

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



**Bc. Zdeňka Tomášová**

Efektivita chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí amorfního oxidu manganu  
Efficiency of chemical stabilization of a contaminated soil using amorphous manganese oxide

Diplomová práce

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

Praha, 2015

**Prohlášení:**

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

V Praze, 10.08.2015

Podpis

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce by nemohla vzniknout bez velké ochoty, trpělivosti, vstřícnosti a nadšení mého školitele, prof. RNDr. Vojtěcha Ettlera, Ph.D. Děkuji za množství času věnované jejímu vzniku jak při získávání dat, tak během konzultací a za veškerou pomoc a podporu během studia.

Dále bych chtěla poděkovat Marii Fayadové za laskavou pomoc během práce v laboratoři a lidem, kteří se podíleli na analýze, jmenovitě RNDr. Ondřeji Šebkovi, Ph.D., prof. Martinu Mihaljevičovi, CSc. a Ing. Marii Králové.

Velký dík patří i mé rodině, Martině Vítkové a všem přátelům, kteří mě během studia podporovali.

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“.

## ABSTRAKT

Riziko spojené s kontaminací půd toxickými (polo)kovy je aktuálním tématem životního prostředí. Jednou z *in situ* sanačních technologií je chemická stabilizace kontaminovaných půd, např. pomocí přidavku oxidů železa, manganu nebo hliníku. Oxidy manganu se přirozeně vyskytují v půdách a díky svým příznivým vlastnostem, jako např. nízkému bodu nulového náboje, vysokému specifickému povrchu a struktuře umožňující snadné přijetí iontů, mohou být dobrými sorbenty toxických kovů a polokovů.

Předmětem této diplomové práce je zjištění efektivity chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí amorfního oxidu manganu (AOM) v různých pH podmínkách. V zemědělské půdě z oblasti Příbrami kontaminované imisemi z olověné hutě, s koncentracemi Pb 1 100 mg/kg, Zn 294 mg/kg, Cd 4,98 mg/kg, As 118 mg/kg a Sb 48,9 mg/kg, byl uložen AOM po dobu 2 a 6 měsíců. Na takto ošetřené půdě byl následně proveden pH-statický loužící test v rozsahu pH 3–8. Přítomnost oxidu v půdě vedla k zvýšení jejího přirozeného pH (z 5,77 původní půdy na 6,59 při 2 měsících inkubace a 6,23 po 6 měsících). Zatímco u Cd a Zn nebyl pozorován výrazný vliv AOM na vyluhovatelnost, v případě Pb, Cu, As a Sb se sorbent jevil jako efektivní stabilizační činidlo. K snížení dostupnosti Pb došlo pouze v kyselých podmínkách (např. při pH 3 na 22 % u vzorku s AOM inkubovaným po dobu 2 měsíců). Pro Cu, As a Sb se sorbent jevil jako efektivní v celém pozorovaném rozsahu hodnot pH. Při dlouhodobější expozici AOM v půdě byla vyluhovatelnost kontaminantů zpravidla dále snížena. Amorfní oxid manganu prokázal svoji stabilitu při uložení v půdách, s rostoucí dobou inkubace navíc dochází k jeho další stabilizaci. AOM se tak jeví jako slibný prostředek remediace půd kontaminovaných toxickými kovy a polokovy.



## SUMMARY

Soil contamination by toxic metals and metalloids is currently one of the most discussed topics in the environmental sciences. Chemical stabilization of contaminated soils using amendments such as Fe, Mn and Al oxides belongs to one of the *in situ* remediation methods. Manganese oxides are naturally present in soils and they exhibit a number of properties for being efficient sorbents of toxic metal(loid)s, such as a low point of zero charge, a large specific surface and a structure that allows ion acceptance.

The focus of this thesis is to determine efficiency of chemical stabilization of a smelter-contaminated soil using the amorphous manganese oxide (AMO) under various pH conditions. The agricultural soil polluted by emission from a Pb smelter (located in Příbram, Czech Republic; Pb 1 100 mg/kg, Zn 294 mg/kg, Cd 4.98 mg/kg, As 118 mg/kg and Sb 48.9 mg/kg) was amended with the AMO and incubated for 2 and 6 months. The soil was subsequently subjected to a pH-static leaching procedure in the pH range of 3–8. The presence of AMO in soil increased the soil natural pH from 5.77 to 6.59 and 6.23 after 2 and 6 months, respectively. The pH-static experiments indicated that no effect of the AMO treatment was observed for Cd and Zn, whereas the leaching of other contaminants (As, Cu, Pb, Sb) decreased significantly compared to the original soil. The remediation efficiency for Pb was pronounced only under acidic conditions (down to 22 % at pH 3 in sample with AMO incubated for 2 months). Extending the time of incubation generally led to an increased retention of the studied contaminants. The AMO thus proved to be a promising agent for chemical stabilization of metal(loid)s in contaminated soils.

## OBSAH

1. Úvod.....	1
2. Remediacce půd kontaminovaných kovy a polokovy.....	2
2.1 Principy remediačních technologií.....	2
2.1.1 Izolace.....	2
2.1.2 Imobilizace.....	3
2.1.3 Redukce toxicity a mobility.....	3
2.1.4 Fyzická separace.....	5
2.1.5 Extrakce.....	5
2.2 Metody fytoremediacce.....	6
2.3 Přirozená atenuace.....	6
3. Minerály na bázi oxyhydroxidů manganu.....	6
3.1 Rozdělení oxidů manganu na základě jejich struktury.....	7
3.1.1 Oxidy s tunelovou strukturou.....	7
3.1.2 Oxidy s vrstevnatou strukturou.....	10
3.1.3 Nižší oxidy.....	10
3.2 Funkce oxyhydroxidů manganu v půdě.....	11
4. Interakce oxidů manganu s toxickými kovy a polokovy.....	11
4.1 Sorpce olova.....	12
4.2 Sorpce mědi.....	14
4.3 Sorpce kadmia.....	14
4.4 Sorpce a oxidace chromu.....	16
4.5 Sorpce a oxidace arsenu.....	18
4.6 Sorpce a oxidace antimonu.....	20
5. Amorfni oxid manganu (AOM).....	22
6. Materiál a metodika.....	26
6.1 Materiál.....	26
6.1.1 Příprava a charakteristika amorfniho oxidu manganu (AOM).....	26
6.1.2 Kontaminovaná půda.....	27
6.2 Experiment.....	27
6.2.1 pH-statický loužící test.....	28

6.2.2	Analýza výluhu.....	29
6.2.3	Analýza půd.....	29
6.2.4	Zpracování dat.....	30
7.	Výsledky.....	31
7.1	Výsledky pH-statického loužícího testu.....	31
7.1.1	Kyselinová a bazická neutralizační kapacita.....	31
7.1.2	Fyzikálně-chemické parametry výluhů.....	31
7.1.3	Rozpuštěný organický uhlík ve výluzích.....	32
7.1.4	Loužení kontaminantů.....	32
7.1.5	Stabilita AOM.....	35
7.2	Chemická frakcionace kontaminantů.....	36
7.3	Modelování v programu PHREEQC.....	36
8.	Diskuze.....	39
9.	Závěr.....	43
10.	Literatura.....	44

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Kontinuální reaktivní bariéra, vlevo vertikální, vpravo horizontální řez (Kabátník, 2010).....	4
Obr. 2: Znázornění krystalové struktury a) pyroluzitu, b) ramsdellitu, c) hollanditu, d) romanéchitu a e) todorokitu (Post, 1999).....	9
Obr. 3: Izotermy pro sorpci kovů na syntetizované oxidy Mn při teplotě 25 °C a pH 4,5 (Feng a kol., 2007).....	12
Obr. 4: Porovnání účinnosti sorbentů pro sorpci Pb. Celková průměrná sorpce v $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (normalizováno na BET povrch pevné látky) po průchodu 119,8 ml roztoku reaktorem. Chybové úsečky značí směrodatnou odchylku. Bílé a šedé sloupce odlišují elektrolyt, ve kterém byly studie prováděné (O'Reilly a Hochella, 2003).....	14
Obr. 5: Sorpční izotermy, vliv pH na sorpci $\text{Cd}^{2+}$ na $\beta\text{-MnO}_2$ v přítomnosti fosfátů, a) při $T = 20\text{ °C}$ , b) sorpce při $T = 30\text{ °C}$ (Zaman a kol., 2009a).....	15
Obr. 6: Linearizovaná Langmuirova izoterma sorpce $\text{Cd}^{2+}$ na $\beta\text{-MnO}_2$ v přítomnosti sloučenin fosforu při pH 6 (Zaman a kol., 2009a).....	16
Obr. 7: Vztah mezi množstvím uvolněného $\text{Mn}^{2+}$ a $\text{Cr}^{3+}$ oxidovaným syntetickými oxidy manganu (Feng a kol., 2007).....	17
Obr. 8: Fotografie nanovláken oxidu manganu pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem (Qusti, 2014).....	18
Obr. 9: Sorpční izotermy $\text{Sb}^{5+}$ za různých hodnot pH (plná čára - Langmuirův model, přerušovaná čára - Freundlichův model) (Wang a kol., 2012b).....	21
Obr. 10: Koncentrace redox specií Sb v roztoku během reakce $38,7\ \mu\text{M}$ roztoku Sb(III) se syntetickým manganitem v koncentraci 600 mg/l (Wang a kol., 2012b).....	22
Obr. 11: SEM fotografie AOM (Della Puppa a kol., 2013).....	22
Obr. 12: Sorpční izotermy Cu, Cd, Zn a Pb pro sorpci na AOM při a) pH 4 a b) pH 5,5 a na birnessit při c) pH 4 a d) pH 5,5 při poměru S/L 1/500 (Della Puppa a kol., 2013).....	23
Obr. 13: Sorpční izotermy a) Pb, b) Cd a c) Cu na (nano)oxidy při pH 4,25 (Cu) a 5,85 (Cd a Pb) ( $n = 2$ ). AOM: amorfni oxid Mn, Fe III: maghemit, Fe II, III: magnetit (Michálková a kol., 2014).....	25
Obr. 14: a) Filtrace suspenze AOM, b) Výsledný produkt syntézy - amorfni oxid manganu (foto: Martina Vítková).....	26
Obr. 15: Graf kyselinové a bazické neutralizační kapacity.....	31
Obr. 16: Koncentrace DOC v roztoku v závislosti na pH.....	32
Obr. 17: Vyluhovatelnost Pb a Cu v závislosti na pH.....	33
Obr. 18: Vyluhovatelnost kovů a polokovů v závislosti na pH.....	34

Obr. 19: Mn uvolňovaný do roztoku z AOM inkubovaným v půdě po dobu 2 a 6 měsíců a z původní půdy v závislosti na pH.....	35
Obr. 20: Chemická frakcionace kovů a polokovů v původní půdě a půdě ošetřené AOM.....	37

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled minerálů na bázi oxyhydroxidů manganu (McKenzie, 1989; Post, 1999).....	8
Tab. 2: Porovnání sorpční kapacity manganitu s ostatními sorbenty. Sorpční kapacity pro Sb jsou uvedeny v $\mu\text{mol/g}$ (Wang a kol., 2012b).....	21
Tab. 3: Vlastnosti půdy, v které byl inkubován AOM (Ettler a kol., 2005).....	28
Tab. 4: Saturační indexy pevných fází pro výluhy získané během pH-statického loužícího testu, vypočítané programem PHREEQC-3.....	38

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Množství přidané kyseliny a louhu a naměřené pH roztoků v průběhu zjišťování kyselinové a bazické neutralizační kapacity.

Příloha II: Fyzikálně-chemické parametry výluhů.

Příloha III: Výsledky analýzy vyluhovatelnosti jednotlivých prvků (v mg/kg).

Příloha IV: Článek publikovaný v časopise *Journals of Hazardous Materials* (2015), 286, 386–394.

## 1. ÚVOD

Kontaminace půd toxickými kovy a polokovy je jedním z aktuálních problémů životního prostředí. Konvenční dekontaminační metody, založené na vytěžení půdy a jejím následném zpracování či skládkování, mají řadu nevýhod, především znehodnocování půdy a celkovou finanční náročnost. Proto jsou vyhledávány vhodnější alternativy těchto tradičních postupů.

Jedno z méně destruktivních alternativních řešení představuje sanace půd kontaminovaných toxickými kovy a polokovy tzv. *in situ* remediačními metodami na principu chemické stabilizace. Tyto metody spočívají v aplikaci látek, které chemickou cestou snižují mobilitu, biodostupnost, případně toxicitu kontaminantů (Evanko a Dzombak, 1997; Komárek a kol., 2013; Váňa, 2010). Oxidy železa, hliníku a manganu jsou studovány jako potenciální stabilizační činidla hlavně díky svým sorpčním vlastnostem. Tyto oxidy se běžně nachází ve všech typech půd a ačkoliv se v nich obvykle nevyskytují ve velkých množstvích, významně se podílí na přirozené atenuaci toxických prvků v prostředí (Allen a Hajek, 1989; Komárek a kol., 2013; O'Reilly a Hochella, 2003; Post, 1999).

V řadě studií byla potvrzena schopnost syntetických oxidů manganu sorbovat toxické kovy. Jejich efektivita v imobilizaci nežádoucích prvků může překonat např. oxidy železa (O'Reilly a Hochella, 2003; Michálková a kol., 2014). Tato diplomová práce se soustředí na nedávno syntetizovaný amorfní oxid manganu (AOM), vykazující příznivé sorpční vlastnosti a dlouhodobou stabilitu v půdách (Della Puppa a kol., 2013; Knytl, 2013). Inkubace AOM v kontaminovaných půdách a následné porovnání vyluhovatelnosti toxických kovů byly provedeny v rámci studií Della Puppa a kol. (2013) a Michálkové a kol. (2014). Nicméně, důležitou roli v dostupnosti kontaminantů hrají pH podmínky, jejichž vliv na efektivitu chemické stabilizace pomocí AOM prozatím nebyl podrobněji studován.

Tato práce si klade za cíl provedení inkubace amorfního oxidu manganu v kontaminované půdě z oblasti Příbrami a pomocí laboratorního pH-statického loužícího testu poté stanovit změnu vyluhovatelnosti kontaminantů po přidání AOM jako stabilizačního činidla. Výsledky této práce byly publikovány v časopise *Journals of Hazardous Materials* (2015), 286, 386–394.

