro analýzu hlavních aniontů (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- a HCO_3^-) byla použita vysoce účinná kapalinová chromatografie (HPLC; přístroj Dionex ICS-2000, USA; operátorky: Ing. Věra Vonásková a Lenka Jílková, LGÚ PŘF UK). Rozpuštěný organický uhlík (DOC) byl změřen přístrojem Shimadzu TOC-LCPH/CPN analyzer (Shimadzu Co., Japonsko; operátor: Ing. Dagmar Faturíková, ČZU). Přesnost měření v roztocích byla zkontrolována pomocí standartních referenčních materiálů NIST 1940 (Trace elements in natural water) a NIST 1643d (Trace elements in water) (Příloha 6).

4.3.3 Speciační modelování pomocí PHREEQC-2

Speciační modelování používá výsledky chemické analýzy roztoků pro výpočet distribuce forem jednotlivých prvků v roztoku. Z hlediska rovnováhy v roztoku jsou pak zejména důležité saturační indexy, které ukazují, jestli je roztok přesycen vůči daným minerálům či nikoliv (Parkhurst a Appelo, 1999). Pro toto speciační modelování byl použit program PHREEQC-2, který také slouží pro simulování chemických reakcí a transportních procesů v přírodních či kontaminovaných vodách (Parkhurst a Appelo, 1999). Vzhledem k tomu, že řada půdních roztoků vykazovala nábojovou nerovnováhu > 20% (ukazující nadbytek aniontů v roztoku), u některých vzorků bylo při modelování speciace a saturačních indexů použito klíčového slova "charge" pro srovnání této nábojové nerovnováhy. U půdy H bylo toto provedeno u koncentrací NO_3^- a u půdy N u koncentrací SO_4^{2-} , tedy u dominantních aniontů. Bohužel, v případě půdních roztoků S nebyl schopen model konvergovat (najít matematické řešení) v případě použití "charge" u dusičnanů, a proto spočítané nábojové nerovnováhy u těchto roztoků nejsou korigovány. Pro speciační výpočty byla použita databáze T&H.dat obsahující komplexy s fulvát. DOC byl do input souboru tedy zadán jako fulvát.

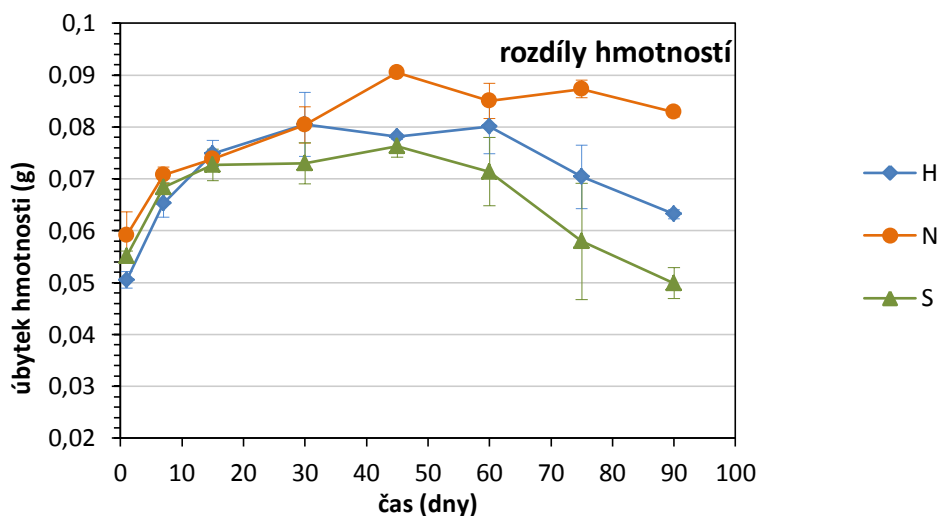
5. Výsledky experimentu

5.1 Studium pevné fáze

5.1.1 Úbytky hmotností

V průběhu každé odběrové etapy byl z příslušných nádobek vyjmut sáček s AOM, usušen a zvážen (Obrázek 9b). Byly zaznamenány změny hmotností sáčků před pokusem a po pokusu (Obrázek 10).

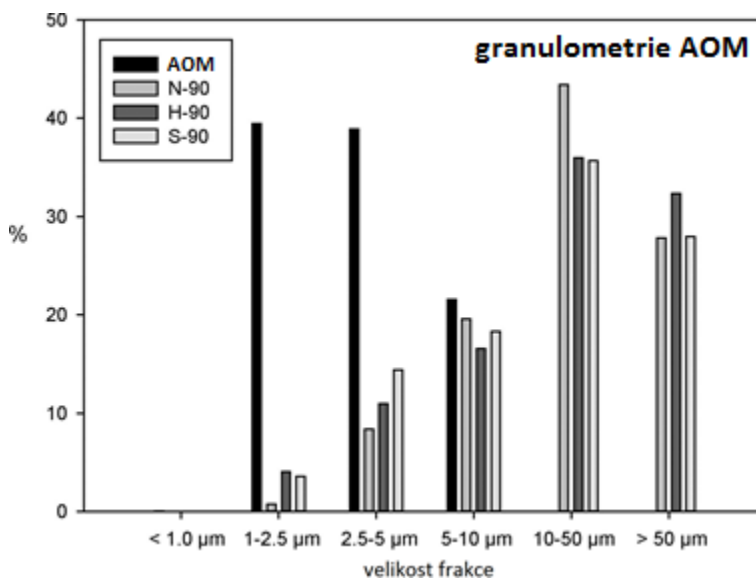
Z grafu na Obrázku 10 je patrné, že u prvních třech odběrových etap byl zaznamenán pokles hmotnosti sáčků s AOM u všech tří typů půd, a to o hodnoty v intervalu 0,05 g – 0,06 g v první etapě, do intervalu 0,07 g - 0,08 g ve třetí etapě. V polovině naplánované doby experimentu nastalo u půd H a S v intervalu 0,07 g - 0,08 g ustálení hodnot a úbytek hmotnosti byl zastaven. Od 60. dnu experimentu se začaly hodnoty rozdílů hmotností u vzorků H a S snižovat, a to na hodnoty 0,632 g (H) a 0,499 g (S). Toto snížení úbytku hmotnosti mohlo být spojeno s tvorbou nových fází (viz také výsledky XRD). Rozdíly hmotností u půdy N se pohybovaly od 4. etapy až do konce experimentu v intervalu 0,08 g – 0,09g. Přesné hodnoty úbytku hmotností jsou uvedeny v Příloze 1.



Obrázek 10: Úbytky hmotností půd H, N, S během jednotlivých etap experimentu.

5.1.2 Granulometrie

Distribuce frakcí v původním AOM ukázala, že všechny částice byly menší než 10 μm (< 1 μm (0.8%), 1–2.5 μm (39.4%), 2.5–5.0 μm (38.9%), 5–10 μm (21.6%)) (Obrázek 11). Ve vzorcích po 90 dnech inkubace v půdách byla patrná agregace do částic větších rozměrů. Více než 70% částic bylo větších než 10 μm , a téměř 30% částic byla dokonce větších než 50 μm (Obrázek 11).



Obrázek 11: Porovnání granulometrie původního AOM a AOM po 90 dnech inkubace v jednotlivých půdách.

5.1.3 Výsledky XRD

Výsledky analýzy pomocí XRD ukázaly převážně amorfní charakter původního oxidu Mn. U původního vzorku bylo přesto přítomno několik malých píků (Obrázek 12). Jedná se nejpravděpodobněji o oxalátové sloučeniny s Mn ($\text{C}_2\text{MnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PDF 025-0544; $\text{C}_4\text{H}_9\text{Fe}_2\text{MnO}_{14}$, PDF 052-0710), které vznikly během syntézy AOM při transformaci glukózy a nebyly při vymývacích krocích rozpuštěny.

U půdy N (pH 4,2) byly po 45. dnu experimentu (dále značení N45) stále patrné píky oxalátu. U vzorku N90 zmizely píky oxalátu i sulfátu a na pozici $31.36^\circ 2\theta$ se objevil malý pík odpovídající hlavní čáře rodochrozitu (MnCO_3) (Obrázek 12), který již byl patrný při analýze vzorku N75.

