

## Oponentský posudek disertační práce

**Mgr. Lud'ka Sisra**

na téma

### **Transformace arsenu v orniční vrstvě půdy v okolí obce Mokrsko po aplikaci fosfátových a organických hnojiv**

Předkládaná disertační práce má rozsah 100 číslovaných stran, do textu je zařazeno 59 obrázků a 46 tabulek. Při vypracování práce použil autor 117 literárních pramenů. V příloze je uvedeno dalších 113 sloupcových diagramů rozdělení četností jednotlivých měřených parametrů.

V *Úvodu* autor stručně uvádí čtenáře do problematiky toxického působení arsenu, jeho zdrojů, možné migrace a vliv dalších faktorů. V závěrečném odstavci této kapitoly jsou stručně formulovány hlavní cíle doktorské práce.

Přehled literárních poznatků a současný stav řešené problematiky je logicky rozčleněn do dvou kapitol. Ve druhé kapitole *Přírodní podmínky* doktorand uvádí základní charakteristiku zájmového území (geografická a geomorfologická charakteristika, klimatické, hydrologické, hydrogeologické a geologické poměry). Zvláštní pozornost je věnována rozboru pedologických poměrů, biogeografické charakteristice a současnému stavu krajiny. Další kapitola se věnuje *Přehledu geochemie As v půdě*. Postupně jsou probrány antropogenní a přírodní zdroje As, podrobně je uveden přehled vlivu jednotlivých paramaterů na záchyt, vazbu a mobilitu arsenu v půdě. Na této části velmi oceňuji, že doktorand dokázal z velkého množství publikovaných prací vybrat a uceleně zpracovat to důležité a podstatné. Zbytečně se nezabývá okrajovými nebo nepodstatnými detaily a přitom podle mých vědomostí nevynechal nic důležitého.

Čtvrtá kapitola je věnována *Materiálu a metodám*, které autor použil při zpracování disertačního tématu. V této kapitole je vyčerpávajícím způsobem popsána příprava vzorků, jednotlivé postupy, analytické metody i metody zpracování výsledků.

V páté kapitole autor prezentuje dosažené *Výsledky*. Postupně jsou uvedeny výsledky analýz výchozích materiálů – půdy (chemické a fyzikálně-chemické parametry půdy, mineralogická charakteristika, zrnitostní analýza) a použitého chlévského hnoje. V dalších podkapitolách jsou uvedeny výsledky tří hlavních typů experimentů – kinetických, rovnovážných a kolonových. Tato data pak slouží jako výchozí podklad pro hodnocení speciace a stupně nasycení vyluhovaných roztoků vůči možným primárním i sekundárním minerálům a produktům interakcí. Předposlední podkapitola *Výsledků* je věnována kvantitativnímu vyhodnocení dat (deskriptivní statistika, testy a vícenásobné porovnávání). Poslední podkapitola se zabývá kvantitativním popisem proudění roztoků v kolonách. Kapitola výsledků je nejrozsáhlejší částí práce, rozsahem tvoří téměř polovinu práce (44 %). Všechny prezentované výsledky jsou úplné, dobře dokumentované a tam, kde je to účelné, jsou číselné hodnoty doplněny grafickým zobrazením závislosti.

V šesté kapitole *Diskuse* rozebírá autor význam dosažených výsledků pro poznání a hodnocení takových jevů, jako je vazba As v půdě, podíl mobilního As, hodnověrnost sekvenčních extrakčních analýz, průběh rozpouštění v čase, vliv promyvného režimu v kolonách a porovnání laboratorních experimentů a výsledků s reálným chováním As v půdách v přirozených přírodních podmínkách. Tím si autor připravil půdu pro souhrnné hodnocení stability As vázaného v půdě.

V závěrečné kapitole autor zobecňuje výsledky do jednostránkového závěru, ve kterém stručně uvádí základní poznatky, ke kterým v rámci řešení disertačního tématu došel.