## 2. REMEDIACE PŮD KONTAMINOVANÝCH KOVY A POLOKOVY

Toxické kovy a polokovy z kontaminovaných půd migrují životním prostředím, mohou se dostávat do podzemní vody a vstupovat do rostlin. V případě jejich zvýšené biodostupnosti představují riziko pro zdraví člověka a celého ekosystému (Martin a Ruby, 2004; Matějů, 2006). Cílem remediace kontaminovaných půd je vytvořit takové řešení, které minimalizuje ohrožení životního prostředí a lidského zdraví.

Remediace půd může probíhat dvěma možnými způsoby, dekontaminačními metodami *ex situ* a *in situ* (Martin a Ruby, 2004). Tradičně se kontaminace řeší metodami *ex situ*, které spočívají v odtěžení kontaminované půdy a jejím následném zpracování, např. vymýváním, případně pouhým skládkováním (Černík, 2010; Hodson, 2010; Matějů, 2006). Tato řešení jsou relativně rychlá, avšak pro půdu destruktivní a často finančně nákladná. Komplikací také představuje nutnost nakládání s nebezpečným odpadem (Váňa, 2010). Z těchto důvodů stoupá v současnosti zájem o udržitelná řešení, umožňující znovuvyužití půdy jakožto vzácného zdroje (Hodson, 2010). Dekontaminace *in situ* je prováděna bez vytěžení půdy. Její výhodou je zejména nedestruktivnost řešení. Metody *in situ* dekontaminace bývají zpravidla finančně výhodné, nevyžadují dlouhodobé nadzemní instalace a složité technologie. Nevýhodou je poměrně málo zkušeností s těmito metodami a nutnost provedení laboratorních a pilotních testů týkajících se dané lokality (Černík, 2010).

*In situ* remediace půd kontaminovaných toxickými kovy a polokovy využívají tři strategie – izolace, odstranění z půdy a stabilizace. Izolaci v tomto případě považujeme za snížení dostupnosti kontaminantu pomocí omezení exponovanosti oblasti, snížení propustnosti půdy anebo rozpustnosti kontaminantu. Stabilizací rozumíme snížení vyluhovatelnosti a biodostupnosti, např. pomocí chemického ošetření. Redukce vyluhovatelnosti se obvykle testuje různými loužícími testy, příp. sekvenční extrakcí. Testování biodostupnosti se provádí *in vivo* nebo *in vitro*. Biodostupnost *in vivo* se měří přímo u živých organismů. *In vitro* se dostupnost pro organismy simuluje pomocí extrakčních testů a modelů trávení.

Postup dekontaminace je vždy nutné řešit s ohledem na konkrétní situaci. Vhodnost metody pro dané území závisí na cíli remediace, dostupných technologiích a specifikách dané lokality (Martin a Ruby, 2004).

### 2.1 Principy remediačních technologií

Evanko a Dzombak (1997) rozdělují remediační technologie na základě principu remediace do pěti základních kategorií: izolace, imobilizace, redukce toxicity a mobility, fyzická separace a extrakce.

#### 2.1.1 Izolace

Izolace kontaminovaného materiálu brání dalšímu šíření polutantů. Může být použita i dočasně, před závěrečnou remediací dané lokality (Evanko a Dzombak, 1997). Izolace je realizována pomocí pokryvných a podpovrchových bariér. Zakrytí dané oblasti nepropustnou vrstvou brání infiltraci povrchové vody, čímž dochází k zamezení dalšímu šíření kontaminantu do povrchových a podzemních vod. Povrchové bariéry jsou jednovrstevné i vícevrstevné systémy. Využívá se např. syntetických

membrán z vysokohustotního polyetylen (HDPE), vícevrstvé systémy mohou obsahovat vrstvu půdy a být pokryty vegetací.

Podpovrchové bariéry brání transportu kontaminované podzemní vody ze znečištěné oblasti nebo naopak vstupu nekontaminované vody na kontaminované území. Rozlišujeme bariéry vertikální a horizontální. Vertikální bariéry jsou instalovány po nebo proti směru proudění podzemní vody anebo kontaminované místo obklopují. Patří sem betonové stěny, stěny s geomembránou a další. Důležité je, aby bariéra vedla do prostředí s nízkou propustností, jako je např. jílová vrstva. V případě nepřítomnosti málo propustné vrstvy je nutná aplikace složitějších systémů.

K zamezení průchodu kontaminantů směrem dolů může být využito horizontálních bariér. Ty se provádí např. injektáží cementu (Evanko a Dzombak, 1997; Mulligan a kol., 2001, [www.soletanche.cz](http://www.soletanche.cz), [www.zakladani.cz](http://www.zakladani.cz)).

### 2.1.2 Imobilizace

Metody imobilizace využívají dvou principů, solidifikace/stabilizace a vitrifikace.

#### **Solidifikace/stabilizace**

Solidifikace spočívá v enkapsulaci kontaminantů v pevné matici (Mulligan a kol., 2001). Stabilizace, neboli fixace, využívá chemických reakcí, které přeměňují odpad na méně mobilní formu (Evanko a Dzombak, 1997). Aplikace obecně probíhá promícháním materiálu s kontaminovanou půdou nebo injektáží přípravku. Používají se např. tekuté monomery, které mají schopnost polymerizace, pucolán, popílky nebo cement, organické materiály jako bitumen, polyetylen, parafín a vosky (Evanko a Dzombak, 1997; Mulligan a kol., 2001).

#### **Vitrifikace**

Vitrifikace může být provedena *in situ* i *ex situ*. Půda prochází vysokými teplotami, čímž vzniká sklovitý materiál, běžně tvořený oxidy. Během procesu mohou být zničeny anebo volatilizovány organické kontaminanty a volatilní kovy. U těchto volatilních složek musí být zajištěn jejich sběr a následné zpracování (Evanko a Dzombak, 1997). Nezbytnou podmínkou pro použití této metody je schopnost půdy vitrifikovat nebo její úprava (Mulligan a kol., 2001).

### 2.1.3 Redukce toxicity a mobility

Redukce toxicity a mobility kontaminantu se provádí třemi možnými postupy, a to chemickou úpravu, průchodem kontaminované vody přes propustné aktivní stěny a biologickou úpravou.

#### **Chemická úprava**

Při chemické úpravě se využívá oxidačních, redukčních a neutralizačních procesů (Evanko a Dzombak, 1997). Účelem chemické úpravy je, aby se snížila toxicita kovu nebo jeho biodostupnost, a to prostřednictvím změny speciace kovu nebo omezením jeho mobility (Martin a Ruby, 2004). Na rozdíl od metod stabilizace/solidifikace se nesnaží o zapouzdření kontaminantu nebo snížení propustnosti půdní matrice. Většinou je pro metody chemické úpravy potřeba menšího množství přípravku než u metod stabilizace/solidifikace, a tudíž při aplikaci *in situ* nedochází k tak

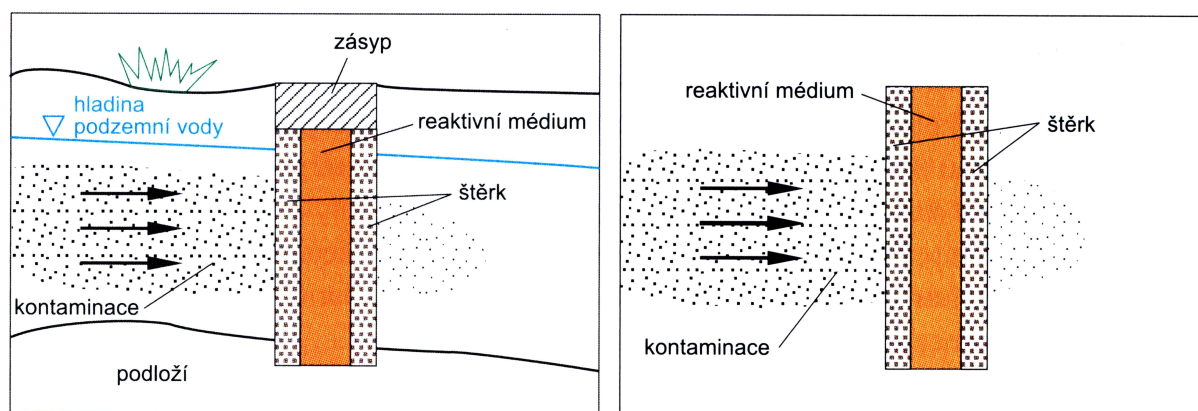


významnému ovlivnění vlastností půdy, jako jsou permeabilita, objem a struktura (Martin a Ruby, 2004). Změna oxidačního stavu může vést ke srážení nebo rozpouštění kovů anebo ke snížení jejich toxicity. Jako oxidační činidlo může sloužit manganistan draselný, peroxid vodíku, chlornany nebo třeba plynný chlór. K redukci kovů se dá využít sodík, draslík, oxid siřičitý, soli kyseliny siřičité, síran železnatý a další. Mezi materiály používanými k *in situ* chemické úpravě půd patří aluminosilikáty, jílové minerály, fosfáty, karbonáty, sulfáty, oxidy a hydroxidy Fe, Mn a Al a organické odpady, např. z textilního a papírenského průmyslu (O'Day a Vlassopoulos, 2010, Jones a Healey, 2010). Neutralizace kyselých půd se dosahuje např. vápněním. Za vyšších hodnot pH pak dochází k snížení biodostupnosti kontaminantů vlivem jejich sorpce na oxidy a silikátové minerály (Adriano a kol., 2004; Evanko a Dzombak, 1997, O'Day a Vlassopoulos, 2010).

Při imobilizaci kontaminantů pomocí mechanismu sorpce je nutné vzít v potaz riziko budoucích změn v prostředí, jako změny pH a Eh podmínek, iontové síly nebo složení půdního roztoku, které mohou mít za následek posunutí rovnovážného stavu směrem k desorpci (O'Day a Vlassopoulos, 2010).

### Propustné aktivní stěny

Při průchodu podzemní vody propustnou aktivní stěnou dochází k odstraňování kontaminantů jejich degradací, transformací, srážením nebo sorpcí. Stěny obsahují reaktivní substanci, kterou může být zeolit, hydroxyapatit, elementární železo, vápenec a další. Princip reaktivní bariéry je znázorněn na obrázku č. 1.



Obr. 1: Kontinuální reaktivní bariéra, vlevo vertikální, vpravo horizontální řez (Kabátník, 2010).

### Biologická úprava

Principy biologické úpravy jsou bioakumulace, fytoremediace, loužení a biochemické procesy (oxidace a redukce). Využívají organismů nebo produktů jejich metabolismu k odstranění kontaminantu nebo k snížení jeho toxicity. Jedním z mikroorganismů používaných při biologické úpravě je *Bacillus subtilis*, schopný redukovat Cr(VI) na méně toxické Cr(III) (Evanko a Dzombak, 1997; Mulligan a kol., 2001).

#### 2.1.4 Fyzická separace

Fyzická separace je efektivní, když se kov v kontaminované půdě vyskytuje ve formě oddělených částic nebo je sorbován na konkrétní frakci. V rámci *ex situ* úpravy je kontaminovaný materiál separován od zbytku půdy. Oddělení může být prováděno na základě rozdílné velikosti částic, hustoty nebo povrchových a magnetických vlastností kontaminovaného materiálu. Jednotlivými metodami používanými za účelem fyzické separace jsou např. přesívání přes síto s určitou velikostí ok, gravitační koncentrace ve spirálovém separátoru na základě odlišné hustoty, flotace anebo magnetická separace pomocí elektromagnetů či magnetických filtrů (Evanko a Dzombak, 1997).

#### 2.1.5 Extrakce

Mezi remediační metody na principu extrakce kontaminantů patří *ex situ* a *in situ* vymývání půdy, pyrometalurgická extrakce a elektrokinetická úprava.

##### ***Ex situ* vymývání půdy**

Vymývání půdy *ex situ* se provádí v reaktorech nebo na haldách. Jedná se o chemické loužení, kterému předchází vytěžení půdy a zpravidla její přesítování (oddělení kontaminované frakce od velkých částic). Větší, nekontaminovaná frakce se obvykle vrátí na lokalitu. Kontaminovaná frakce prochází procesy loužení. Nežádoucí látky jsou rozpouštěny vodou nebo pomocí kyseliny (kyselina sírová, chlorovodíková, octová aj.) či louhu, chelatačních (např. EDTA) nebo oxidačních a redukčních činidel. Uplatněna bývá také kombinace více extrakčních činidel. Použitou vodu a reaktanty je možné dále recyklovat (Evanko a Dzombak, 1997; Matějů, 2006; Mulligan a kol., 2001).

##### **Pyrometalurgická extrakce**

Za zvýšené teploty jsou ve vysokoteplotní peci odděleny volatilní kovy od pevné fáze. Metoda je nejčastěji aplikována u půd kontaminovaných Hg. Před samotným tavením je většinou nutná příprava, koncentrace za účelem zmenšení objemu půdy. Získaný kov může být dále využit (Evanko a Dzombak, 1997; Mulligan a kol., 2001).

##### ***In situ* vymývání půdy**

Metodou *in situ* vymývání půdy jsou toxické prvky z půdy extrahovány vodou, která může obsahovat přípravky sloužící k rozpuštění kontaminantů. Chemickými aditivy mohou být organické i anorganické kyseliny, hydroxid sodný, ve vodě rozpustná rozpouštědla jako metanol, komplexační činidla, např. EDTA a jejich kombinace. Extrakční činidlo může být aplikováno zaplavením, postřikem, injektážními vrty nebo příkopovými infiltračními systémy. Roztok se poté vypumpuje a uloží, nebo dále zpracuje. Před aplikací je nutné znát chemické vazby kontaminantu v půdě a hydrogeologické poměry dané lokality. Metoda je vhodná pro relativně homogenní a propustné půdy (Evanko a Dzombak, 1997; Martin a Ruby, 2004; Mulligan a kol., 2001).

##### **Elektrokinetická úprava**

V půdě je zapuštěním elektrod vyvolán elektrický gradient. Elektrický proud iniciuje desorpci kontaminantů a jejich pohyb k elektrodám. Půda je buď přirozeně dostatečně vodivá, nebo je její konduktivita zvyšována přidáním vody nebo chemických roztoků. Toxické prvky nahromaděné poblíž

elektrod mohou precipitovat na elektrodách nebo jsou vytěženy spolu s půdou či vypumpovány s vodou apod. (Evanko a Dzombak, 1997; Martin a Ruby, 2004; Mulligan a kol., 2001).