Vzorky AOM půdy H (pH 5,4) a S (pH 7,3) byly charakteristické četnými píky rodochrozitu (MnCO_3 , PDF 044-1572) (Obrázek 12). U vzorků půdy H se rodochrozit poprvé objevil u vzorku H45 a u půdy S dokonce u vzorku S30. Mezi další nové fáze, které se u obou typů půd objevily, patří minoritní kutnahorit (CaMnCO_3 , PDF 084-1291) a scacchit (MnCl_2 , PDF 022-0720). Obě fáze se poprvé objevily u

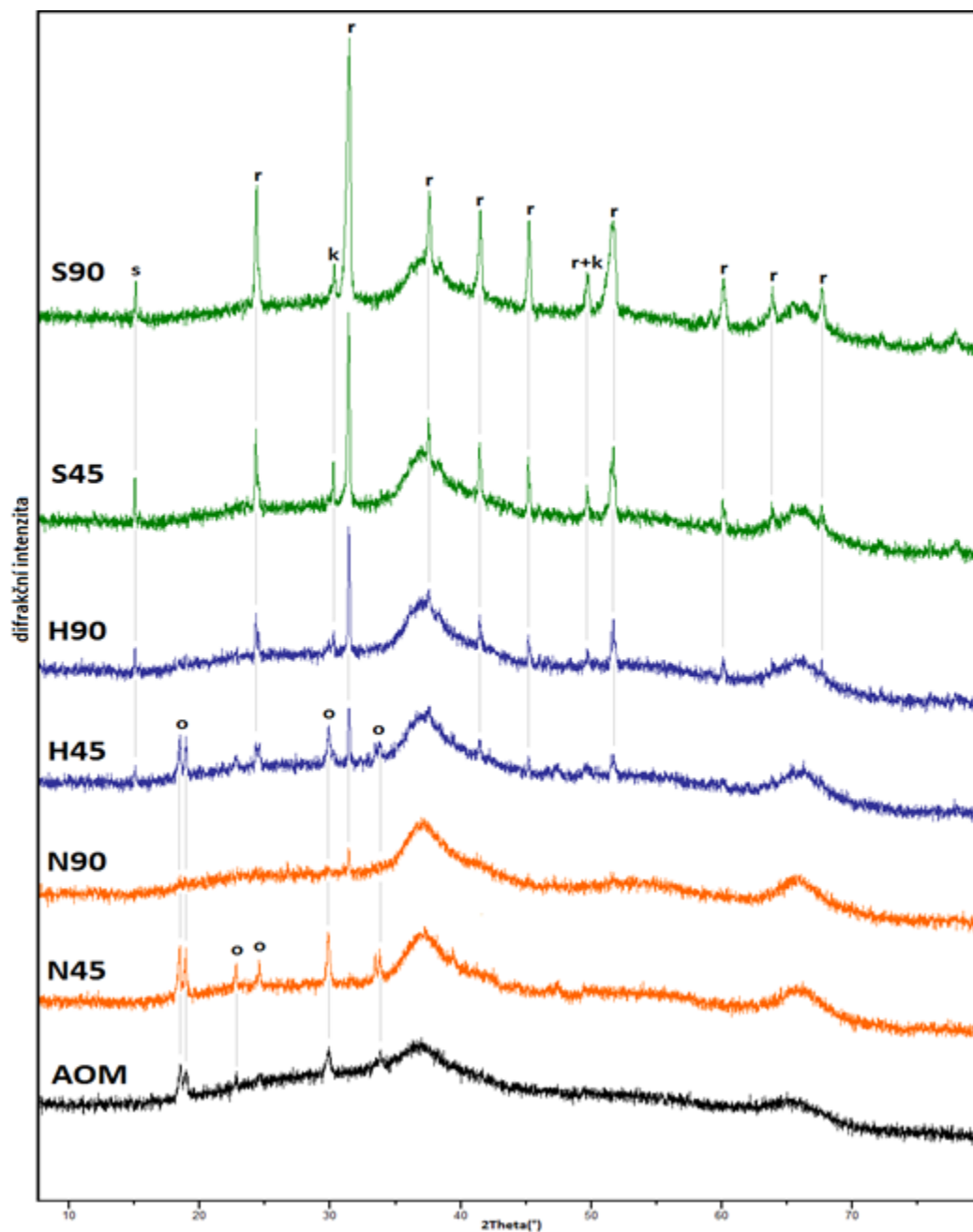
vzorků H75 a S30. Na Obrázku 12 je dále patrné, že oxalát se u půdy H vyskytoval i po 45. dnu experimentu, naopak u S45 již přítomen není.

5.1.4 Výsledky TEM

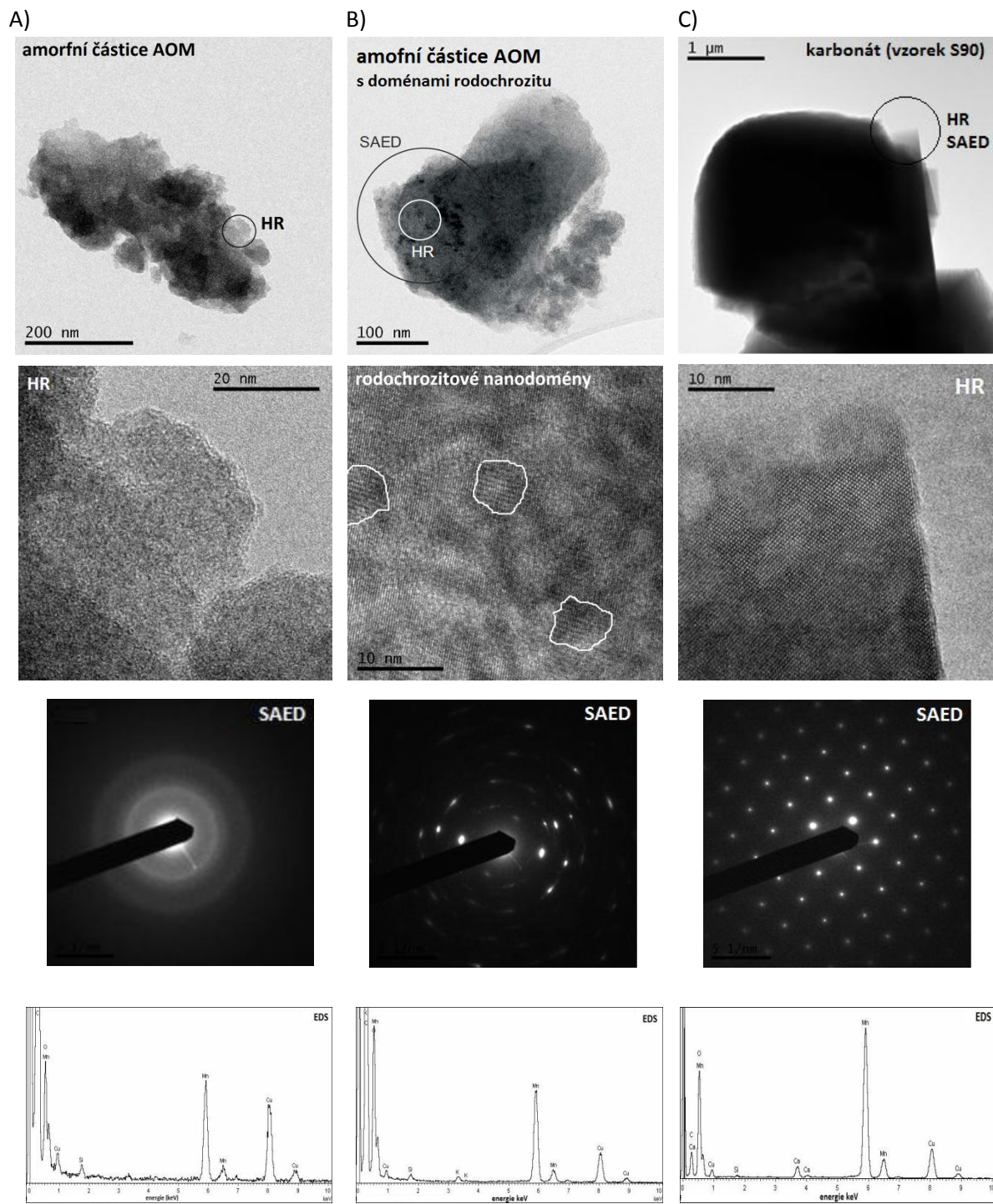
Analýze pomocí TEM byl z finančních důvodů podroben pouze původní AOM a vzorek AOM uložený v půdě S po dobu 90 dní, který dle výsledků XRD vykazoval největší množství novotvořených fází. Výsledky na Obrázku 13 potvrzují amorfni charakter původního AOM. Zajímavý byl výskyt nanodomén rodochrozitu v původním AOM, které předznamenávají alterační pochody a vznik těchto fází na povrchu částic AOM. Vznikly pravděpodobně reakcí iontů Mn s atmosferickým CO₂ již při syntéze materiálu. Dle předpokladů byl poté u vzorku AOM, vyjmutého z půdy S po 90 dnech, zjištěn výskyt krystalů novotvořených fází, dle EDS pravděpodobně karbonátů. SAED záznamy však bohužel nebylo možné identifikovat (Obrázek 13).

5.1.5 Výsledky SEM

Analýze SEM byly podrobeny vzorky AOM z konečné série (po 90. dnech inkubace). Analýza potvrdila výsledky XRD, kdy u vzorku půdy N nedošlo k výraznějšímu formování nových fází (Obrázek 14). Naopak u půd S a H byly zjištěny nově vzniklé karbonáty, které jsou výsledkem alterace AOM. Na Obrázku 14 jsou patrné jak krystalky rodochrozitu (< 5 μm), které pokrývají zrna původního AOM, tak i větší krystaly kutnahoritu či Mn-kalcitu.