Práce je uzavírána řádným soupisem použité literatury a přílohou grafického hodnocení distribuce měřených veličin.

Po formální stránce je práce zpracována velmi pečlivě, prakticky jsem nenašel překlepy, typografická úprava umožňuje velmi snadnou orientaci, kvalitně je zhotovena i grafická dokumentace. Z tohoto hlediska mám jen drobné připomínky nebo doporučení:

- k optické plynulosti textu by přispělo povolení dělení v textovém editoru
- chemické vzorce s hydratační vodou se píše obvykle v podobě např.  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tedy se středovou tečkou (a nikoliv spojovník  $\text{CaHAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , jak v některých případech použil autor)
- popisky k obrázkům se obvykle uvádějí pod obrázkem a ne nad obrázkem
- za číslem obrázku nebo tabulky se obvykle nedělá tečka, naopak se používá na konci popisku jako označení konce věty
- mezi dvěma údaji ve smyslu od–do se nepoužívá spojovník ale dlouhá pomlčka např. 500–200 mV (a ne 500-250 mV)
- mezi matematickými operátory a proměnnými či údaji se dělá mezera tedy např.  $\text{As(V)} > \text{As(III)}$  a ne  $\text{As(V)}>\text{As(III)}$ .

To jsou však jen drobnosti.

Z obsahového hlediska mám následující připomínky:

Str. 2, konec 2. odst.: Nevím, zda je možné zvýšenou adsorpci arseničnanu v půdě po přidání iontů  $\text{Ca}^{2+}$  interpretovat jako výsledek změny povrchového náboje půdy. Buď by mělo být uvedeno, že to takto interpretovali citování Smith et al. (2002), nebo by měly být uvedeny podpůrné údaje.

Str. 4, obr. 1: Není uveden zdroj podkladu.

Str. 17, poslední odstavec: Je uvedeno zvyšování sorpce arseničnanu na vápenatou monmorillonitickou půdu s rostoucím pH. Na co se arseničnanový anion sorbuje a je možné toto chování skutečně interpretovat jako sorpci?

Str. 18, 2. odstavec: Autor uvádí „V alkalických půdách může být As(V) sorbován na kalcit při pH nad 9.“ V jaké podobě? Stejně jako v předchozích případech vzniká otázka, zda se skutečně jedná o sorpci.

Str. 29, tab. 11: Co tvořilo iontovou sílu uvedených loužicích roztoků (zvláště DW)?

Str. 30, kap. 4.2.3: Předpokládám, že experimentální kolony měly průměr 25 mm a nikoliv 250 mm, jak je uvedeno v práci.

Str. 39, 1. odstavec: Uvedený podíl  $\text{Ca:Mg} = 1:12$  neodpovídá tomu, co je uvedeno v tab. 16 na předchozí straně (tam by vycházel poměr opačný). Tím se pak mění i hodnocení půdy.

Str. 42, 3. odstavec a dále: Autor několikrát použil spojení „průběh ... je znázorněn v tab. X ...“. Vhodnější vyjádření je, že „průběh ... je uveden v ...“.

Str. 45 a dále, obr. 11 a dále: Na některých závislostech se objevuje významná výchylka z hladkého průběhu křivek pro odběry vzorků v čase 18 hodin. Prověřoval autor, zda se nejedná o chybu vzorkování či následného zpracování (viz např. obr. 11, 12, 16, 18, 21, 25, 28)?

Str. 72, 2. odstavec: Autor uvádí, že jsou všechny typy výluhů v teoretické rovnováze s boehmitem a duftitem. U boehmitu souhlasím, u duftitu jsem v tab 32 nenašel podporu číselných údajů.

Str. 85, kap. *Průběh ...*: Je uvedeno, že časová závislost koncentrací 2. typu odpovídá rychlosti adsorpčních procesů nebo precipitace. Tvarově však tato křivka spíše odpovídá koncentraci meziprojektu na cestě mezi uvolňováním ze substrátu a vazbou do sekundárního produktu.