## 2.2 Metody fytořemediace

V souvislosti s udržitelnými přístupy k dekontaminaci půd bývají zmiňovány metody fytořemediace, které jsou založeny na sorpci, akumulaci nebo snížení toxicity polutantů pomocí rostlin. Tyto metody můžeme rozdělit na fytoextrakci, fytovolatilizaci, fytotransformaci, fytořtimulaci a fytořtabilizaci (Tack a Meers, 2010). Při fytoextrakci je využívána schopnost některých rostlin odstranit kontaminant z půdy pomocí příjmu a následné akumulace kontaminantu v jednotlivých částech rostliny. Nadzemní tkáň jsou poté sklizeny a s materiálem se dále nakládá jako s nebezpečným odpadem (Evanko a Dzombak, 1997; Tack a Meers, 2010). Metoda fytořvolatilizace využívá schopnosti rostlin přeměnit některé kontaminanty, např. rtuť nebo selen, na volatilní sloučeniny, které jsou poté uvolněny do atmosféry. Během fytořtransformace (nebo také fytořdegradace) je kontaminant přeměněn v kořenové zóně rostliny nebo jejími metabolickými procesy na méně toxickou formu. Fytořtimulací se rozumí podpoření mikrobiální degradace organických polutantů látkami, které rostlina uvolňuje do kořenové zóny (Tack a Meers, 2010). Metody fytořtabilizace se snaží o snížení mobility kontaminantů, zabránění eroze půdy a vstupu kontaminantů do potravního řetězce (Evanko a Dzombak, 1997; Mendez a Maier, 2008; Tack a Meers, 2010). Využívají rostlin s vysokou tolerancí k daným kontaminantům v půdě, ale s nízkou schopností tyto kontaminanty akumulovat (Evanko a Dzombak, 1997).

## 2.3 Přirozená atenuace

Alternativou k výše zmiňovaným přístupům je využití neasistovaných přirozených procesů probíhajících spontánně v prostředí. Využití této strategie jako součásti řemediace, za současného monitoringu, je v americké legislativě označována jako monitorovaná přirozená atenuace. Ačkoliv přirozené procesy nemůžou kovy zničit, můžou je v některých případech imobilizovat (Adriano a kol., 2004; US EPA, 1999).

## 3. MINERÁLY NA BÁZI OXYHYDROXIDŮ MANGANU

Ke vzniku minerálů obsahující mangan dochází v široké škále chemických a teplotních podmínek, i za pomoci biologických interakcí. Blízko zemského povrchu je prvek oxidován, a vznikají tak oxyhydroxidy manganu. V současnosti známe více jak 30 minerálů, které jsou těmito oxyhydroxidy tvořeny (Post, 1999). Mangan se v nich nachází v oxidačních stavech Mn(II), Mn(III) a Mn(IV) (Ching a kol., 1997).

Tyto minerály často vznikají na styku litosféry s atmosférou, hydrosférou a biosférou. Nejhojněji jsou zastoupeny v půdě a sedimentech, můžeme je však nalézt v řadě dalších geologických prostředích. Mohou se vyskytovat v podobě nodulů a kongrecí, krust, žilek, dendritických útvarů, jemnozrnných agregátů a na povrchu jiných minerálů a hornin.

Oxyhydroxidy manganu jsou hlavním zdrojem Mn pro průmyslové využití. Přibližně 80–90 % světové produkce manganu je spotřebováno na výrobu oceli. Mezi další využití patří výroba speciálních hliníkových slitin, chemických látek obsahujících Mn, katalyzátorů, přísad do krmiv pro hospodářská zvířata, hnojiv, barviv, baterií anebo přípravků pro ošetření kontaminovaných vod.

Velkou zásobárnou oxyhydroxidů Mn je oceánské dno. Nachází se zde v podobě nodulí, mikrokonkrecí, povlaků a krust. Nejhojnější jsou v oxidačním prostředí s nízkým tempem sedimentace. Jejich nejvyšší koncentrace je v hloubkách na úrovni karbonátové kompenzační hladiny a pod ní (Post, 1999).

V půdě nacházíme tyto minerály v podobě krust na povrchu půdních částic, v žilkách a puklinách. Spolu s oxidy železa a jinými půdními složkami mohou tvořit konkrece. Vyskytují se i v krystalické podobě, nicméně většinou bývají popisovány jako amorfni látky hnědočervené barvy (McKenzie, 1989). Jejich chemické složení je  $MnO_x$ , přičemž  $x$  se pohybuje od 1 do 2 (Ching a kol., 1997).

Nejčastějšími oxyhydroxidy Mn, které se nachází v půdě, jsou birnessit, vernadit, lithioforit a hollandit. Méně často se vyskytují todorokit a romanéchit, vzácně pyroluzit a další oxidy – např. hausmannit a manganit (McKenzie, 1989). Tabulka č. 1 představuje přehled nejhojnějších oxyhydroxidů Mn.

Základní stavební jednotkou atomové struktury většiny oxidů Mn je oktaedr  $MnO_6$ . Tyto oktaedry jsou uspořádány tak, že spolu sdílejí hrany a/nebo rohy, a mohou tak zaujímat různá strukturální uspořádání. Na základě těchto struktur můžeme tyto minerály dělit do tří skupin. Do první skupiny patří minerály s tzv. tunelovou strukturou, druhou skupinu tvoří minerály se strukturou vrstevnatou a do třetí skupiny řadíme tzv. nižší oxidy (Post, 1999; McKenzie, 1989).

### **3.1 Rozdělení oxidů manganu na základě jejich struktury**

#### **3.1.1 Oxidy s tunelovou strukturou**

V případě oxidů manganu s tunelovou strukturou spolu oktaedry  $MnO_6$  sdílejí hrany a tvoří jednoduché, dvojité nebo trojitě řetězce. Tyto řetězce jsou spolu propojeny v rozích, a vytvářejí tak síť s tunely čtvercového nebo trojúhelníkového průřezu. U minerálů s větším průřezem tunelů dochází k zachytávání molekul vody a kationtů v těchto tunelech, a minerály tak vykazují dobré sorpční vlastnosti.

Mezi oxidy s tunelovou strukturou patří coronadit, hollandit, kryptomelan, nsutit, pyroluzit, ramsdellit, romanéchit a todorokit (McKenzie, 1989; Post, 1999).

Pyroluzit je nejstabilnější a nejhojnější forma  $MnO_2$  vyskytující se v půdách. Minerál krystalizuje v tetragonální soustavě a typicky tvoří jehličkovité útvary. Vzniká zvětráváním silikátových hornin a běžně se objevuje jako hlavní komponenta sedimentárních rud manganu. Jeho strukturu tvoří jednoduché řetězce oktaedrů  $MnO_6$  propojené rohy tak, že mezi sousedními řetězci vznikají tunely čtvercového průřezu o délce strany odpovídající jedné hraně oktaedru (obr. 2a). Vzniklé tunely jsou však na rozdíl od ostatních minerálů této skupiny příliš malé na to, aby se v nich mohly vyskytovat cizí ionty (Anthony a kol., 1997; Bohn a kol., 1985; Frenzel, 1980; McKenzie, 1989; Post, 1999).

Tab. 1: Přehled minerálů na bázi oxyhydroxidů manganu (McKenzie, 1989; Post, 1999).

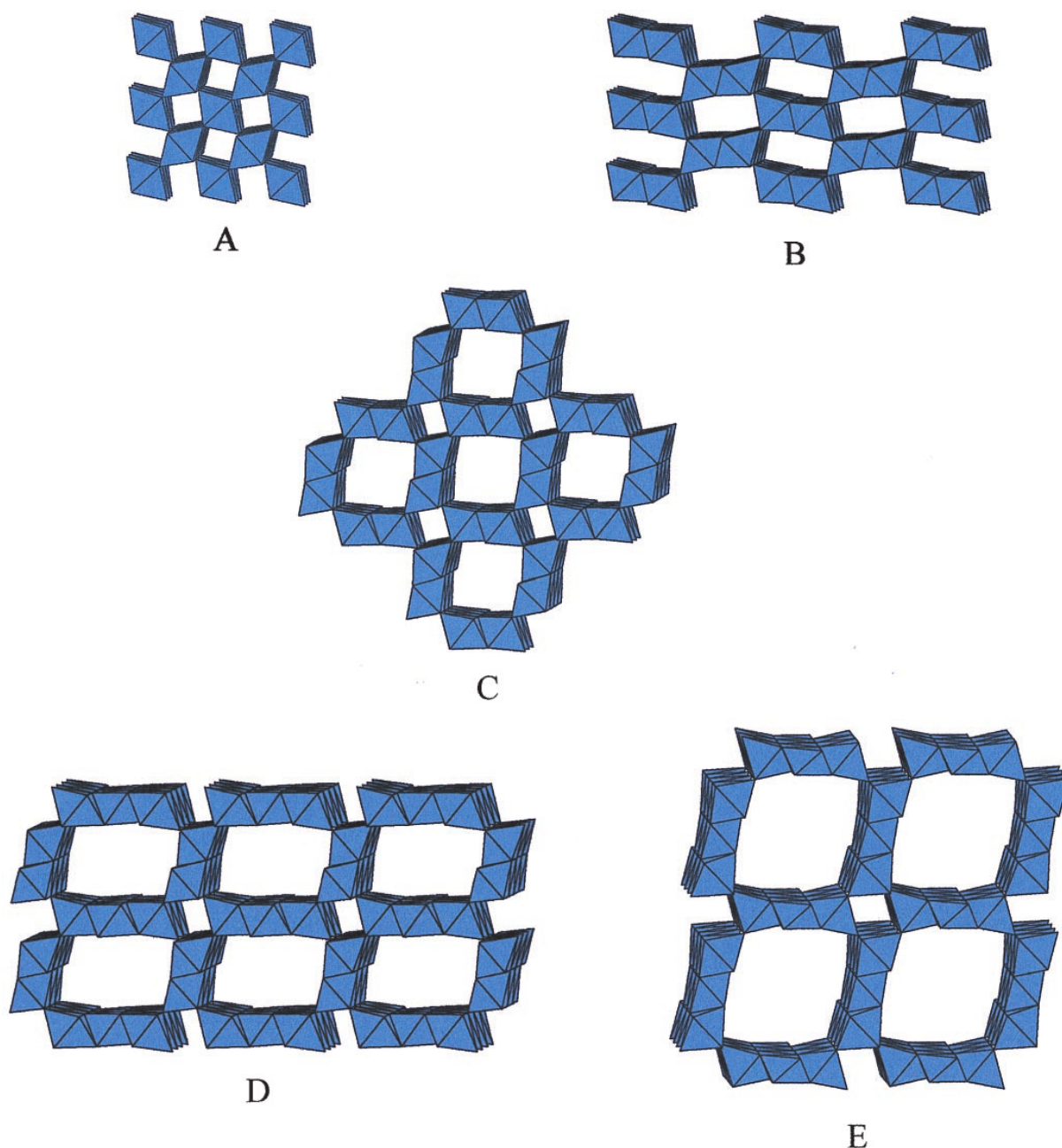
název minerálu	krystalová soustava	vzorec
pyroluzit	tetragonální	$\text{MnO}_2$
ramsdellit	ortorombická	$\text{MnO}_2$
nsutit	hexagonální	$\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$
hollandit	tetragonální	$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
kryptomelan	tetragonální	$\text{K}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
manjiroit	tetragonální	$\text{Na}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
coronadit	tetragonální	$\text{Pb}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
romanéchit	monoklinická	$\text{Ba}_{0,66}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10} \cdot 1,34\text{H}_2\text{O}$
todorokit	ortorombická monoklinická	$(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
chalkofanit	triklinická	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
birnessit	hexagonální	$(\text{Na},\text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
vernadit	hexagonální	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
ranciéit	hexagonální	$(\text{Ca},\text{Mn})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
groutit	ortorombická	$\text{MnOOH}$
feitknechtit	hexagonální	$\text{MnOOH}$
buserit	ortorombická	$\text{NaMn}_4\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
lithioforit	monoklinická	$(\text{Al},\text{Li})\text{MnO}(\text{OH})$
manganit	monoklinická	$\text{MnOOH}$
hausmannit	tetragonální	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
bixbyit	kubická	$\text{Mn}_2\text{O}_3$
pyrochroit	trigonální	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
manganozit	kubická	$\text{MnO}$

Další, avšak relativně vzácnou, modifikací  $\text{MnO}_2$  je ramsdellit. Struktura ramsdellitu je tvořena dvojitými řetězci propojenými v rozích tak, že dávají vzniknout tunelům s obdélníkovým průřezem (obr. 2b). Tunely jsou obvykle prázdné, ale může se zde vyskytovat menší množství vody, sodíku a vápníku. Ramsdellit se často objevuje spolu s pyroluzitem jako sekundární minerál v ložiskách manganu (Anthony a kol., 1997; Post, 1999).

Nsutit je dalším minerálem s chemickým vzorcem  $\text{MnO}_2$ . Chemické analýzy ukazují na přítomnost iontů Na, Ca, Mg, K, Zn, Ni, Fe, Al a Si a přibližně 2 až 4 hm. % vody v tunelech. Jedná se o sekundární minerál, který běžně vzniká oxidací minerálů na bázi uhličitánů a krystalizuje v hexagonální soustavě (Anthony a kol., 1997; McKenzie, 1989; Post, 1999).

Do minerálů skupiny hollanditu patří hollandit, kryptomelan, coronadit a manjiroit. Jejich složení můžeme zapsat vzorcem  $\text{R}_{0,8-1,5}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , kde R = Ba, Pb, K nebo Na. Strukturu tvoří oktaedry

pospojované do dvojitých řetězců, mezi kterými vznikají tunely čtvercového průřezu. Na rozdíl od pyroluzitu má průřez délku strany rovnou délce dvou stran oktaedru (obr. 2c). Oktaedry mohou obsahovat OH skupinu, kationtové vakance a také v nich může docházet k substitucím  $Mn^{4+}$  za  $Mn^{3+}$  nebo  $Mn^{2+}$ . Na základě kationtu převládajícího v tunelu rozlišujeme jednotlivé minerály. V hollanditu převládá iont Ba, v kryptomelanu K, v koronaditu Pb a v manjiroitu Na. Krystaly minerálů této skupiny jsou typicky jehlicovitého tvaru (Frenzel, 1980; McKenzie, 1989; Post, 1999).



Obr. 2: Znárodnění krystalové struktury a) pyroluzitu, b) ramsdellitu, c) hollanditu, d) romanéchitu a e) todorokitu (Post, 1999).