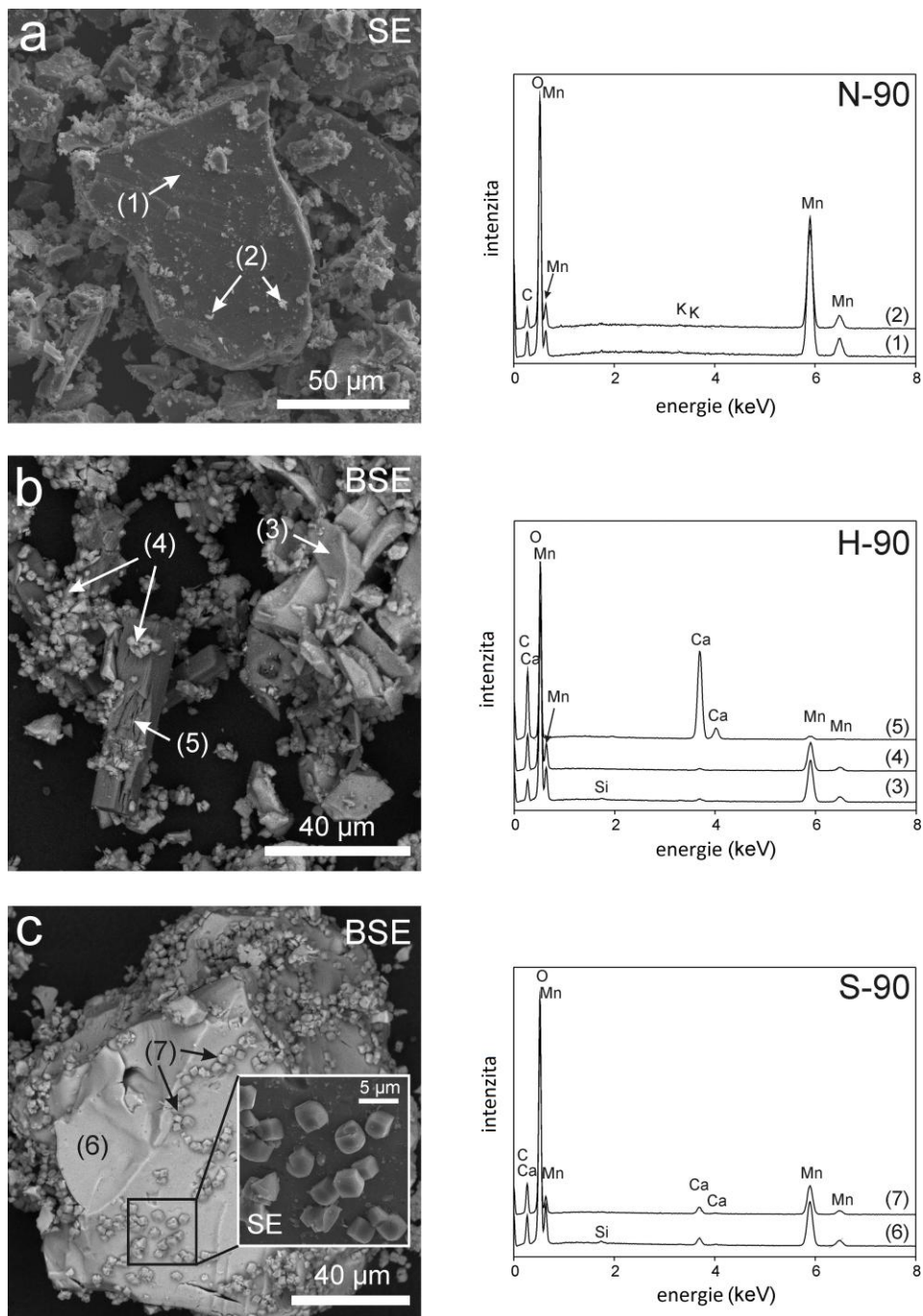


Obrázek 12: Porovnání výsledků rentgenové difrakce původního amorfního oxidu Mn a oxidů Mn vyjmutých z nádobek s půdou (po 45 a 90 dnech). r – rodochrozit (MnCO_3); k – kutnahorit ($(\text{Ca},\text{Mn})\text{CO}_3$); o – oxalát Mn ($\text{C}_2\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); s – scacchit (MnCl_2).



Obrázek 13: Výsledky analýzy vzorků AOM pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

A) amorfní částice původního AOM, draslík v analýze EDS je pravděpodobně reziduum KMnO_4 použitého při syntéze; B) částice původního AOM s patrnými nanodomény rodochrozitu při módu HR (high resolution) rozlišení; C) nově vytvořená fáze karbonátu ve vzorku půdy S90, dle výsledků EDS spektrometrie se jedná pravděpodobně o kutnahorit (nebylo však možné difrakční záznam přesněji určit)



Obrázek 14: Mikrofotografie a spektra z elektronového skenovacího mikroskopu v sekundárních (SE) a zpět odražených elektronech (BSE) ukazující vzorky AOM po 90 denní inkubaci v jednotlivých půdách.

A) zrna AOM různé velikosti s identickým chemickým složením (půda N); B) velké částice AOM (spektrum 3) pokryté malými krystaly rodochrozitu (spektrum 4), větší krystaly kutnahoritu či Mn-kalcitu (spektrum 5) (půda H); C) velké zrno AOM (spektrum 6) s malými krystaly rodochrozitu (spektrum 7) (půda S).

5.2 Chemismus půdních roztoků

5.2.1 Fyzikálně-chemické parametry

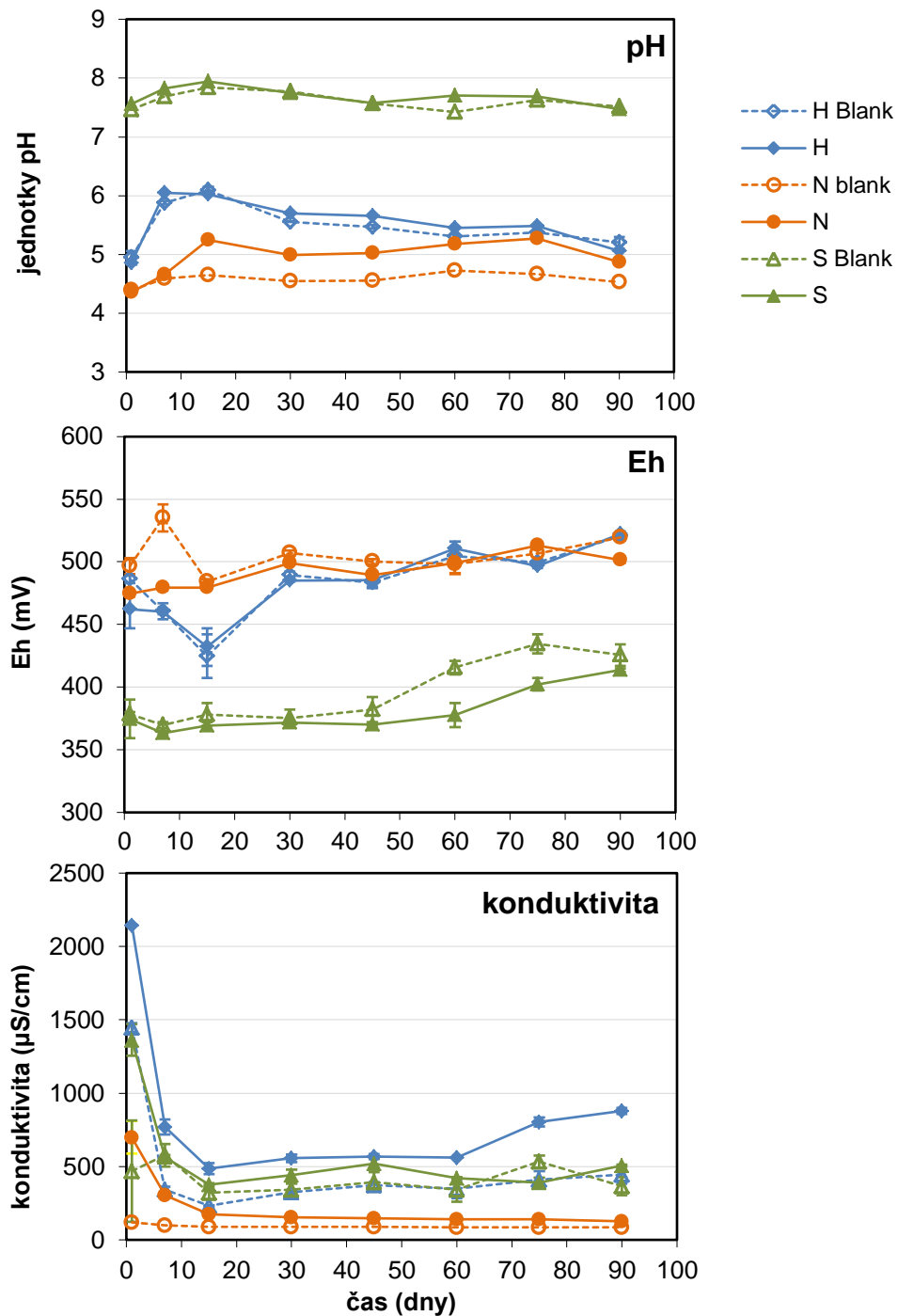
U vzorků byla měřena teplota, pH, Eh a specifická konduktivita. Grafy zobrazující jednotlivé parametry jsou uvedeny na Obrázku 15. Teplota se během experimentu pohybovala v rozmezí 23 °C – 26 °C.

U půdní vody z půdy H byl po 15 dnech inkubace zaznamenán nárůst hodnot pH z počátečních 4,9 na hodnoty okolo 6,0 (Obrázek 15). V dalších časových úsecích pak pH pozvolně klesalo až na hodnotu okolo 5,1. Nebyl zde zjištěn žádný výraznější rozdíl mezi inkubacemi AOM a slepými pokusy. Co se týká vzorků z půdy S, hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 7,5 – 8,0. Stejně jako v prvním případě zůstaly hodnoty pH u inkubací AOM i slepého pokusu přibližně stejné. U půdy N se u slepého pokusu pohybovaly hodnoty pH po celou dobu okolo hodnoty 4,5. U půdní vody odebrané z nádoby s inkubací AOM bylo během 3. odběru zaznamenáno zvýšení pH na hodnotu 5,2. Po zbývající dobu experimentu se pak hodnoty pohybovaly okolo hodnoty pH 5,0, tedy o cca 0,5 stupně pH více než u vzorku neobsahující sáček s AOM.