Str. 86, 3. odstavec: Co rozumí autor pod zvýšenou biologickou fixací dusíku a síry?

Str. 87, 3. odstavec: Z čeho autor usuzuje na výrazně pomalou desorpční kinetiku As?

Str. 88, 1. odstavec: Autor uvádí přítomnost kalcitu a z toho vyvozuje dostatečné množství ionů Ca v půdě. V charakterizaci vzorku půdy na str. 38–39 jsem však identifikaci kalcitu nenašel a chemická analýza ukazuje jen velmi nízký obsah CO<sub>2</sub> (0,07 hm. %). Z čeho autor usoudil na dostatek kalcitu?

Str. 88, 3. odstavec: Autor nabízí interpretaci vysokých koncentrací As ve studničních vodách jako výsledek interakce primárních hornin (nebo její zvětraliny) s podzemní vodou. Přitom sám zjistil, že v daných podmínkách interakce půdy s vodou se maximální koncentrace zastaví na hodnotách kolem 16 g/l (tab. 22) a zdá se, že koncentrace As(V) je kontrolována nějakou sekundární fází. Přijatelnější vysvětlení je, že v hlubokých anoxických horizontech dochází k redukci As(V) na As(III) a tím k vysokému zvýšení rozpustnosti As.

Str. 90, 2. odstavec: Jaký má autor důkaz pro tvrzení, že arsen je v půdě vázán sorpčním komplexem?

Str. 90, 2. odstavec: Autor uvádí, že v polohách s vyšší koncentrací As hraje významnou roli i precipitace arseničnanu s Ba. Jakou má pro toto tvrzení podporu (nikde v práci identifikaci takového minerálu nebo sloučeniny neudává)?

Obecnější poznámka: Obecně je velmi těžké bez velmi specifických a detailních experimentů určit, kdy se jedná o sorpci, kdy o srážení, kdy o spolusrážení, kdy o rozpouštění, kdy o desorpci atd., a to zvláště u přírodních multikomponentních vzorků. Autor často hovoří o sorpci (adsorpci) a desorpci, někdy však ve stejných případech zmiňuje i ostatní procesy. Z hlediska zaměření a výsledků práce bych dával přednost z tohoto hlediska neutrálnímu termínu záchyt (či vazba) nebo uvolňování (či loužení), které autor také používá a s předchozími zaměňuje.

### **Závěry:**

Disertační práce se zabývá vysoce aktuální problematikou záchytu, uvolňování a migrace arsenu z přírodních i antropogenních zdrojů na příkladu půdy z okolí Mokrsko. Práci považuji za velmi cennou a z hlediska dosud publikovaných prací do značné míry průkopnickou zejména ze dvou hledisek:

- je to výrazná snaha o co největší přiblížení laboratorního studia přírodním podmínkám
- komplexním zpracováním vlivu všech podstatných parametrů, které interakce As s půdou a vodným prostředím ovlivňují.

Vyznačuje se pečlivou teoretickou přípravou, precizní volbou metodiky, rozsáhlými a časově náročnými experimenty, které jsou beze zbytku dokumentovány číselnými údaji a grafickým zobrazením závislostí.

Jsem názoru, že práce představuje významný příspěvek k poznání migrace As v povrchových podmínkách a zároveň je příkladem moderního komplexního přístupu k řešení problémů životního prostředí.

Na základě předchozího hodnocení se domnívám, že autor prokázal schopnost samostatné vědecké práce a splnil požadavky kladené na doktorské disertace. Proto doporučuji, aby byl předložený spis přijat jako doktorská disertační práce a po úspěšné obhajobě byl Mgr. Ludvíkovi Sisrovi udělen titul PhD.

V Brně 11. května 2006

Doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.  
Ústav geologický věd  
Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita v Brně