Hollandit je minerál se složením  $Ba_{2-y}Mn_{8-z}(O_{16-x}OH_x)$ , kde y je 0,9 až 1,1, z je 0,1 až 0,5 a x je 0,4 až 0,6. Můžou zde probíhat substituce  $Mn^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  za  $Mn^{4+}$ , případně K nebo Pb za Ba. Hollandit má

šedou až černou barvu. Vyskytuje se jako primární minerál v kontaktních metamorfních rudách manganu nebo jako produkt zvětrávání. Kryptomelan a coronadit jsou minerály krystalizující v monoklinické soustavě. Kryptomelan má šedou barvu a barva coronaditu se pohybuje od tmavě šedé k černé. Coronadit můžeme nalézt jako primární minerál v hydrotermálních žilách, případně jako sekundární minerál vznikající v oxidačních zónách nad manganonosnými horninami. Manjiroid krystalizuje v tetragonální soustavě, jeho barva je tmavě hnědošedá a vyskytuje se v oxidační zóně metamorfovaných ložisek manganu (Anthony a kol., 1997; Post, 1999).

Dalším zástupcem skupiny oxidů manganu s tunelovou strukturou je romanéchit. Složení tohoto minerálu můžeme zapsat jako  $Ba_{0,66}Mn_5O_{10} \cdot 1,34H_2O$ . Strukturou tvoří dvojité a trojitě řetězce oktaedrů s tunely obdélníkového průřezu (obr. 2d). V těchto tunelech jsou v poměru 1:2 přítomny kationty barya a molekuly vody (Post, 1999). Romanéchit se může také vyskytovat jako hlavní složka pouštního laku (Anthony a kol., 1997).

Todorokit, v literatuře též nazýván 10Å-manganit, je minerál běžný v terestrickém i marinním prostředí, který krystalizuje v monoklinické soustavě. Jeho struktura je znázorněna na obr. 2e, trojitě řetězce oktaedrů vytváří tunely o šířce tří hran oktaedrů. Často bývá jedním z hlavních minerálů oceánských konkrecí a je také důležitou fází přítomnou v Mn povlacích a dendritických útvech (Anthony a kol., 1997; McKenzie, 1989; Post, 1999).

### 3.1.2 Oxidy s vrstevnatou strukturou

V případě oxidů s vrstevnatou strukturou jsou oktaedry  $MnO_6$  uspořádány tak, že vytvářejí vrstvy. V prostorech mezi vrstvami bývají přítomny molekuly vody a různé kationty (Post, 1999). Do této skupiny řadíme birnessit, vernadit, ranciéit, buserit a lithioforit.

V chemizmu půdy a podzemní vody hrají významnou roli minerály skupiny birnessitu. Tyto minerály mají chemický vzorec  $(Na,Ca,Mn)Mn_7O_{14} \cdot 2,8H_2O$ . V mezivrstevních prostorech jsou vázány ionty Na, Ca a dvojmocný Mn. Minerály této skupiny se vyskytují nejen v půdě, ale také jako pouštní lak nebo na oceánském dně v manganových nodulích. V přírodě zastoupený birnessit bývá jemnozrnný a špatně krystalický. Tyto minerály snadno vstupují do oxidačně-redukčních reakcí a účastní se procesů iontové výměny (McKenzie, 1989; Post, 1999).

Chalkofanit ( $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ ) je častým produktem zvětrávání v ložiskách manganu. Jeho struktura sestává z vrstev oktaedrů  $MnO_6$ , které jsou od sebe vzdáleny přibližně 0,7 nm. V mezivrsteví se nachází skupina OH a molekuly vody. V oktaedrech není vždy jedno z šesti míst obsazeno, nad a pod těmito vakancemi se nachází ionty  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  (McKenzie, 1989; Post, 1999).

Vernadit ( $MnO_2 \cdot nH_2O$ ) je minerál krystalizující v šesterečné soustavě. Může vznikat zvětráváním jiných oxidů manganu, karbonátů a silikátů nebo činností bakterií (Anthony a kol., 1997).

### 3.1.3 Nižší oxidy

Jako tzv. nižší oxidy manganu označujeme oxidy, ve kterých se Mn objevuje v nižších oxidačních stavech, jako trivalentní nebo divalentní. Z této skupiny se v půdách nejčastěji vyskytuje manganit a hausmannit.

Chemický vzorec manganitu je  $\text{MnO}(\text{OH})$ . Minerál krystalizuje v jednoklonné soustavě a obsahuje trivalentní mangan (Frenzel, 1980; [www.mineral.cz](http://www.mineral.cz)). Jeho barva se pohybuje od tmavě ocelově šedé po černou ([www.mineral.cz](http://www.mineral.cz)). Může tvořit sloupcovité krystaly, avšak častěji se vyskytuje v podobě zrnitých, vláknitých a celistvých agregátů a hlíz. Z hlediska těžby nerostných surovin jsou významná převážně jeho sedimentární ložiska, ale krystalizuje také z teplých roztoků ([www.velebil.net](http://www.velebil.net)). Jedná se o poměrně hojný minerál, nicméně zřídka bývá dobře krystalický (Anthony a kol., 1997).

Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) je minerál tmavě hnědé až železně černé barvy (Anthony a kol., 1997). Může krystalizovat v soustavě tetragonální nebo kubické (Frenzel, 1980, [www.mineral.cz](http://www.mineral.cz)). Mangan se v něm vyskytuje ve formě divalentní a trivalentní (McKenzie, 1989). Hausmannit často vzniká jako primární minerál v hydrotermálních žilách, nebo také metamorfózou hornin obsahujících mangan a železo (Anthony a kol., 1997).

Ve strukturách manganitu i hausmannitu může docházet k substitucím, např.  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  může nahrazovat  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  substituují za  $\text{Mn}^{3+}$  (Frenzel, 1980).

### 3.2 Funkce oxyhydroxidů manganu v půdě

Oxyhydroxidy manganu vyskytující se přirozeně v půdě zastávají důležitou úlohu v půdním ekosystému. Pro rostliny jsou zdrojem manganu jakožto prvku nezbytného pro fotosyntézu a hrají roli v přirozené atenuaci kontaminantů (Feng a kol., 2007; Post, 1999; [web2.mendelu.cz](http://web2.mendelu.cz)).

Řada jejich vlastností jim umožňuje být dobrými sorbenty toxických kovů. Mají strukturu, která snadno přijímá ionty, v půdě většinou tvoří relativně malé částice s velkým specifickým povrchem a navíc mají v půdním prostředí obvykle silně negativní povrchový náboj. Ten je závislý na pH, přičemž bod nulového náboje ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) se pohybuje v rozmezí od 1,5 u birnessitu do 4,6 u hollanditu (McKenzie, 1989).

Oxyhydroxidy manganu se účastní kationtových výměnných i oxidačně-redukčních reakcí. Ovlivňují tak chemismus půd a půdních roztoků. Díky svým příznivým sorpčním schopnostem mají vliv na dostupnost nutričních prvků, jako např. fosforu. Zachytávají toxické kovy i organické a jiné polutanty. Také ovlivňují formu, ve které se tyto kontaminanty v půdě vyskytují, a tím i jejich toxicitu (Feng a kol., 2007; Post, 1999).

Ionty mohou být oxyhydroxidy manganu sorbovány na povrch, do tunelů ve struktuře i do prostoru mezi vrstvami (McKenzie, 1989).

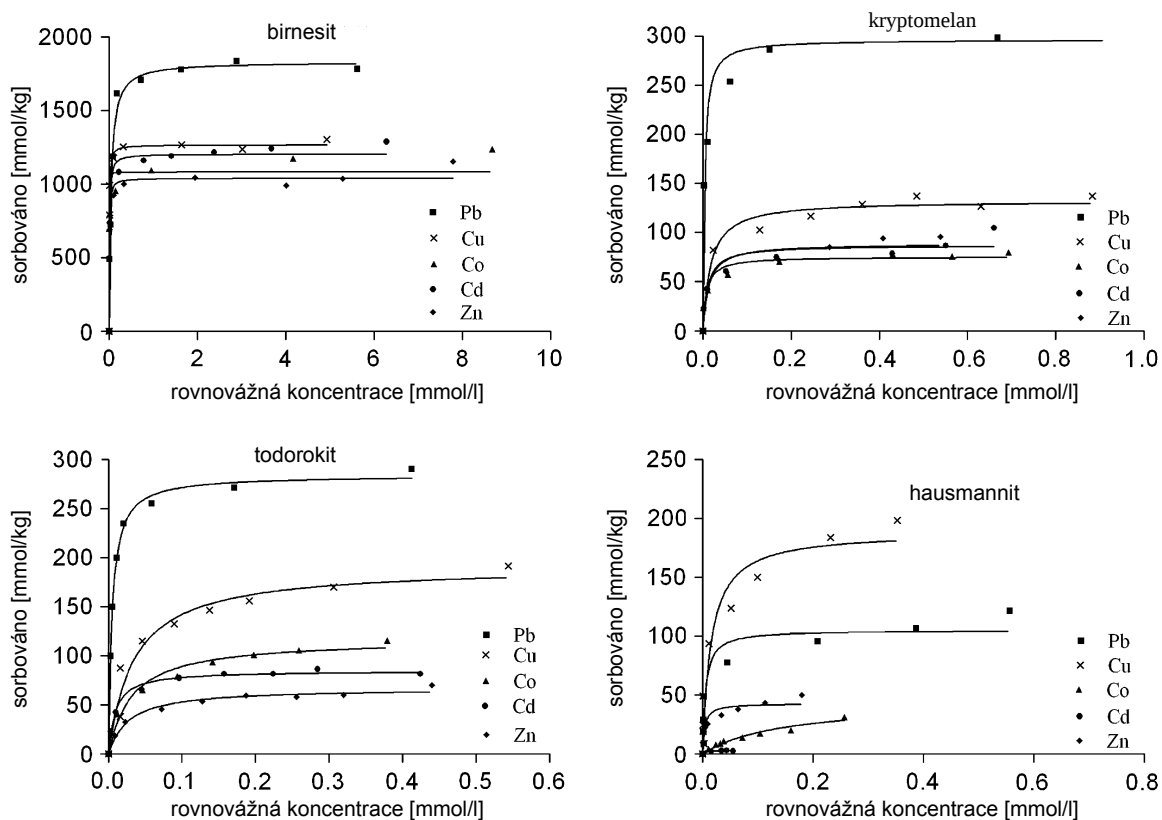
## 4. INTERAKCE OXIDŮ MANGANU S TOXICKÝMI KOVY A POLOKOVY

Následující text shrnuje výsledky studií zaměřených na schopnosti oxidů manganu sorbovat a oxidovat kovy a polokovy vyskytující se jako kontaminanty v půdě. Testy byly zpravidla prováděny na syntetickém birnessitu, todorokitu a kryptomelanu.

Pro oxidy manganu jsou z hlediska využití při dekontaminaci půd klíčové jejich sorpční schopnosti. Při porovnání syntetizovaných oxidů (birnessitu, todorokitu, kryptomelanu a hausmannitu) z hlediska jejich schopnosti sorbovat toxické kovy, byla nejvyšší sorpční kapacita pozorována u birnessitu,



k nejnižší sorpci docházelo u hausmannitu. Na obrázku 3 jsou znázorněny sorpční izotermy pro sorpci toxických kovů na syntetické oxidy Mn. Kovy se na jednotlivé materiály sorbovaly v následujícím pořadí: Pb > Cu > Zn > Co > Cd u birnessitu, Pb > Cu > Cd ≈ Zn > Co u kryptomelanu, na todorokit v pořadí Pb > Cu > Co > Cd > Zn a na hausmannit Cu > Pb > Co ≈ Zn > Cd (Feng a kol., 2007). Ve většině případů zachytávají oxidy mnohem větší množství  $Pb^{2+}$  než ostatních kovů. Wang a kol. (2012a) jev zdůvodňují tím, že zatímco ostatní ionty vstupují převážně do mezivrstevních prostorů, Pb se váže jak do mezivrstev, tak na povrch sorbentů.



Obr. 3: Izotermy pro sorpci kovů na syntetizované oxidy Mn při teplotě 25 °C a pH 4,5 (Feng a kol., 2007).

#### 4.1 Sorpce olova

Studie zabývající se interakcí olova s oxidy manganu zaznamenaly příznivé sorpční schopnosti a zároveň závislost sorpce Pb na řadě faktorů.

Množství sorbovaného Pb je ovlivněno vlastnostmi oxidu i podmínkami, za kterých sorpce probíhá. Obecně platí, že s rostoucím specifickým povrchem oxidů Mn roste schopnost sorbovat ionty Pb. Nicméně roli hraje také krystalová struktura a průměrný oxidační stav Mn v oxidu. O'Reilly a Hochella (2003) popsali efektivnější sorpci olova na oxidy s vrstevnatou strukturou, v porovnání s oxidy se strukturou tunelovou. K tomu dochází díky výše zmíněnému jevu, sorpci olova jak na povrch oxidů, tak do prostorů mezi vrstvami. Toto pozorování je v souladu se studií autorů Kang a kol. (2011), kteří zkoumali průběh sorpce  $Pb^{2+}$  na syntetické oxidy manganu s inkorporovanými ionty – birnessit s inkorporovaným  $K^+$ , oxid s tunelovou strukturou s iontem  $Mg^{2+}$  a birnessit s  $H^+$ . Výsledky ukazují, že Pb se sorbuje na povrch oxidů, ale také nahrazuje inkorporované ionty mechanismem

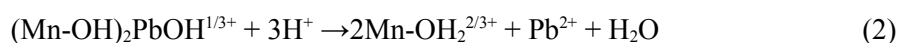
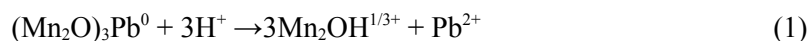
iontové výměny. Autoři zároveň pozorovali, že navzdory svému menšímu specifickému povrchu a nižší hustotě pórů, sorboval K-birnessit více olova než oxid tunelové struktury s inkorporovaným iontem  $Mg^{2+}$ . Tento rozdíl je vysvětlován právě strukturou příznivou pro sorpci olova (Kang a kol., 2011).

Zhao a kol. (2009) zdokumentovali závislost množství sorbovaného  $Pb^{2+}$  na průměrném oxidačním stavu Mn (AOS) v syntetickém birnessitu. S rostoucím oxidačním stavem Mn narůstá množství sorbovaného olova, zvýšení AOS z 3,49 na 3,89 odpovídá nárůst nasorbovaného množství  $Pb^{2+}$  z 500 na 1 814 mmol/kg. Pozornost byla věnována i iontům uvolňovaným do roztoku. Při sorpci  $Pb^{2+}$  se uvolňují  $K^+$ ,  $H^+$  a  $Mn^{2+}$  nasorbované předtím na vakantní pozice. S rostoucím AOS manganu se z birnessitu uvolňuje méně  $Mn^{2+}$  a při vysokém AOS k jeho uvolňování téměř nedochází. Při remediaci půd pomocí birnessitu s vysokým AOS by tedy nemělo docházet k dodatečné kontaminaci ionty Mn.