Hodnoty Eh ukazují, že se roztoky nacházely v oxidačním prostředí. U půdy H klesly po 15 dnech inkubace z počátečních 460 mV u nádoby s AOM a 486 mV u slepého pokusu na hodnoty okolo 425 mV, v dalším průběhu experimentu pak v obou případech typů pozvolně stoupaly na cca 520 mV (Obrázek 15). U inkubací AOM půdy N se hodnoty po celou dobu pohybovaly v intervalu 470 mV - 310 mV. U slepého pokusu byl u 2. odběru zaznamenán nárůst ze 490 mV na 530 mV, poté je průběh podobný jako u půdy s AOM. Roztoky půdy S s inkubací AOM i slepého pokusu zaznamenaly hodnoty Eh okolo 370 mV. Mírný nárůst byl zaznamenán po 60. dnu inkubace, a to na konečné hodnoty okolo 420 mV na konci experimentu.

U specifické konduktivity roztoků z inkubace AOM v půdě H byl zaznamenán po 7 dnech pokles z 2150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na hodnoty kolem 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Obrázek 15). Na konci experimentu byl pak zaznamenán mírný nárůst na hodnoty kolem 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Slepý pokus vykazoval hodnoty nižší (pokles z 1450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na hodnoty kolem 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$). U roztoků půdy N klesly hodnoty u vzorků s AOM během prvních dvou odběrů ze 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Konduktivita u slepého pokusu se pohybovala okolo 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$. U roztoků půdy S s AOM klesla konduktivita z 1350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na hodnoty okolo 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$, u slepého pokusu se pohybovala v rozmezí 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mimo slepých pokusů půd S a N je u všech ostatních roztoků patrný pokles specifické konduktivity po 7 dnech experimentu. Z Obrázku 15 je patrné, že půdní roztoky obsahující inkubace AOM (zvláště pak půdy H a N) měly na počátku odběrů větší hodnoty

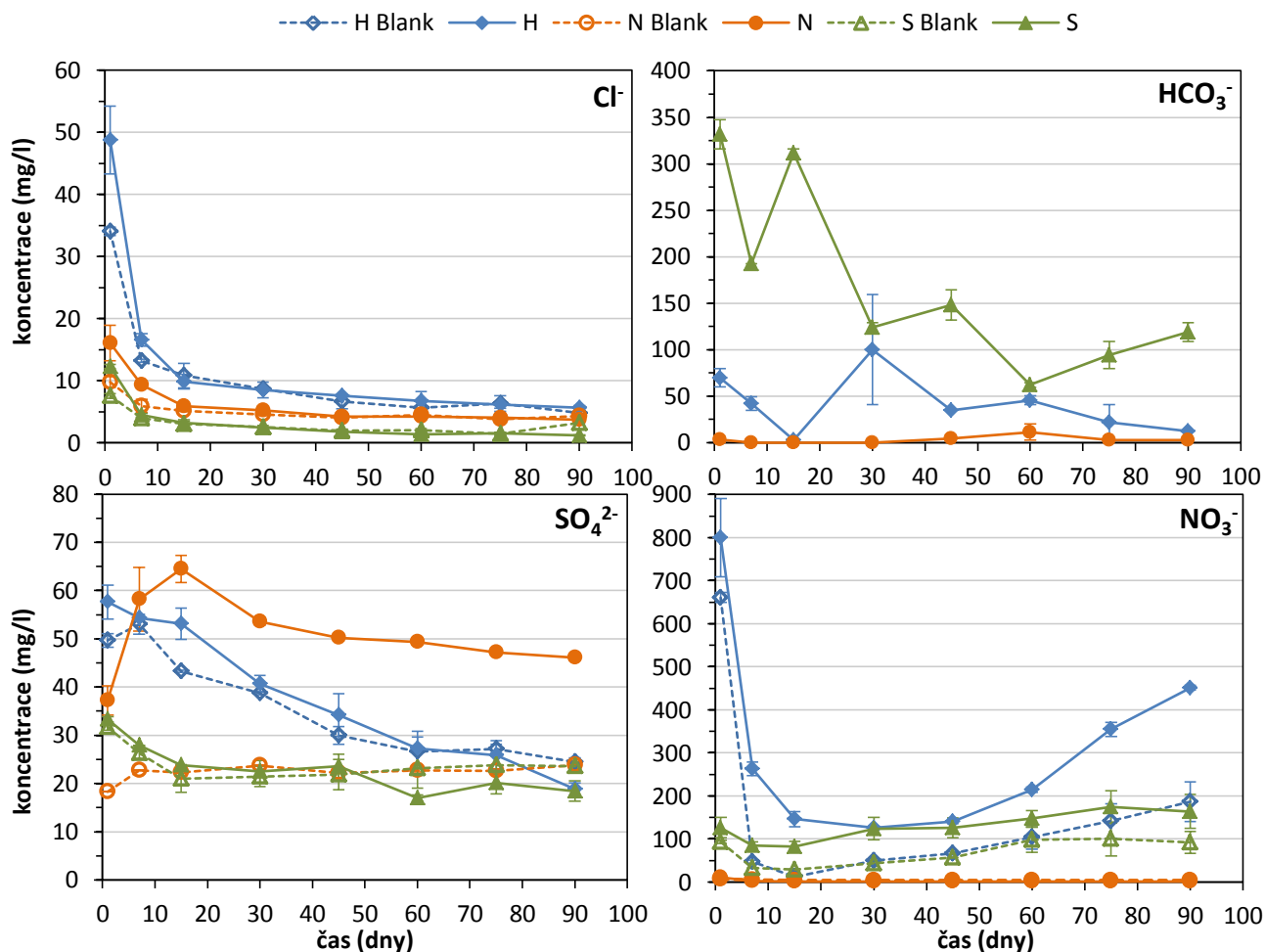
specifické konduktivity, než slepé pokusy. Hodnoty parametrů pro jednotlivé půdní roztoky jsou uvedeny v Příloze 2.



Obrázek 15: Fyzikálně-chemické parametry (pH, Eh, konduktivita) půdních roztoků v čase.

5.2.2 Anionty

V půdních roztocích byly změřeny koncentrace chloridů (Cl^-), síranů (SO_4^{2-}), dusičnanů (NO_3^-) a uhličitánů (HCO_3^-). Vývoj koncentrace jednotlivých aniontů je uveden na Obrázku 16. U Cl^- nebyly zaznamenány významné změny mezi inkubacemi AOM a slepým pokusem. Totéž lze říci o koncentraci SO_4^{2-} u půd H a S. Inkubace AOM půdy N vykazovaly vyšší hodnoty a odlišný trend oproti slepému pokusu (Obrázek 16). Koncentrace NO_3^- u roztoků půd H a S s inkubací AOM kopírovaly trend vyskytující se u jejich slepých pokusů, s tím, že voda z nádobek obsahujících AOM měla hodnoty koncentrace vyšší než slepý pokus. Oba roztoky půdy N měly koncentrace NO_3^- velmi nízkou. Koncentrace HCO_3^- ukazují pokles u inkubace AOM půdy S, pravděpodobně z důvodu nejmasivnější tvorby karbonátů na AOM. Koncentrace aniontů z půdních vod odebraných během celého experimentu jsou uvedeny v Příloze 3.



Obrázek 16: Koncentrace chloridů, síranů, dusičnanů a uhličitánů v odebraných půdních roztocích. Koncentrace jsou uvedeny v mg/l.

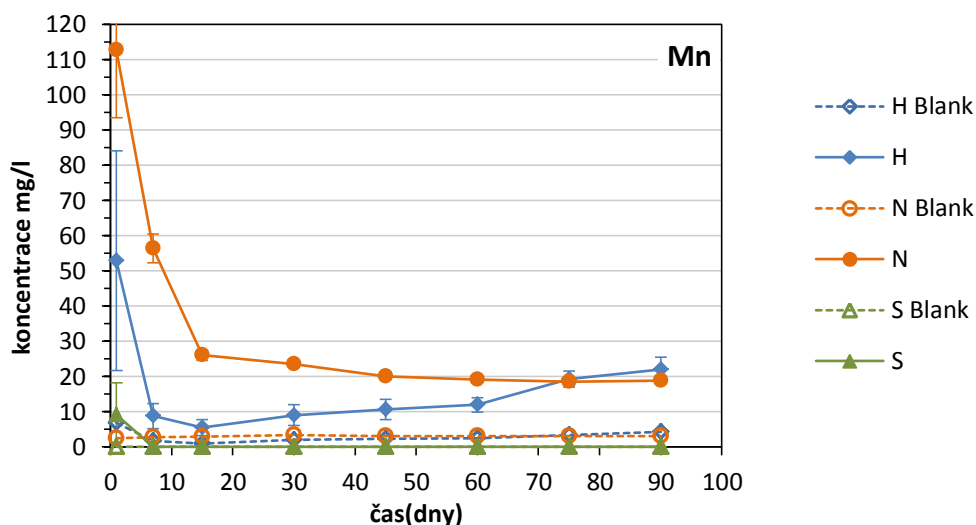
5.2.3 Kationty

5.2.3.1 Hlavní prvky

Mangan

Koncentrace Mn v půdních roztocích je vzhledem k hodnocení stability AOM klíčový údaj. U roztoků půdy H s inkubací AOM byla koncentrace první den odběru 53 mg/l (Obrázek 17). V následujících dnech klesla pod hranici 10 mg/l. Ke konci experimentu pak pozvolně vystoupala na hodnotu 22 mg/l. U roztoků půdy N byla hodnota koncentrace první den odběru 113 mg/l. Po 15 dnech inkubace klesla pod hranici 30 mg/l. Po zbytek experimentu pozvolně klesala až na hodnotu 19 mg/l. Vzorek půdní vody S měl během prvního odběru (na rozdíl od předchozích půd) nízkou koncentraci okolo 9 mg/l. V následujících etapách jsou pak hodnoty velmi nízké, pod hranicí 0,1 mg/l. Co se týká slepých pokusů u všech třech půd, hodnoty se zde pohybovaly pod hranicí 5 mg/l, vyjma vzorku H, kdy byla koncentrace během prvního odběru lehce na tuto hranici.