Průběh sorpce je také ovlivňován prostředím, v kterém sorpce probíhá. Závislost na pH je způsobena kompeticí mezi  $Pb^{2+}$  a  $H^+$  (Villalobos a kol., 2005). Fan a kol. (2005) popisují pokles sorpce olova na hydratované amorfní oxidy manganu s rostoucí iontovou silou roztoku (test byl realizován v rozmezí iontové síly od  $10^{-3}$  do  $10^{-1}$  dané koncentrací elektrolytu  $NaNO_3$ ).

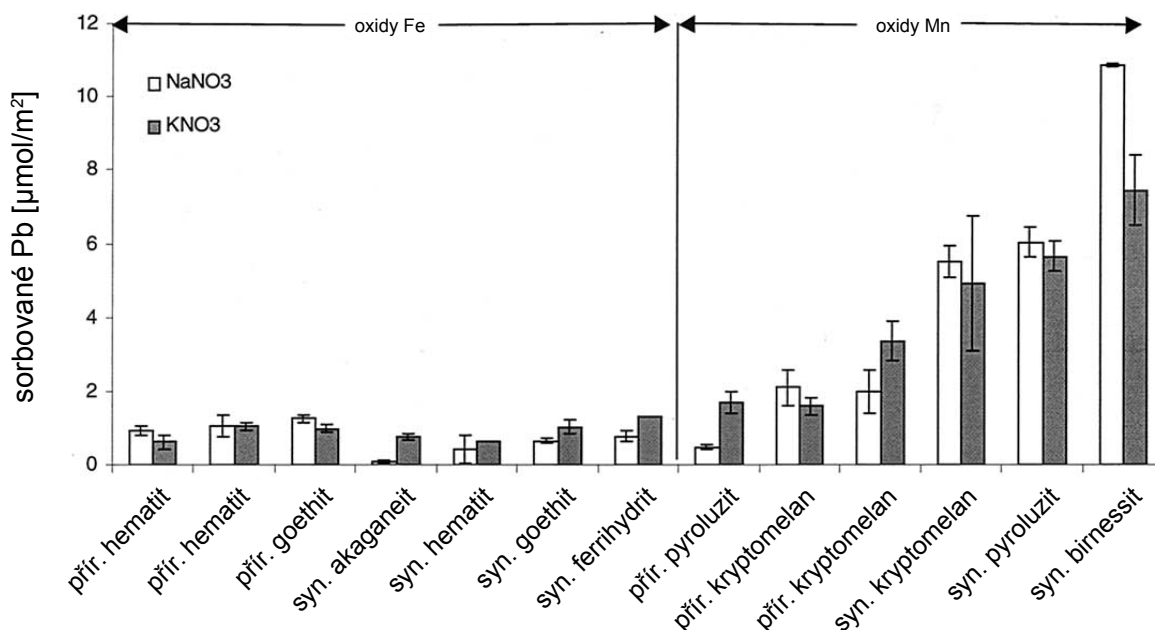
Chemická stabilizace kontaminované půdy oxidy Mn může být podpořena současným působením látek obsahujících fosfor. Většího snížení biodostupnosti Pb v znečištěné půdě bylo dosaženo aplikací kryptomelanu spolu se sloučeninami P. Kombinace superfosfátu a oxidů manganů navíc snižuje i obsah biodostupného Mn (Hettiarachchi a kol., 2000).

Reakce probíhající na povrchu oxidů a v mezivrstevním prostoru popisují Villalobos a kol. (2005) rovnicemi (1) a (2):



Schopnost oxidu Mn imobilizovat Pb přímo v kontaminovaných půdách a důlních odpadech testovali Hettiarachchi a kol. (2000). Jako sorbent použili syntetický kryptomelan se specifickým povrchem  $90,3 \text{ m}^2/\text{g}$  a měřili pokles biodostupného Pb. Pro efektivní remediaci stačilo do většiny kontaminovaných materiálů přidat 2 500 mg kryptomelanu na 1 kg půdy nebo důlního odpadu, nejvyšší hmotnost kryptomelanu nutná pro účinnou remediaci byla 5 000 mg/kg (Hettiarachchi a kol., 2000).

Schopnost oxidů manganu a oxidů železa sorbovat Pb porovnává studie O'Reillyho a Hochelly (2003). Autoři pro toto porovnání vybrali birnessit, kryptomelan a pyroluzit a jako zástupce oxidů železa akaganeit ( $FeO_{0,8}OH_{1,2}Cl_{0,2}$ ), ferrihydrit ( $Fe_5OH_8 \cdot 4H_2O$ ), hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ ) a goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Jak je možné vyčíst z grafu na obrázku 4, až několikanásobně větší množství Pb bylo sorbováno na oxidy manganu, přičemž nejefektivnějším sorbentem prezentovaném v dané studii se jeví birnessit.



Obr. 4: Porovnání účinnosti sorbentů pro sorpci Pb. Celková průměrná sorpce v  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (normalizováno na BET povrch pevné látky) po průchodu 119,8 ml roztoku reaktorem. Chybové úsečky značí směrodatnou odchylku. Bílé a šedé sloupce odlišují elektrolyt, ve kterém byly studie prováděné (O'Reilly a Hochella, 2003).

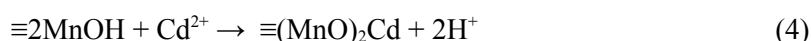
## 4.2 Sorpce mědi

Maximální sorpční kapacita testovaná na syntetické obdobě birnessitu ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) při pH 6 odpovídá 0,72 mol Cu/mol Mn. Při sorpci na tento oxid dochází k uvolňování  $\text{Mn}^{2+}$  do roztoku (Peňa a kol., 2015).

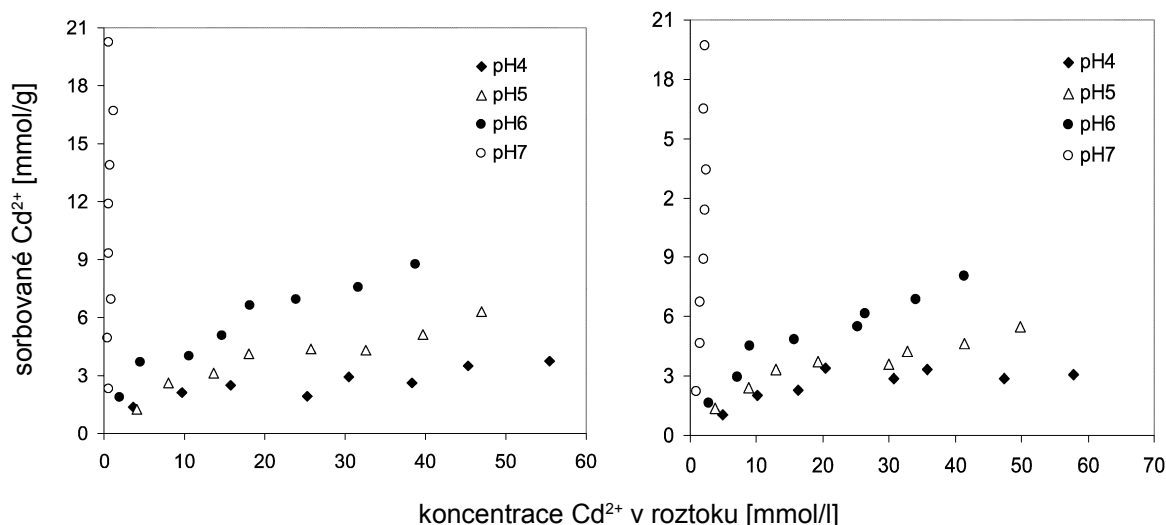
Selektivitu sorpce Cu, Ni a Cd na oxidy s tunelovou strukturou zjišťovali autoři Pakarinen a kol. (2010). Na sorpční místa se přednostně váže Cu, naopak byla zjištěna mnohem slabší afinita pro Ni a Cd. Maximální sorpční kapacita pro dva různé oxidy odpovídala 0,9, respektive 1,3 mmol/g. Sorpční kapacita a kinetika sorpce navíc nebyly ovlivněny přítomností  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  v roztoku, zvýšený obsah těchto iontů v kontaminovaném prostředí by tedy neměl ovlivnit schopnost sorbentu vázat toxické kovy (Pakarinen a kol., 2010).

## 4.3 Sorpce kadmia

Zaman a kol. (2009a) zjišťovali sorpční schopnosti  $\beta\text{-MnO}_2$  o specifickém povrchu 83,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Sorpci  $\text{Cd}^{2+}$  popsali pomocí následujících rovnic:

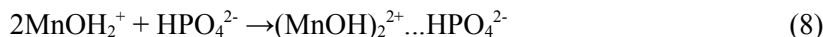
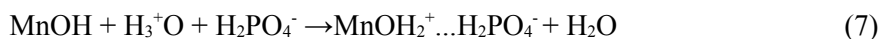
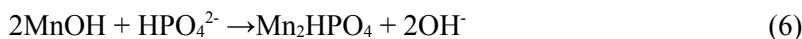
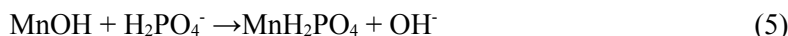


Sorpce  $\text{Cd}^{2+}$  na oxidy Mn je významně ovlivněna pH. V rozmezí hodnot pH 3 až 7 narůstá schopnost  $\beta\text{-MnO}_2$  sorbovat  $\text{Cd}^{2+}$  (obr. 5), při vyšších hodnotách pH pak zůstává konstantní.

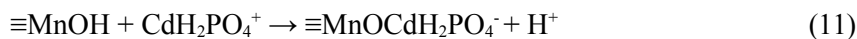


Obr. 5: Sorpční izotermy, vliv pH na sorpci  $\text{Cd}^{2+}$  na  $\beta\text{-MnO}_2$  v přítomnosti fosfátů, a) při  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ , b) sorpce při  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$  (Zaman a kol., 2009a).

Sorpce  $\text{Cd}^{2+}$  může zrychlit přítomnost fosfátů, které tvoří s  $\text{MnO}_2$  komplexy s vnitřní (rovnice 5, 6) a vnější sférou (7, 8).

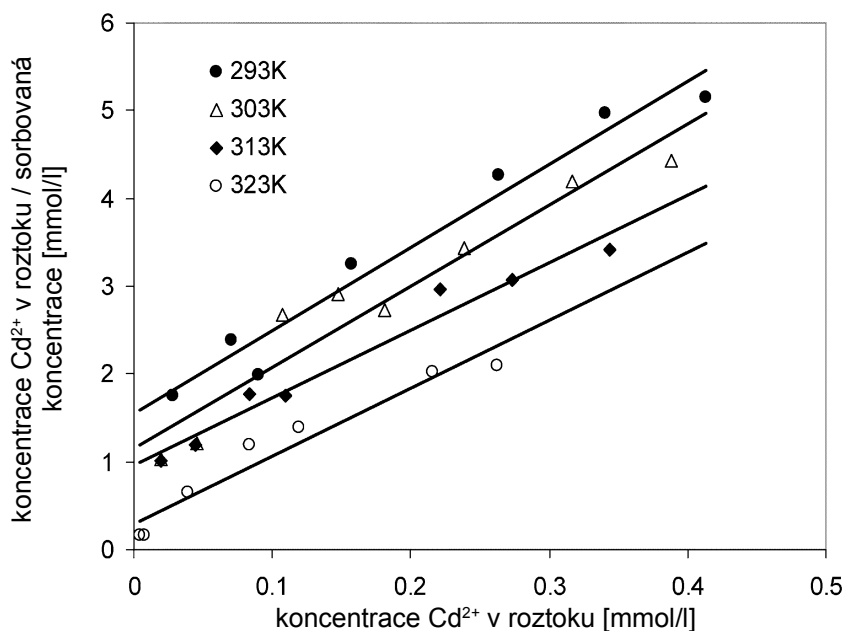


Kadmium se za přítomnosti fosfátů sorbuje na oxidy Mn v podobě komplexů vázících se přes kov nebo přes ligand. Způsob sorpce je ovlivněn hodnotami pH, za nižších hodnot dochází k vazbě přes fosfátový anion (rovnice 9, 10 a 11), za vyšších hodnot přes kov (12) (Zaman a kol., 2009a).



Procesy sorpce Cd na nanoporézní oxidy Mn za přítomnosti iontů  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  se zabývali Parakinen a kol. (2010). Stejně jako v případě Cu nebyl zjištěn výrazný vliv přítomnosti  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  iontů na množství sorbovaného Cd. Při remediaci vod s vysokým obsahem Ca a Mg by tedy odstranění Cd nemělo být komplikováno kompeticí těchto kationtů (Parakinen a kol., 2010).

Sorpce je také ovlivněna teplotou. Při hodnotách pH od 3 do 6 narůstá se zvyšující se teplotou sorbované množství  $\text{Cd}^{2+}$  na  $\text{MnO}_2$  (obr. 6). Tento trend ale nebyl pozorován při  $\text{pH} \geq 7$  (Zaman a kol., 2009a).



Obr. 6: Linearizovaná Langmuirova izoterma sorpce Cd<sup>2+</sup> na  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> v přítomnosti sloučenin fosforu při pH 6 (Zaman a kol., 2009a).