Z grafu na Obrázku 17 je patrné, že nejvíce se vyluhoval Mn do půdních roztoků půdy N a H. Znatelný je i rozdíl u těchto půdních roztoků v koncentraci Mn mezi půdou obsahující oxid a slepými pokusy. Naopak u půdy S se Mn vyluhoval v malém množství a vzorek s oxidem se příliš neliší od slepého pokusu. Přesné koncentrace Mn v jednotlivých půdních roztocích jsou uvedeny v Příloze 4.

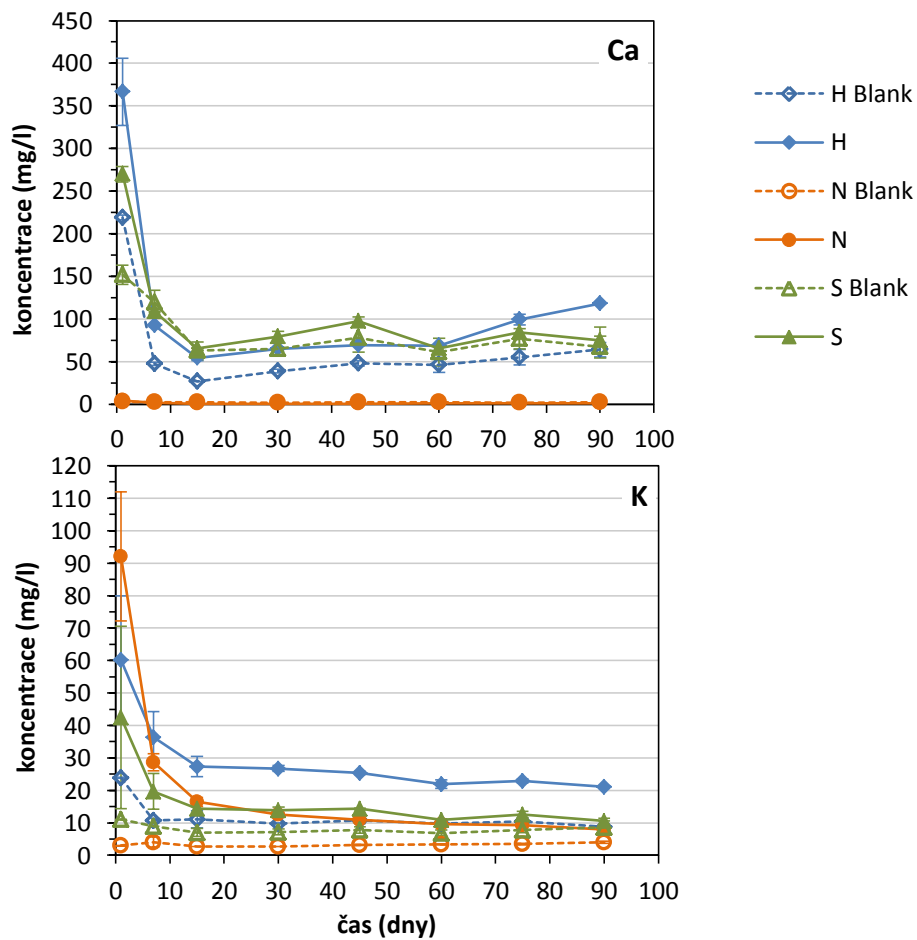


Obrázek 17: Vývoj koncentrace Mn v půdních roztocích půd H, N a S. Koncentrace jsou uvedeny v mg/l.

Ostatní prvky

Z hlediska výzkumu stability AOM v půdách jsou klíčové zejména koncentrace K a Ca (Obrázek 18). Koncentrace Ca jsou zvýšené na začátku experimentu u půdních roztoků H i S, která má sama o sobě vyšší koncentrace anorganického uhlíku vázaného pravděpodobně v karbonátech. Loužení Ca u půdy H se děje pak zřejmě díky kyselejší půdní reakci. Rozdíl mezi inkubacemi AOM a slepými pokusy je patrný zejména první den experimentu (Obrázek 18). Možným vysvětlením jsou kationtové výměnné reakce mezi Ca^{2+} a Mn^{2+} .

Pomocí analýzy TEM bylo zjištěno, že původní AOM obsahuje stopy K, který je nejspíše reziduem syntézy AOM. Draslík se také v prvních dvou odběrech z nádobek obsahujících AOM výrazněji louží. Nejvíce markantní je pak rozdíl mezi inkubacemi a slepými pokusy půdy N. Přesné koncentrace (včetně koncentrací dalších kationtů) jsou uvedeny v Příloze 4.



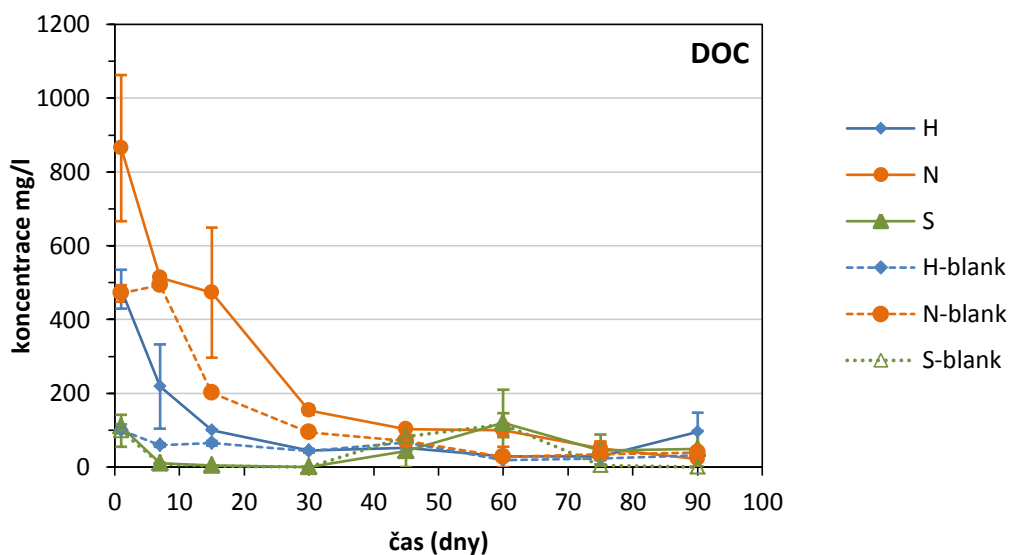
Obrázek 18: Grafy koncentrace Ca a K v půdních roztocích. Koncentrace jsou uvedeny v mg/l.

5.2.3.2 Stopové prvky

Pro úplnost chemické analýzy byly v půdních roztocích měřeny také koncentrace stopových prvků (Ni, Zn, Cr, Sb, Pb, Co, As, Cd). Interpretace změn jejich koncentrací v roztocích (které byly obecně velmi nízké) není předmětem této diplomové práce, která se zaměřuje především na zkoumání stability použitého oxidu Mn v půdách. Sledování obsahů stopových prvků v půdních roztocích při použití tohoto oxidu Mn jako stabilizačního přídatku je předmětem dalších navazujících prací. Obsahy stopových prvků v půdních roztocích jsou uvedeny v Příloze 5.

5.2.4 Rozpuštěný organický uhlík

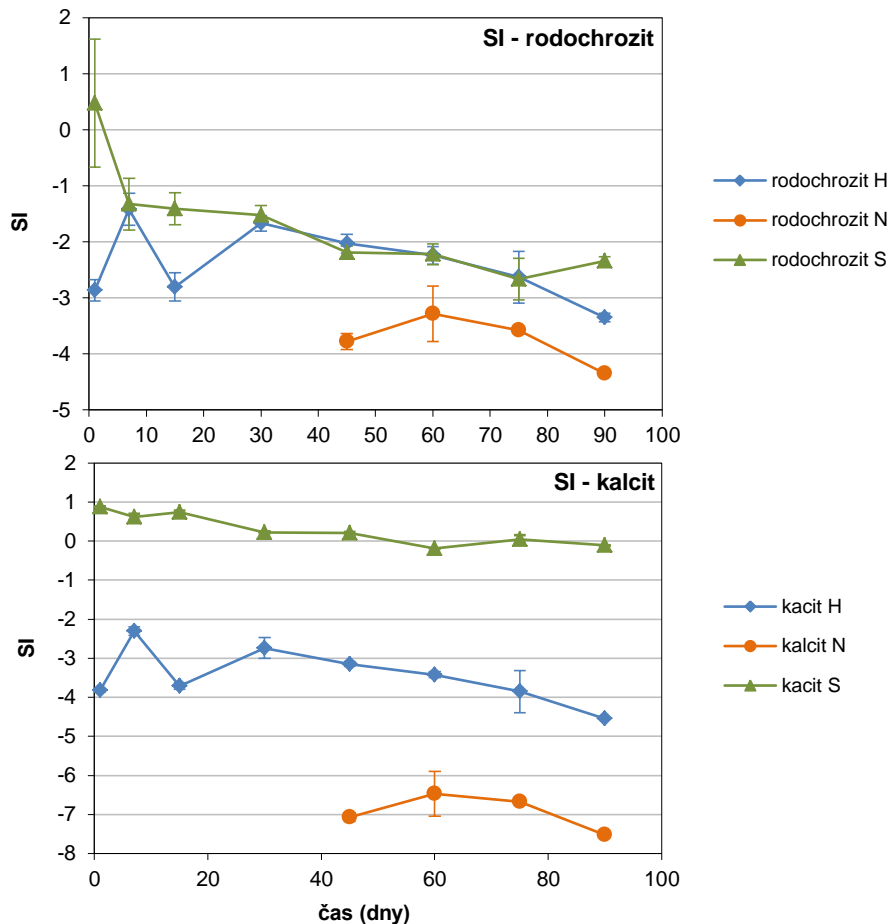
Koncentrace DOC jsou zobrazeny na Obrázku 19. Z obrázku je patrné, že půdní roztoky z inkubací v kyselějších půdách H a N obsahují v prvních třech odběrových etapách větší množství rozpuštěného organického uhlíku než slepé pokusy. V úvodu experimentu se jedná o významný rozdíl (N: 865 mg/l versus 482 mg/l; H: 470 mg/l versus 99 mg/l). Přítomnost AOM má tedy vliv na rozpuštění organické hmoty. U půdy S nebyl zaznamenán výraznější rozdíl. Koncentrace v jednotlivých půdních vodách jsou uvedeny v Příloze 7.



Obrázek 19: Graf koncentrace DOC v půdních roztocích. Koncentrace jsou uvedeny v mg/l.

5.3 Modelování v PHREEQC-2

Speciální modelování potvrdilo, že Mn je v půdních roztocích přítomen převážně jako Mn^{2+} . Záporné saturační indexy oxidů Mn (bixbyit – Mn_2O_3 ; pyroluzit – MnO_2 ; manganit $MnOOH$; hausmannit Mn_3O_4 atd.) naznačovaly, že tyto oxidy měly tendenci se ve zkoumaných roztocích rozpouštět. Naopak některé oxidy Fe a Al (goethit – $FeOOH$; gibbsit $Al(OH)_3$) vykazovaly SI kladné. Vzhledem ke klíčové roli karbonátů při alteraci AOM byly roztoky zkoumány z hlediska přesycení vůči těmto fázím (rodochrozit - $MnCO_3$; kalcit - $CaCO_3$). Vůči kalcitu byly přesyceny jen půdní roztoky půdy S, vůči rodochrozitu byl také nasycen půdní roztok S, ale jen na začátku experimentu (Obrázek 20). Tyto výsledky naznačují, že ke srážení těchto fází může docházet jen v bezprostřední blízkosti AOM, kde mohou být roztoky vzhledem k rodochrozitu přesyceny.



Obrázek 20: Saturační indexy (SI) rodochrozitu a kalcitu vypočítané pomocí programu PHREEQC - 2.

6. Diskuse

Jednou z mnoha remediačních metod kontaminovaných půd je chemická stabilizace pomocí půdních přísad (Kumpiene a kol., 2008; Adriano a kol., 2004). Oxidy Mn se díky svým vlastnostem a výsledkům provedených studií (viz rešerše) jeví jako vhodný přísad. Před samotnou *in-situ* aplikací půdních přísad je důležité zjistit, jak použitý přísad ovlivňuje půdní chemismus, za jakých podmínek je jeho použití nejefektivnější a jestli je použitelný pro dlouhodobé experimenty (Komárek a kol., 2013). V experimentu, který je součástí této diplomové práce, byl zkoumán amorfní oxid Mn (AOM). V 90ti denním laboratorním nádobovém experimentu bylo zkoumáno jeho chování v kontrastních půdách, ve kterých byl oxid uložen ve speciálních polyamidových sáčcích. Ve studii Della Puppy a kol. (2013), která předcházela našemu experimentu, bylo zjištěno, že tento amorfní meziprodukt syntézy birnessitu má podobné sorpční schopnosti jako birnessit samotný (i přes značně rozdílné hodnoty BET a CEC, Tabulka 4). Levnější výrobní náklady tohoto materiálu (na rozdíl od birnessitu) činí z AOM zajímavou alternativu půdního přísadu. Mezi hlavní námi zkoumané vlastnosti tohoto přísadu patřily: stabilita v půdách, ovlivnění půdního chemismu, přeměna původního AOM a vliv kontrastních faktorů, kterým byl tento oxid při inkubaci v půdách vystaven.

Mezi hlavní zjištění týkající se stability patří, že rozpustnost AOM je v půdách silně závislá na pH. U nejvíce kyselé půdy N (pH 4.2) činila hmotnostní ztráta až 18%, naopak u půdy S (pH 7.3) se úbytek na konci experimentu pohyboval okolo 10 %. Vliv pH na rozpustnost ukazuje i porovnání se zjištěním Della Puppy a kol. (2013), kdy byla rozpustnost AOM v jejich 400 hodinovém loužícím experimentu v destilované vodě (pH 7) výrazně nižší (L/S 10 – 0,24 %; L/S 500 – 5,7 %), než tomu bylo v našem půdním experimentu. Z těchto poznatků lze usuzovat, že AOM bude vhodný pro zásaditější půdní prostředí. V případě kyselejších půd lze pak uvažovat o kombinaci AOM s alkalickými materiály. Z důvodu rozpouštění AOM bylo v prvním týdnu experimentu patrné uvolňování Mn do půdního roztoku (půda N a H – obrázek 17). Malé množství uvolněného Mn u půdy S korespondovalo s jejím zásaditějším charakterem, a tím nižším hmotnostním úbytkem AOM v této půdě. V úvahu je ale také třeba vzít další součinitel, kterým může být mineralogické složení této půdy, které obsahuje oproti ostatním půdám větší množství jílovitých minerálů, na které se Mn v podobě iontů Mn^{2+} mohl sorbovat. Původní AOM také obsahoval reliktní draslík po své syntéze, který může být příčinou zvýšeného obsahu K^+ v půdních vodách z inkubací oproti slepým pokusům.

Analýza pevné fáze (XRD, SEM, TEM) potvrdila amorfní charakter zkoumaného oxidu Mn. Bylo zde zjištěno pouze malé množství krystalických fází (pravděpodobně oxalátu Mn), které jsou reliktem

syntézy AOM. Dále analýza pevné fáze ukázala změny, kterými AOM vzorek během inkubace v půdách procházel. Všechny tři metody potvrdily u vzorků v půdách H a S krystalizační pochody, díky kterým se na původně amorfním oxidu začaly vytvářet nově vzniklé fáze – karbonáty (rodochrozit, kutnahorit). Naopak vzorky AOM z kyselé půdy N karbonáty téměř neobsahovaly (vysvětleno dále v textu). Precipitace karbonátových fází u vzorků AOM u půd H a S byla pak možnou příčinou snížení úbytku jejich hmotností, které bylo zaznamenáno 60. – 90. den experimentu (Obrázek 10). Možné vysvětlení nepřítomnosti karbonátů v pevných vzorcích odebraných na začátku experimentu je kinetika jejich precipitace, která je daleko nižší, než je tomu kupříkladu u kalcitu (dosažení rovnovážného stavu u kalcitu 23 dní, u rodochrozitu 140 dní) (Jensen a kol., 2002). Porovnání granulometrie původního AOM a vzorků uložených v půdách ukázalo, že částice mají tendenci se shlukovat do větších agregátů. Původní oxid měl velikost částic < 10 μm oproti inkubovanému, který obsahoval až 70 % částic > 10 μm u všech třech půd. Je pravděpodobné, že výskyt karbonátů na částicích AOM a agregace částic bude zmenšovat reaktivní povrch a tím měnit jejich sorpční vlastnosti.