#### 4.4 Sorpce a oxidace chromu

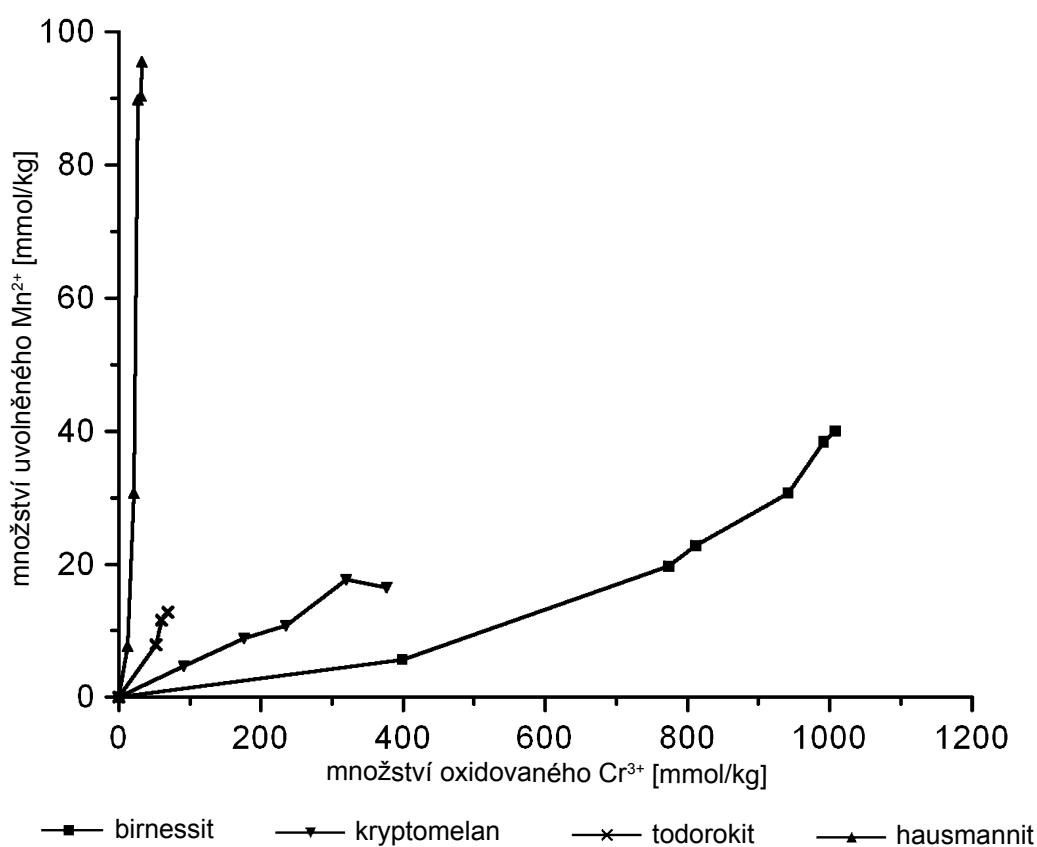
Sorpce chromu na oxidy manganu byla potvrzena např. studií Landrota a kol. (2012). Chrom se může na povrch oxidů vázat ve své trojmocné formě (jako komplex s vnitřní sférou) i šestimocné (komplex s vnější sférou). Větší afinitu k sorpci na birnessit prokazuje jeho trojmocná forma (Landrot a kol., 2012).

Nepříznivým faktorem je schopnost oxidů manganu oxidovat Cr(III) na Cr(VI), více mobilní a více toxickou formu. Dai a kol. (2009) studovali oxidaci Cr(III) na povrchu birnessitu ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>). Při reakci probíhající přibližně 300 minut bylo v suspenzích o koncentracích Cr(III) 500, 1 000, 2 000 a 3 000  $\mu$ M oxidováno 42 %, 55 %, 71 % a 83 % počáteční koncentrace Cr (Dai a kol., 2009). Schopnost oxidovat Cr(III) je ovlivněna složením oxidu, jeho krystalinitou a specifickým povrchem. V porovnání čtyř syntetických oxidů Mn vykazuje nejvyšší oxidační schopnost birnessit (1 330 mmol Cr(III)/kg), poté kryptomelan (422,6 mmol/kg), následuje todorokit (59,7 mmol/kg) a poté hausmannit. Nejnižší schopnost oxidovat Cr(III) projevuje hausmannit pravděpodobně díky svému malému specifickému povrchu (Feng a kol., 2007).

Průběh oxidace závisí také na pH podmínkách prostředí, které ovlivňují povrchový náboj sorbentu. V extrémně kyselých podmínkách má povrch oxidu kladný povrchový náboj, který odpuzuje Cr(III), který se v těchto podmínkách v roztoku vyskytuje převážně ve formě kladně nabitých částic, a tím brání jeho oxidaci. Při záporném povrchovém náboji se Cr(III) snadno váže na povrch a je následně oxidován (Feng a kol., 2007). Na druhou stranu dochází za vyšších hodnot pH ke komplexaci a srážení Cr(III) ve formě Cr(OH)<sub>3</sub>. Dai a kol. (2009) porovnávali oxidaci chromu v roztocích s hodnotami pH

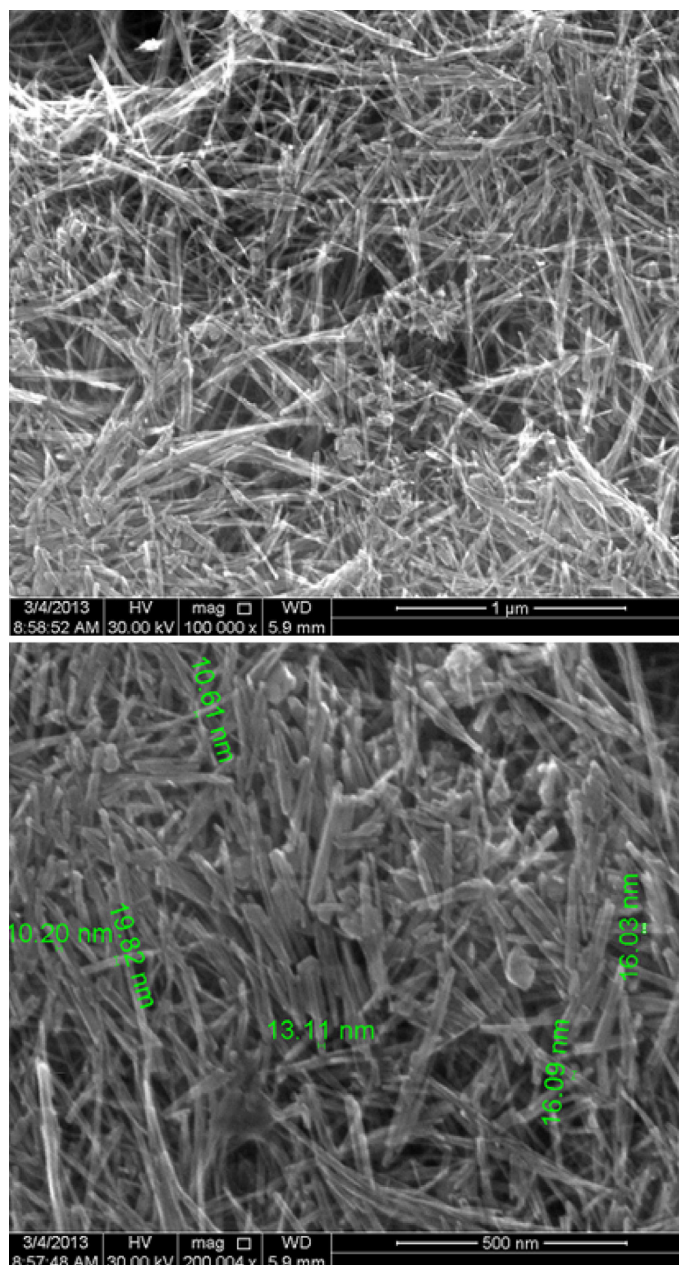
4, 5 a 6. V kyselějších podmínkách v roztoku převládá volný iont  $\text{Cr}^{3+}$  a komplex  $\text{CrOH}^{2+}$ , za vyšších pH se  $\text{Cr}^{3+}$  v roztoku nachází jako  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ , což jsou formy, které hůře podléhají oxidaci. Právě kvůli tomuto jevu byla pozorována vyšší koncentrace oxidované formy za nižších hodnot pH.

V průběhu oxidace je zároveň do roztoku uvolňován  $\text{Mn}^{2+}$ . Uvolněné ionty  $\text{Mn}^{2+}$  se mohou readsorbovat na záporně nabitý povrch minerálů. K tomu dochází při pH vyšších než bod nulového náboje (ZPC), tj. pH 1,75 u birnessitu, 2,10 u kryptomelanu a 3,50 u todorokitu, zatímco při  $\text{pH} < \text{ZPC}$  zůstává  $\text{Mn}^{2+}$  v roztoku. Vazba iontů manganu na sorpční místa oxidu brání další oxidaci Cr(III) (Dai a kol., 2009). Více  $\text{Mn}^{2+}$  uvolňují do roztoku tzv. „nižší“ oxidy manganu. Korelace mezi množstvím oxidovaného chromu a desorbovaného manganu je zachycena v grafu na obrázku 7 (Feng a kol., 2007).



Obr. 7: Vztah mezi množstvím uvolněného  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  oxidovaným syntetickými oxidy manganu (Feng a kol., 2007).

Novým tématem v sorpčních studiích je aplikace nanovláken odpovídajících svým složením  $\alpha\text{-MnO}_2$  (obr. 8). Jejich schopnost odstraňovat Cr(VI) z kontaminovaných vod popsal Qusti (2014). U tohoto materiálu pozoroval nárůst efektivity sorpce Cr(VI) spolu s klesajícím pH a klesající teplotou. Nejvyšší hodnota maximální sorpční kapacity pro Cr(VI) 15,2 mg/g byla zjištěna při pH 2 a teplotě 10 °C (Qusti, 2014).



Obr. 8: Fotografie nanovláken oxidu manganu pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem (Qusti, 2014).

#### 4.5 Sorpce a oxidace arsenu

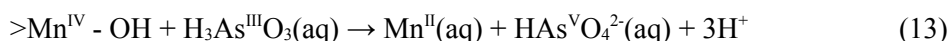
Arsen se v půdách vyskytuje ve dvou oxidačních stavech, jako trojmocný ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) a pětímocný ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Na povrchu oxidů manganu může probíhat sorpce arsenu a jeho oxidace, kdy  $\text{As}^{3+}$  je oxidován na  $\text{As}^{5+}$ , méně toxickou a méně mobilní formu (Jones a kol., 2012; Lafferty a kol., 2010a).

Lafferty a kol. (2010a) studovali průběh sorpce As na syntetickou formu birnessitu. Sorpce probíhá ve dvou fázích, kdy po rychlém nástupu reakce, trvající zhruba dvě hodiny, následuje její zpomalení. Během sorpce je do roztoku uvolňován dvojmocný mangan. Zpomalení záchytu As autoři zdůvodňují sorpcí  $\text{Mn}^{2+}$ , která v počáteční fázi nebrání As sorbujícímu se na povrch, protože vstupuje do vakancí

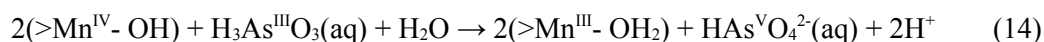
ve struktuře birnessitu. Později se však  $Mn^{2+}$  váže i na reaktivní místa na povrchu oxidu, čímž sorpci As zpomaluje (Lafferty a kol., 2010a).

Zhang a kol. (2012) zdokumentovali nárůst sorpce  $As^{3+}$  se zvyšující se hodnotou pH, s maximem okolo pH 8,8 (Zhang a kol., 2012). Desorpce arsenu z povrchu oxidu manganu při snížení pH z 7,2 na 5,8 byla pozorována na syntetickém  $\delta-MnO_2$  se specifickým povrchem 273,5  $m^2/g$ . Desorpce byla rychlejší při působení bakterií *Agrobacterium tumefaciens* a *Pseudomonas fluorescens*. Autoři předpokládají, že k uvolňování arsenu do roztoku by mohlo docházet kvůli pasivaci povrchu dvojmocnými a trojmocnými ionty manganu a také polymerickou látkou s fosfátovými funkčními skupinami, kterou bakterie produkují. Vazbou polymerické látky produkované bakteriemi na sorpční místa oxidu je zároveň zpomalována sorpce arsenu (Jones a kol., 2012).

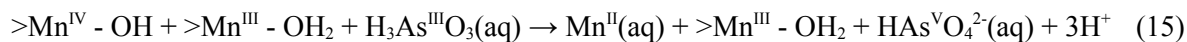
Z hlediska remediace kontaminovaných půd je také významná schopnost oxidů Mn měnit oxidační stav arsenu. Oxidace  $As^{3+}$  je komplexní reakce, pravděpodobně probíhající několika cestami současně. Lafferty a kol. (2012a, b) navrhuji čtyři různé rovnice popisující průběh oxidace. Rovnice č. 13 popisuje oxidaci na reaktivním místě s Mn(IV), kde  $As^{3+}$  se oxiduje na  $As^{5+}$  za současného uvolnění iontu  $Mn^{2+}$ .



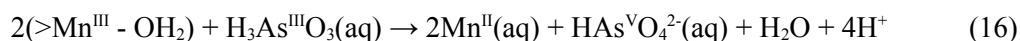
Oxidace arsenu může také probíhat jako reakce As(III) se dvěma reaktivními místy Mn(IV) (rovnice č. 14).



Další možnou cestou je oxidace As(III) na reaktivních místech Mn(III) a Mn(IV) (rovnice č. 15).



Následující rovnice (16) pak popisuje reakci As(III) s dvěma reaktivními místy Mn(III) za vzniku dvou iontů Mn(II) a hydrogenarseničnanu.



Průběh oxidace As(III) při reakci 100  $\mu M$  roztoku As(III) s  $\delta-MnO_2$  v průtokovém reaktoru popisují Lafferty a kol. (2010a, b). Roztok procházel za stálého míchání nádobou s oxidem manganu (1 g/l). Průtok 1 ml/min byl udržován peristaltickou pumpou a v roztoku opouštějící reaktor byly měřeny koncentrace As(III) a As(V). Oxidace probíhala během prvních hodin rychle a všechny procházející As(III) byl oxidován na As(V). Po této době se reakce zpomalila a v roztoku, který prošel reaktorem, se začal objevovat trojmocný arsen (Lafferty a kol., 2010a; Lafferty a kol., 2010b).

Vlivem přítomnosti bakterií na oxidaci As se zabývá studie Jonesové a kol. (2012). Oxidace je urychlována přítomností bakterií, které se na oxidaci podílí. Ionty  $Mn^{2+}$  a  $As^{5+}$  se zpětně váží na reakční místa oxidu, a tak po 80 minutách nastává zpomalení zpočátku rychlé reakce (Jones a kol., 2012). Oxidace  $As^{3+}$  na oxidy manganu je možné usnadnit přítomností goethitu. Vznikající  $As^{5+}$  se sorbuje na volná místa na povrchu oxidu železa, a tak nezpůsobuje pasivaci reakčních míst (Parikh a kol., 2010). K stejnému závěru dospěli i autoři Ying a kol. (2012), kteří testovali spolupůsobení birnessitu a goethitu (Ying a kol., 2012). Při zvažování uplatnění oxidů manganu při oxidaci  $As^{3+}$  na méně toxickou formu je nutné vzít v úvahu podmínky, v jakých má remediace probíhat. Oxidaci může významně zpomalit např. přítomnost bakterií nebo sloučenin fosforu (Parikh, 2010).