Fyzikálně chemická analýza půdních roztoků neukázala výraznější rozdíly mezi půdami obsahujícími AOM a slepými pokusy. Za zmínku stojí zvýšení hodnoty pH o cca 0,5 u inkubace půdy N, které bylo pravděpodobně způsobeno spotřebou iontů H^+ při rozpouštění AOM. Kladné hodnoty Eh (363 – 522 mV) ukázaly, že experiment probíhal v oxidačním prostředí. Vyšší hodnoty konduktivity v počátcích experimentu oproti slepým pokusům pak potvrdily přítomnost vyššího množství rozpuštěných látek v roztoku. Největší koncentrace uhličitánů obsahoval půdní roztok S. V průběhu experimentu se tato koncentrace snižovala, což koresponduje s tvorbou karbonátů. Bohužel u slepých pokusů koncentrace uhličitánů nebyly kvantifikovány, a tudíž není možné výsledky porovnat. Zajímavým fenoménem je zvýšené vyluhování síranů z půdy N, které pravděpodobně reflektuje hodnotu pH. Více síranů se dostává do půdního roztoku z půdy s inkubací AOM v porovnání se slepými pokusy, a to pravděpodobně proto, že vykazuje vyšší pH. K tomuto procesu může docházet díky snadnější desorpci síranového aniontu z pozic půdního sorpčního komplexu při vyšším pH, tak jak je známé pro pH-závislou vazbu aniontů např. na oxidy Fe (Langmuir, 1997). Případný vliv rozpouštění AOM na redoxní speciaci síry v půdních roztocích není ze stávajících výsledků možno vyčíst. Z analýzy DOC vyplývá, že přítomnost AOM v půdě má vliv na rozpouštění organické hmoty, a to především u kyselejších půdních roztoků půd H a N (Obrázek 19).

Modelování speciace v půdních roztocích v programu PHREEQC-2 potvrdilo předpoklad pH - Eh diagramu (Obrázek 3), že Mn se v intervalu pH 4,2 – 7,3 vyskytuje v roztoku převážně jako iont Mn^{2+} . Záporné saturační indexy (SI) příbuzných oxidů Mn (Mn_2O_3 , MnO_2 , MnOOH apod.) potvrdily, že v roztocích by docházelo k rozpouštění těchto oxidů. Tento proces lze zjednodušeně vyjádřit redukční

rovnici (Adriano, 2001):



Na druhou stranu vzhledem k oxidačním podmínkám (Eh 363 - 522 mV) a průměrnému oxidačnímu stavu Mn v AOM 2,52 (u $\text{MnO}_2 = 4$) lze předpokládat, že rozpouštění popisované touto rovnicí nehraje při transformaci AOM v půdě klíčovou roli. Ionty Mn^{2+} , přítomné v půdním roztoku, pak zřejmě vznikají z důvodu na pH závislém uvolňování slabě vázaného Mn na povrchu AOM. Vzhledem k výskytu karbonátů byly určeny jejich saturační indexy (SI), jejichž kladná hodnota by určila, zda se tyto fáze z roztoku srážejí a potvrdila tak výsledky analýzy pevné fáze. Vůči kalcitu byl nasycen pouze roztok z půdy S a vůči rodochrofitu pouze roztok odebraný v úvodu experimentu u půdy S (Obrázek 20). Jedním z možných vysvětlení záporných hodnot SI je, že půdní roztok byl vůči rodochrofitu přesycený pouze v bezprostředním okolí sáčku s AOM a při dalším průchodu půdním profilem směrem k instalovanému lysimetru svoji přesycenost ztratil. Jak uvádí Sternbeck (1997), růst krystalů rodochrofitu v roztocích je mimo koncentrace Mn^{2+} závislý především na parciálním tlaku CO_2 (P_{CO_2}), poměru $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mn}^{2+}$ a pH roztoku. Závislost na těchto faktorech pak vysvětluje nepřítomnost rodochrofitu v AOM uloženého v půdě N, jejíž roztok obsahoval velmi nízké koncentrace uhličitánů a měl nejnižší hodnotu pH. Při *in-situ* aplikacích je však nutno vzít v úvahu změnu těchto faktorů (vyšší P_{CO_2} v půdní atmosféře apod.) a tím také vliv na kinetiku a míru tvorby rodochrofitu. Z kinetických studií dále vyplývá, že precipitace rodochrofitu v přesycených roztocích je mnohem pomalejší, než je tomu u v přírodě nejběžnějšího karbonátu kalcitu (CaCO_3) (Jensen a kol., 2002; Sternbeck, 1997). Tato pozorování tedy mohou vysvětlit absenci rodochrofitu na povrchu AOM v první polovině našeho experimentu, kdy bylo uvolňování Mn do půdního roztoku nejvyšší.

Zvýšená koncentrace rozpuštěného Mn^{2+} v půdních roztocích může hrát významnou roli při *in-situ* aplikaci AOM a následné interakci s půdní biotou a rostlinstvem. Redoxní reakce Mn jsou v půdách silně ovlivňovány bakteriemi, které mohou Mn jak redukovat, tak oxidovat. Oxidace Mn pak může být výhradně biologický proces (Adriano, 2001). Z uvolněného Mn^{2+} mohou tímto procesem vznikat sekundární oxidy Mn, a tím může být ovlivněn celý remediační aparát. Je také nutno brát v úvahu vlastnosti půdní hmoty, zvláště pak přítomnost zvýšeného obsahu organické hmoty a jílových minerálů, které mohou Mn^{2+} na svůj povrch sorbovat (Adriano, 2001). Dále je důležité je posoudit vliv vysoké koncentrace Mn^{2+} v půdních roztocích na rostliny. Bylo prokázáno, že vysoká koncentrace Mn^{2+} má na rostliny toxický účinek (Millaleo a kol., 2010). Na druhou stranu příjem Mn^{2+} rostlinnými pletivy může být

využit při fytoextrakci, kdy by mohly být ionty Mn^{2+} uvolněné při alteraci AOM vstřebávány do těl fytoextrakčního rostlinstva, které by bylo následně odstraněno z remediované lokality.

Provedené laboratorní testy, ať už se jedná o zkoumání adsorpčních schopností (Della Puppa a kol., 2013), či zkoumání stability a chování AOM v půdách provedené v rámci této diplomové práce jsou úvodní přípravou pro *in-situ* aplikace, které budou následovat v příštích letech. Remediací kontaminovaných půd pomocí chemické stabilizace je komplexní problém, u kterého hrají roli nejenom adsorpční schopnosti použitého přídatku, ale i jeho interakce s půdním prostředím, biotou, dlouhodobá stabilita v půdách, finanční náklady při použití apod. Je obtížné najít takový půdní přídatek, který imobilizuje všechny půdní kontaminanty, proto je vhodné hledat účinné kombinace těchto přídatků, či doplnit chemickou stabilizaci jinou remediační metodou, kupříkladu fytostabilizací. Z odborné literatury jsou známy i případy, kdy přídatek do půdy jednu nežádoucí látku imobilizuje, další kontaminant se však díky jeho působení může stát mobilním (např. prvky účastnící se redoxních reakcí) (Hartley a kol., 2004; Kumpiene a kol., 2008). Při dalším studiu AOM je proto nutné brát všechny tyto vyjmenované aspekty v úvahu.

7. Závěr

Během 90ti denního laboratorního nádobového experimentu byly zjištěny některé vlastnosti amorfního oxidu Mn (AOM), které se týkají změn jeho stability a transformace v kontrastních půdních prostředích.

V návaznosti na adsorbční zkoušky a měření stability AOM v destilované vodě (Della Puppa a kol., 2013), bylo zjištěno, že stabilita AOM v půdách je silně závislá na pH. Během inkubace se AOM více rozpouštěl v kyselých půdách (pH 4,2 – ztráta hmotnosti až 18 %). U zásaditějších půd (pH 5,4 a 7,3) byla rozpustnost i díky tvorbě novotvořených fází výrazně nižší (12% a 10%). Rozpouštění AOM také potvrdila zvýšená koncentrace Mn^{2+} v půdním roztoku. Z této závislosti lze usuzovat, že přidavek AOM bude vhodnější pro půdy s vyššími hodnotami pH.

Díky analýzám pevné fáze bylo zjištěno, že u zásaditějších půd vedly alterační procesy na povrchu AOM ke tvorbě sekundárních fází, a to zejména karbonátů (rodochrozitu, kutnahoritu). Dále bylo zjištěno, že se částice AOM během inkubace v půdách shlukují do větších agregátů. Je pravděpodobné, že uvedené změny ve fyzikálně-chemických vlastnostech AOM budou mít díky snížení reaktivního povrchu inhibující vliv na jeho sorpční schopnosti.

Otázkou pro další experimenty tak zůstává, jak se budou zjištěné vlastnosti AOM projevovat v *in-situ* podmínkách při remediačních pochodech a jaký vliv bude mít změněný chemismus půd na systém půda – rostlina.

8. Literatura

- Adriano D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, 2nd ed. Springer, New York, s. 867.
- Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121–142.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008. <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- Alcalá I.M., Clemente R., Bernal M.P., 2012 Efficiency of a phytoimmobilisation strategy for heavy metal contaminated soils using white lupin, *Journal of Geochemical Exploration* 123, 95–100.
- Alvarenga P., Gonçalves A.P., Fernandes R.M., de Varennes A., Vallini G., Duarte E., Cunha-Queda A.C., 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass, *Science of The Total Environment* 406, 43–56.
- Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution* 125, 337–344.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema Publishers, Leiden, Holandsko, s. 649.
- Bakardieva S., Bezdicka P., Grygar T., Vorm P., 2000. Reductive dissolution of microparticulate manganese oxides. *Journal of Solid State Electrochemistry* 4, 306–313.
- Bes C., Mench M., 2008. Remediation of copper-contaminated topsoils from a wood treatment facility using in situ stabilization. *Environmental Pollution* 156, 1128–1138.
- Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1–18.
- Brookins D. G., 1988. Eh-PH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, New York, s. 176.
- Brown S., Chaney R., Hallfrisch J., Ryan J.A., Berti W.R., 2004. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium. *Journal of Environmental Quality* 33, 522–531.
- Brown S., Christensen B., Lombi E., McLaughlin M., McGrath S., Colpaert J., Vangronsveld J., 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution* 138, 34–45.
- Cao R.X., Ma L.Q., Chen M., Singh S.P., Harris W.G., 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution* 122, 19–28.
- Castaldi P., Santona L., Melis P., 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60, 365–371.
- Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J., Joussein E., 2013. Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ onto a synthetic Mn oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399, 99–106.