Dalšími materiály, u kterých se uvažuje použití pro sorpci a oxidaci As, jsou binární oxidy Fe-Mn. Sorbent na bázi binárních oxidů připravený Zhangem a kol. (2007) vykazuje vysoký specifický povrch (265 m<sup>2</sup>/g). Mangan v něm převažuje ve formě Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup>. Bylo zjištěno, že sorbent efektivně odstraňuje As z kontaminovaných vod při pH 6,5 až 8,5 a maximální sorpční kapacita odpovídala 1,77 mmol As<sup>5+</sup>/g a 0,93 mmol As<sup>3+</sup>/g (Zhang a kol. 2007).

Efektivitou sorpce za různých pH se také zabývá studie autorů An a Zhao (2012). Nanočástice amorfních binárních oxidů Mn-Fe sorbují arsen v jeho trojmocné i pětímocné podobě. Sorpce As<sup>3+</sup> je v porovnání s As<sup>5+</sup> více závislá na pH. Nejefektivněji probíhá v rozmezí hodnot pH od 5 do 9. Při pH vyšším než 5 probíhá snadněji sorpce As<sup>5+</sup>, při pH nižším než 4 se naopak sorbuje více As<sup>3+</sup> (An a Zhao, 2012). Na průběh sorpce také působí přítomnost dalších látek v roztoku. Ionty Ca<sup>2+</sup> podporují sorpci As<sup>5+</sup> i As<sup>3+</sup> na povrch binárních oxidů Fe-Mn, zvláště při vyšších hodnotách pH. Tento jev může být vysvětlen sorpcí iontů Ca<sup>2+</sup> na povrch oxidů, díky čemuž se zvýší jeho náboj, který umožňuje snadnější vazbu aniontů. Dalším možným vysvětlením je precipitace pevných sloučenin typu CaHAsO<sub>4</sub> nebo Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>). Naopak přítomnost huminových kyselin v roztoku nepatrně snižuje sorpční schopnosti studovaných oxidů.

Nezanedbatelnou roli hraje poměr Mn/Fe v binárních oxidech. Autoři Zhang a kol. (2007) pozorovali nejvyšší maximální sorpční kapacitu při poměru 1/6 pro As<sup>5+</sup> a 1/3 pro As<sup>3+</sup> (60 mg/g a 114 mg/g). Sorpční izoterma pak nejlépe odpovídala Freudlichovu modelu.

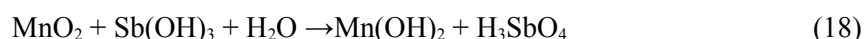
#### 4.6 Sorpce a oxidace antimonu

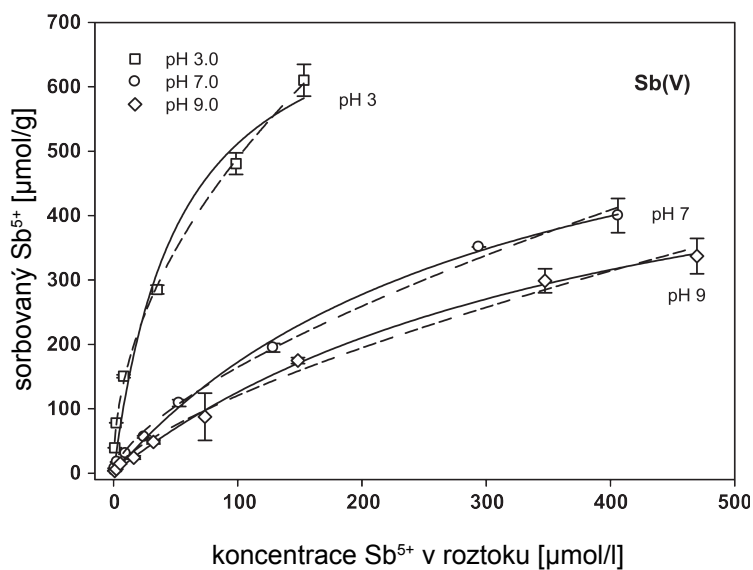
Oxyhydroxidy manganu vykazují také schopnost sorbovat a měnit oxidační stav Sb. Xu a kol. (2011) naměřili maximální sorpční kapacitu pro Sb u MnO<sub>2</sub> (specifický povrch 117 m<sup>2</sup>/g) odpovídající 810 μmol/g. Interakcí Sb a syntetického manganitu (γ-MnOOH) se zabývá práce Wang a kol. (2012b). Autoři popisují průběh reakce rovnicí č. 17, kde Sb<sub>(aq)</sub> představuje koncentraci Sb(V) v roztoku, Mn-OH<sub>(s)</sub> dostupná sorpční místa sorbentu a Mn-Sb<sub>(s)</sub> koncentraci antimonu v pevné fázi.



V této studii byl také zdokumentován vliv teploty a hodnot pH na průběh sorpce. Méně antimonu se na syntetický manganit váže za vyšších teplot, jeho sorpční kapacita klesá s rostoucím pH (při pH 3 byla naměřena hodnota 784 μmol/g, při pH 9 pak 635 μmol/g). Sorpční izotermy za různých hodnot pH jsou uvedeny na obr. 9. Porovnání sorpční kapacity manganitu s dalšími sorbenty ukazuje tabulka 2. Autoři také pozorovali kompetici aniontů (křemičitanu, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) s antimonem na sorpčních místech, nicméně vliv těchto specií nebyl zaznamenán (Wang a kol., 2012b).

Kromě sorpce antimonu dochází na oxidech manganu také k oxidaci Sb<sup>3+</sup> na méně toxickou formu Sb<sup>5+</sup>. Možný průběh reakce Sb<sup>3+</sup> s oxidy Mn může probíhat ve čtyřech krocích. V prvním kroku probíhá sorpce antimonu a formace povrchových komplexů s oxidy Mn<sup>4+</sup>, v dalším kroku jsou z antimonu na mangan přeneseny dva elektrony, oxidovaný antimon se poté desorbuje a následně dochází i k uvolnění Mn<sup>2+</sup>. Celková povrchově-komplexační reakce pak může být zapsána rovnicí č. 18:



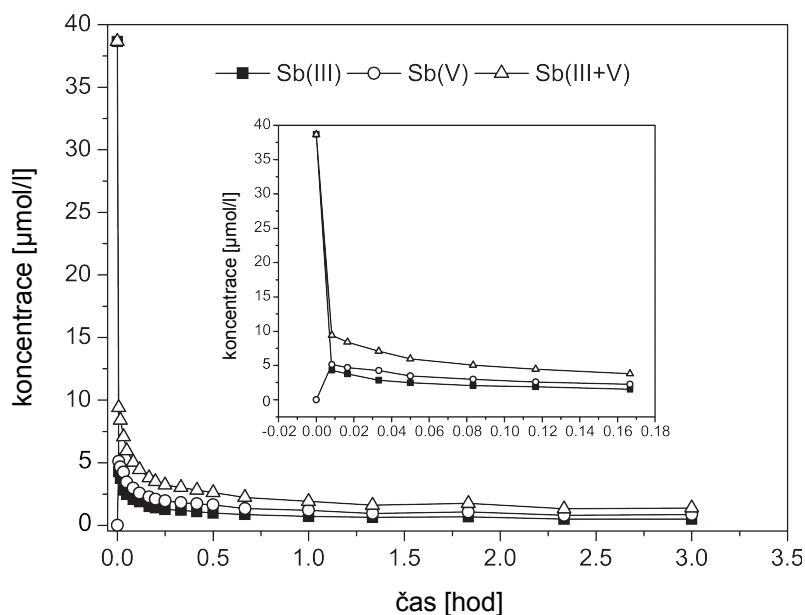


Obr. 9: Sorpční izotermy  $\text{Sb}^{5+}$  za různých hodnot pH (plná čára - Langmuirův model, přerušovaná čára - Freundlichův model) (Wang a kol., 2012b).

Za nižších pH probíhá tato reakce pomaleji, pravděpodobně kvůli nižší stabilitě oxidů Mn v kyselých podmínkách (Belzile a kol., 2001). Průběh koncentrací specií antimonu v roztoku během oxidace  $\text{Sb}^{3+}$  na  $\text{Sb}^{5+}$  pomocí manganitu znázorňuje graf na obrázku č.10 (Wang a kol., 2012b).

Tab. 2: Porovnání sorpční kapacity manganitu s ostatními sorbenty. Sorpční kapacity pro Sb jsou uvedeny v  $\mu\text{mol/g}$  (Wang a kol., 2012b).

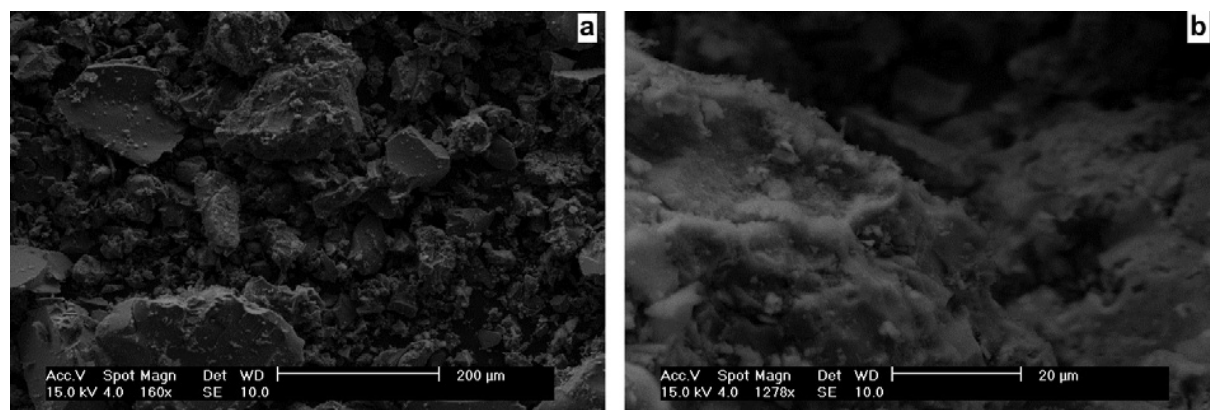
sorbent	Sb(III)	Sb(V)
diatomit	289	
<b>MnOOH</b>	<b>160</b>	
FeOOH	45,0	
AlOOH	33,0	
goethit	500 ± 65	
<i>Spiruline platensis</i>	1,23	0,90
písek z řeky Haro		64,5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		57,5
humínové kyseliny		7,77
<b>manganit</b>		<b>784,5</b>



Obr. 10: Koncentrace redox specií Sb v roztoku během reakce 38,7  $\mu\text{M}$  roztoku Sb(III) se syntetickým manganitem v koncentraci 600 mg/l (Wang a kol., 2012b).

## 5. AMORFNÍ OXID MANGANU (AOM)

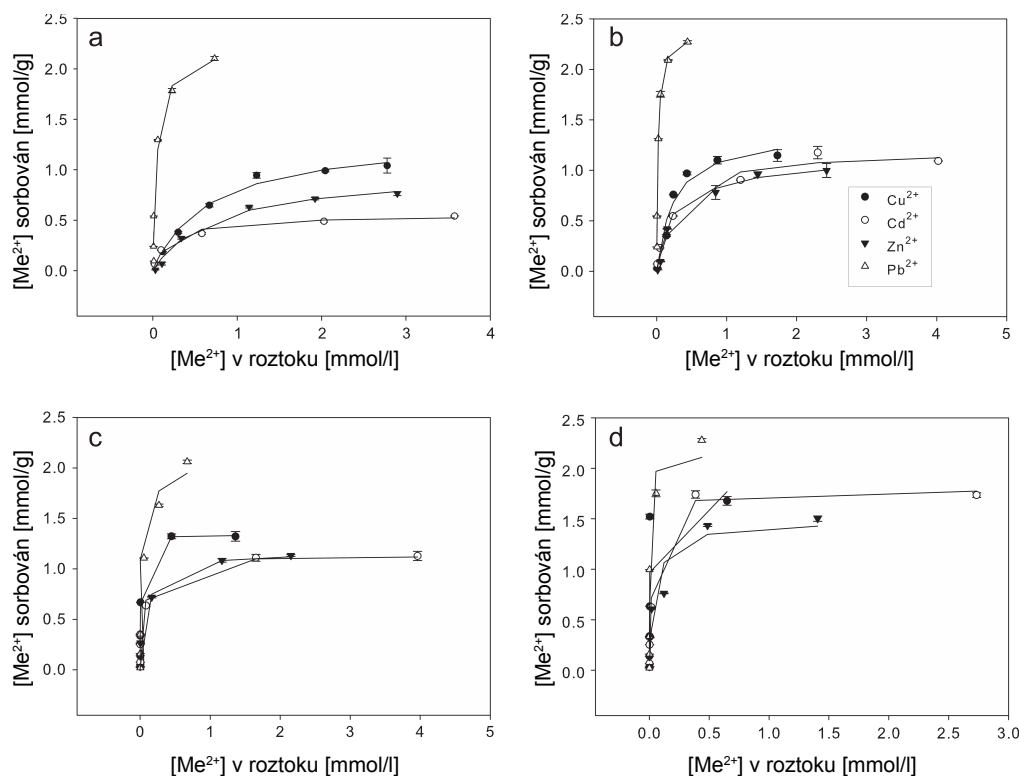
Experiment zjišťující efektivitu chemické stabilizace kontaminované půdy, který je předmětem této diplomové práce, byl prováděn za použití syntetizovaného amorfního oxidu manganu (obr. 11). Kationtovou výměnnou kapacitu 34 meq/100 g a  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  8,3 naměřili Della Puppa a kol. (2013).



Obr. 11: SEM fotografie AOM (Della Puppa a kol., 2013).

Sorpční testy ukazují podobnou maximální sorpční kapacitu pro toxické kovy jako má birnessit a kinetický model sorpce odpovídá pseudo-druhému řádu. Na rozdíl od birnessitu je sorpce na AOM výrazně ovlivněna pH, s rostoucí hodnotou byla zaznamenána vyšší schopnost sorpce. Při pH 4,0 bylo pozorováno následující pořadí afinity kovů k sorpci:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$  a při pH 5,5 pak  $\text{Pb} > \text{Cu} \approx \text{Cd} > \text{Zn}$ . Na obrázku 12 je znázorněno porovnání sorpčních izoterem AOM a birnessitu za různých hodnot pH. U Cu, Cd a Zn byl zdokumentován výrazný nárůst sorpce s rostoucím pH, naopak u Pb

není tento trend tak patrný (Della Puppa a kol., 2013). Z výsledků sorpčních testů provedených Michálkovou a kol. (2014) vychází maximální sorpční kapacita 2,24 mmol/g pro Cd, 0,52 mmol/g pro Cu a 4,02 mmol/g pro Pb. Ve srovnání s nanooxidy železa (nano-maghemitem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a nano-magnetitem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) probíhá sorpce těchto kovů na AOM pomaleji, ale sorbují se ve větším množství (obr. 13) (Michálková a kol., 2014).