- EEA, 2007. Progress in management of contaminated sites, CSI 015—assessment published Aug 2007. European Environment Agency.
http://themes.eea.europa.eu/IMS/IMS/ISpecs/ISpecification20041007131746/IAssessment1152619898983/view_content.
- Evanko, C.R., Dzombak, D.A., 1997. Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, Technology Evaluation Report TE-97-01, USEPA Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, s. 46.
- Feng X.H., Zhai L.M., Tan W.F., Zhao W., Liu F., He J.Z., 2006. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 258–266.
- Feng X.H., Zhai L.M., Tan W.F., Liu F., He J.Z., 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* 147, 366–373.
- Freedman B., Hutchinson T.C., 1981. Sources of metal and elemental contamination of terrestrial environments. In: N.W. Lepp (Ed.), *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*, vol. 2, Metals in the Environment. Applied Science Publishers, London, Chapter 2.
- Frías D., Nouisir S., Barrio I., Montes M., López T., Centeno M.A., Odriozola J.A., 2007. Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: Precursor effect. *Materials Characterization* 58, 776–781.
- Friesl W., Friedl J., Platzer K., Horak O., Gerzabek M.H., 2006. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: batch, pot and field experiments. *Environmental Pollution* 144, 40–50.
- García-Sánchez A., Álvarez-Ayuso E., Rodríguez-Martin F., 2002. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted soils. *Clay Minerals* 37, 187–194.
- Goldberg S., Criscenti L. J., Turner D. R., Davis J. A., Cantrell K. J., 2007. Adsorption–Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling. *Vadose Zone Journal* 6, 407–435.
- Gräfe M., Nachttegaal M., Sparks D.L., 2004. Formation of metalarsenate precipitates at the goethite–water interface. *Environmental Science & Technology* 38, 6561–6570.
- Han R., Zou W., Li H., Li Y., Shi J., 2006. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 137, 934–942.
- 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.
- Hettiarachichi G.M., Pierzynski G.M., 2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality* 31, 564–572.
- Hettiarachichi G.M., Pierzynski G.M., Ransom M.D., 2000. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science & Technology* 34, 4614–4619.
- Houben D., Pircar J., Sonnet P., 2012. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability. *Journal of Geochemical Exploration* 123, 87–94.
- Chen Z.S., Lee G.J., Liu J.C., 2000. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere* 41, 235–242.

- Cheng S., Hseu Z., 2002 In-Situ Immobilization of Cadmium and Lead by Different Amendments in Two Contaminated Soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 140, 73–84.
- Ching S., Landrigan J. A., Jorgensen M. L., 1995. Sol-gel synthesis of birnessite from KMnO_4 and simple sugars. *Chemistry of Materials* 7, 1604–1606.
- Jensen J. L., Boddum J.K., Tjell J. CH., Christensen T. H. 2002. The solubility of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry* 17, 503–511.
- Khan S. Q., Cao Y.M., Zheng Y.Z., Huang Y., Zhu G., 2008. Health risk of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with waste water in Beijing, China. *Environmental Pollution* 152, 686–692.
- Kirpichtchikova A.T, Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus MA., Jacquet T., 2006. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray micro fluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2163–2190.
- Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution*, 172, 9–22.
- Krauskopf K., 1979. *Introduction to Geochemistry*, 2nd ed., McGraw Hill, N. Y., 1–76.
- 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.
- Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A., Maurice C., 2006. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution* 144, 62–69.
- Lafferty B.J., Ginder-Vogel M. , Sparks D.L., 2010a. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide 1. Stirred-Flow Experiments. *Environmental Science Technology* 44, 8460–8466.
- Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Zhu M., Livi K.J.T., 2010b. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide. 2. Results from X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Environmental Science & Technology* 44, 8467–8472.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, s. 600.
- 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.
- Manceau A., Lanson B., Drits V.A., 2002. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2639–2663.
- 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 & Technology* 36, 976–981.
- Marques A., Rangel A., Castro P., 2009. Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39, 622–654.
- Martin T.A., Ruby M.V., 2004. Review of In situ Remediation Technologies for Lead, Zinc, and Cadmium in Soil. *Remediation journal Summer 2004*, 37–53.

Martínez C.E., McBride M.B., 1998. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment. *Clays and Clay Minerals* 46, 537–545.

McBride M., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA, s. 406.

McBride M.B., Martínez C.E., 2000. Copper phytotoxicity in a contaminated soil: remediation tests with adsorptive materials. *Environmental Science & Technology* 34, 4386–4391.

McKenzie R., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of Mn and Fe. *Aust. Journal Soil Resources* 18, 61–73.

Melamed R., Cao X., Chen M., Ma L.Q., 2003. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Science of the Total Environment* 305, 117–127.

Mench M., Amans V., Sappin-Didier V., Fargues S., Gomez A., Löffler M., Masson P., Arrouays D., 1997. A study of additives to reduce availability of Pb in soil to plants. In: Iskandar, I.K., Adriano, D.C. (Eds.), *Remediation of Soils Contaminated with Metals*. Science Reviews, Northwood, UK, 185–202.

Mench M., Vangronsveld J., Didier V., Clijsters H., 1994. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limesilty soil. *Environmental Pollution* 86, 279–286.

Mench, M., Bussiere, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttens, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assuncao, A., Manceau, A., 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment. *Plant and Soil* 249, 187–202.

Mench M., Vangronsveld J., Beckx C., Ruttens A., 2006. Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution* 144, 51–61.

Millaleo R., Reyes-Díaz M., Ivanov A.G., Mora M.L., Alberdi M., 2010. Manganese As Essential And Toxic Element For Plants: Transport, Accumulation And Resistance Mechanisms. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 10, 470 – 481.

Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60, 193–207.

Murray J., Renard A. F., 1891 *Report on the Scientific Results of the Exploration Voyage of H.M.S. Challenger*, Neill and Co., London.

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

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, 315–321.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. *User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 312, 99–4259.

Pitter P., 2005. *Hydrochemie*. 2. vyd., Státní nakladatelství technické literatury, Praha, s. 373.

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

- Querol X., Moreno N., Umaña J.C., Alastuey A., Hernández E., López-Soler A., Plana F., 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* 50, 413–423.
- Robinson B. H., Bañuelos G., Conesa Héctor M., Evangelou M. W. H., Schulin R., 2009. The Phytomanagement of Trace Elements in Soil. *Critical Reviews in Plant Sciences* 28, 4.
- Shi W., Shao H., Li H., Shao M., Du S., 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1–6.
- Schultz H., Zabel M., 2006. *Marine geochemistry*. 2nd rev. updated and extended ed., Springer, New York, USA, s. 574.
- Sparks D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, California, USA, s. 352.
- Stary J., Sitenký I., Hodková T., 2011. Surovinové zdroje České republiky. Nerostné suroviny. MŽP. ČGS – Geofond. s. 242.
- Sternbeck J., 1997. Kinetics of rhodochrosite crystal growth at 25°C: The role of surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 785–793.
- Tournassat C., Charlet L., Bosbach D., Manceau A., 2002. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. *Environmental Science & Technology* 36, 493–500.
- Tunius M., Sköld R., 1990. Adsorption on γ -aluminium oxide from a multicomponent aqueous solution. Effect of cosolvent, concentration, temperature, pH and substrate surface porosity. *Colloids and Surfaces* 46, 297–325.
- Valigurová R., 2010. Transformace popíků z metalurgie Pb v půdách. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, s. 45.
- 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.
- Vangronsveld J., Herzig R., Weyens N., Boulet J., Adriaensen K., Ruttens A., Thewys T., Vassilev A., Meers E., Nehnevajova E., van der Lelie D., Mench M., 2009. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research* 16, 765–794.
- Wang Y., Feng X., Villalobos M., Tan W., Liu F., 2012. Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology* 292–293, 25–34.
- 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, 767–772.
- Wuana R.A., Okieimen F.E., 2011. *Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation*. ISRN Ecology vol. 2011, s. 20.
- Zaman M.I., Mustafa S., Khan S., Xing B., 2009. Effect of phosphate complexation on Cd^{2+} sorption by manganese dioxide (b-MnO_2). *Journal of Colloid and Interface Science* 330, 9–19.
- Zhao W., Feng X., Tan W., Liu F., Ding S., 2009. Relation of lead adsorption on birnessites with different average oxidation states of manganese and release of $\text{Mn}^{2+}/\text{H}^+/\text{K}^+$. *Journal of Environmental Sciences* 21, 4, 520–526.

Zhao W., Wang Q.Q., Liu F., Qiu G.H., Wen Feng Tan W.F., Xiong Han Feng X.H., 2010. Pb^{2+} adsorption on birnessite affected by Zn^{2+} and Mn^{2+} pretreatments. *Journal of Soils and Sediments* 10, 870–878.