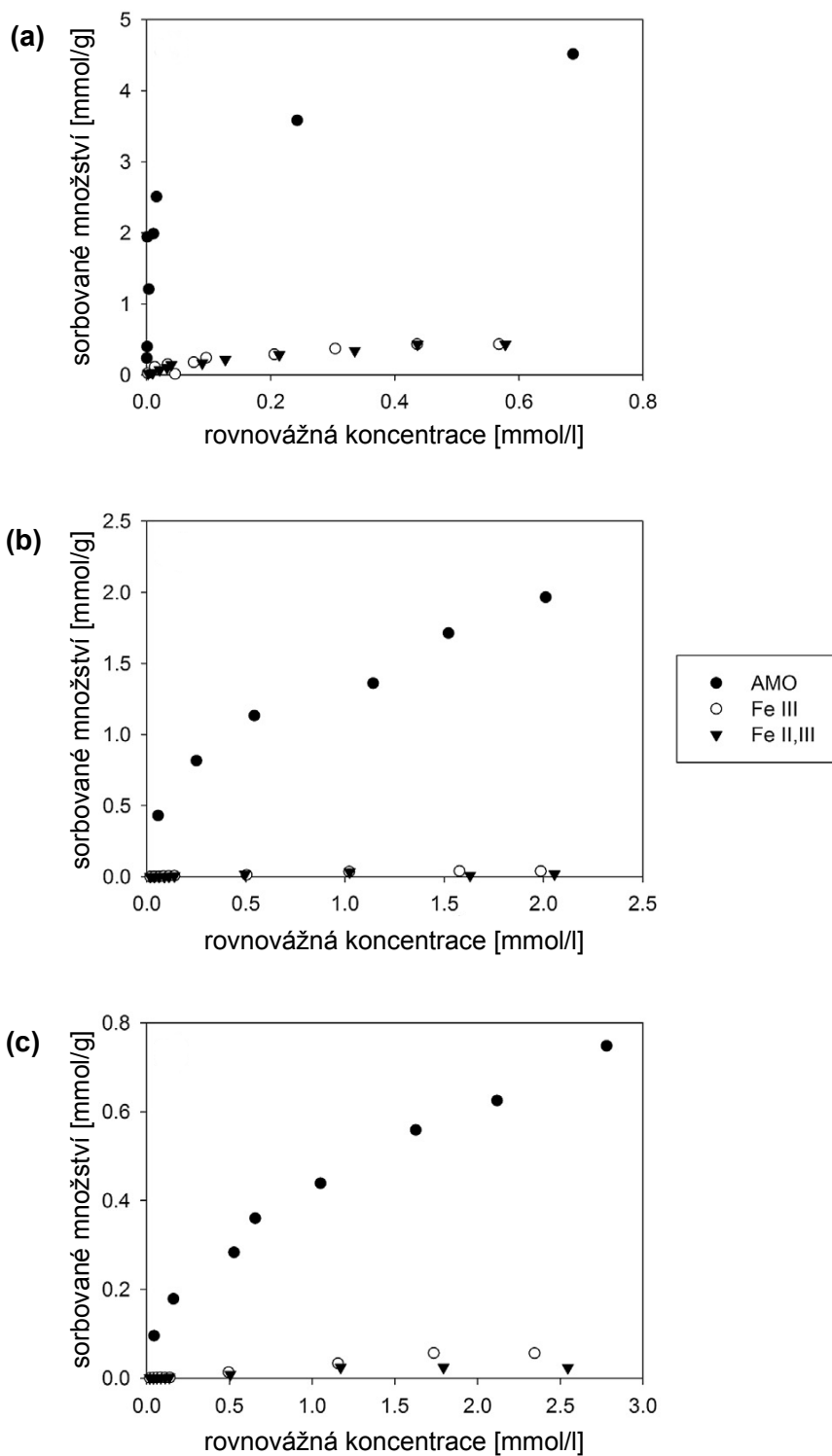
Obr. 12: Sorpční izotermy Cu, Cd, Zn a Pb pro sorpci na AOM při a) pH 4 a b) pH 5,5 a na birnessit při c) pH 4 a d) pH 5,5 při poměru S/L 1/500 (Della Puppa a kol., 2013).

Z hlediska stability je AOM vhodný pro využití v neutrálních, případně slabě kyselých či slabě alkalických půdách. Při dlouhodobém loužení v čisté vodě v poměru pevné fáze a kapaliny (S/L, solid-to-liquid) 1/500 simulující transport pórovou vodou bylo pozorováno rozpouštění ve dvou krocích. Po 20 hodinách dochází k uvolnění slabě vázaného Mn, druhý rozpouštěcí krok pak nastává po 200 hodinách. Mangan uvolněný do roztoku odpovídá rozpouštění 5,7 % původního obsahu amorfního oxidu manganu. Při poměru S/L 1/10 je AOM stabilnější, rozpouštění nastává po přibližně 10 hodinách, do roztoku se uvolňuje 0,24 % manganu. Po 24 hodinách loužení v čisté vodě (při poměru 1/500) stoupá průměrný oxidační stav Mn v oxidu z 2,52 na 3,04 (Della Puppa a kol., 2013). Stabilita AOM je silně závislá na pH a stoupá směrem k alkalickým podmínkám. Při loužení po dobu 48 hodin v poměru S/L 1/10, s pH regulovaným pomocí kyseliny dusičné a hydroxidu sodného, se při pH 3 uvolňuje do roztoku poměrně vysoké množství množství manganu, odpovídající 47 % Mn přítomného v AOM, oproti tomu při pH 8 se rozpouští jen 0,14 % (Ettler a kol., 2015; Tomášová, 2013). Závislost na pH byla pozorována i při uložení AOM po dobu 90 dní v půdách o různých hodnotách pH, při pH 4,2 došlo ke ztrátě hmotnosti 18 %, v neutrální zemědělské půdě jen 10 %. Největší ztráta hmotnosti byla pozorována během prvních 15 dnů (Ettler a kol., 2014; Knytl, 2013).

Na povrchu oxidů během interakce s vodou i půdními roztoky se při  $\text{pH} > 4$  sráží Mn karbonát - rodochrozit ( $\text{MnCO}_3$ ), při inkubaci AOM v půdách byla navíc zdokumentována precipitace minerálů kutnohoritu ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ) a minoritního scacchitu ( $\text{MnCl}_2$ ) (Ettler a kol., 2014; Ettler a kol., 2015; Knytl, 2013; Michálková a kol., 2014). Během inkubace oxidu manganu v půdě byla zaznamenána vyšší koncentrace rozpuštěného organického uhlíku ve výluhu, v porovnání s půdami bez AOM. Příčinou může být rozpouštění půdní organické hmoty nebo také organických pozůstatků po syntéze oxidu (Della Puppa, 2014; Ettler a kol., 2014; Knytl, 2013; Michálková a kol., 2014). Vlivem přítomnosti AOM v půdě také lehce stoupá pH půdního roztoku (Della Puppa, 2014; Ettler a kol., 2014; Knytl, 2013).

Inkubace AOM (1 a 2 hm. %) v půdě kontaminované Pb a Cu byla prováděna po dobu 62 dnů Michálkovou a kol. (2014). Po této době byl pozorován pokles Cu a Pb ve výměnné frakci na 43 % respektive 13 % ve srovnání s půdou bez ošetření amorfním oxidem. Zároveň byla pozorována zvýšená mikrobiální aktivita, která bývá obecně považována za důkaz snížení obsahu toxických prvků. V tomto případě je však možné, že byla způsobena vyšším obsahem rozpuštěného organického uhlíku (Michálková a kol., 2014). Nárůst mikrobiální aktivity v přítomnosti AOM zdokumentovali i Della Puppa a kol. (2013).

Della Puppa ve své dizertační práci porovnává efektivitu stabilizace kontaminantů při různých poměrech AOM a kontaminovaného materiálu. AOM byl inkubován v kyselé půdě kontaminované metalurgií Cu a následně byly provedeny loužící testy v dynamických i statických podmínkách. Během kolonových testů snížila přítomnost AOM koncentraci mědi v roztoku, např. při 1 % obsahu AOM v půdě poklesla koncentrace Cu z 16,0 na 7,6 mg/kg. Největší retenční kapacity bylo dosaženo při obsahu AOM 0,1 %, tento poměr byl zjištěn jako ideální jak při průchodu čisté vody kolonou, tak při simulaci rhizosféry pomocí EDTA (Della Puppa, 2014). Při průchodu roztoku Cu kolonou byla během prvních 17 hodin experimentu zjištěna lepší retenční schopnost u AOM než u (nano)oxidů železa (Michálková a kol., 2014). V statických podmínkách (během nádobových inkubačních testů v půdách) vykazoval největší imobilizaci toxických kovů přírůstek 1 hm. % AOM, pokles koncentrace toxických kovů byl zaznamenán jak u vzorků půd historicky kontaminovaných, tak u půd, kde proběhla simulace nové kontaminace pomocí přidání roztoků Cu, Cd, Zn a Pb (Della Puppa, 2014).



Obr. 13: Sorpční izotermy a) Pb, b) Cd a c) Cu na (nano)oxidy při pH 4,25 (Cu) a 5,85 (Cd a Pb) (n = 2). AOM: amorfní oxid Mn, Fe III: maghemit, Fe II, III: magnetit (Michálková a kol., 2014).

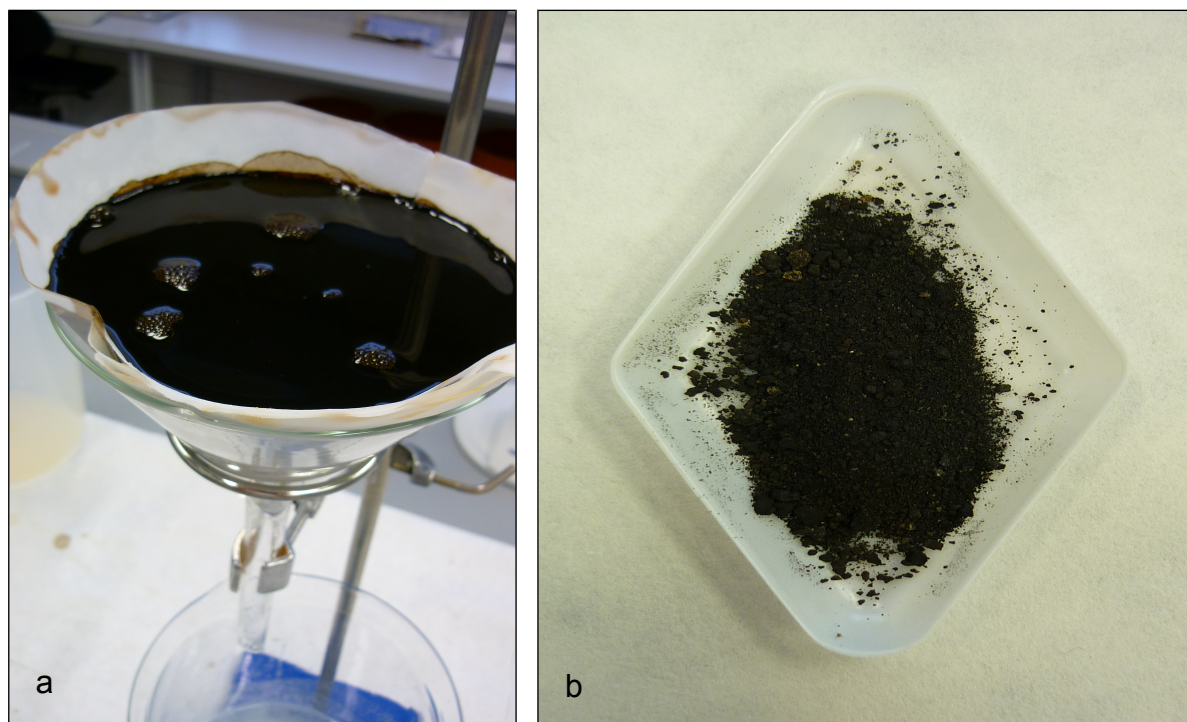
## 6. MATERIÁL A METODIKA

### 6.1 Materiál

#### 6.1.1 Příprava a charakteristika amorfního oxidu manganu (AOM)

Syntéza amorfního oxidu manganu (AOM) byla provedena na základě modifikovaného protokolu navrženého Chingem a kol. (1997), určeného pro syntézu birnessitu. Do 0,5 litru 0,4 M roztoku manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$ ) bylo přidáno 0,5 litru 1,4 M roztoku glukózy. Výsledná směs by pak měla mít podobu červeného koloidního roztoku, ve kterém se po promíchání a ponechání v klidu tvoří hnědý gel. Suspenze byla následně přefiltrována a za účelem odstranění zbylých reaktantů promyta dvěma litry deionizované vody. Gel byl poté usušen při pokojové teplotě. Úprava protokolu se od postupu navrženém Chingem a kol. (1997) liší ve vynechání závěrečného kroku, tj. zahřívání při teplotě 400 °C (Della Puppa a kol., 2013). Obrázek 14 zachycuje průběh filtrace roztoku a výsledný produkt syntézy, kterou provedli Loïc Della Puppa a Martina Vítková na Katedře geoenvironmentálních věd FŽP ČZU.

Specifický povrch AOM odpovídá hodnotě 14,8  $\text{m}^2/\text{g}$  (bez degazace) nebo 157  $\text{m}^2/\text{g}$  (po degazaci při teplotě 110 °C). Měření bylo provedeno BET metodou na přístroji Sorptomatic 1990 Thermo Electron instrument (Thermo Fisher Scientific, USA). Průměrný oxidační stav Mn v AOM je 2,52 a odpovídá chemickému vzorci  $\text{MnO}_{1,26}$  (Della Puppa a kol., 2013; Ettler a kol. 2015). Přirozené pH oxidu, zjištěné během měření kyselinové a bazické neutralizační kapacity, odpovídá hodnotě 7,12 (Ettler a kol., 2015; Tomášová, 2013). Zastoupení jednotlivých zrnitostních frakcí je následující: <1  $\mu\text{m}$  (3,28 %), 1–2.6  $\mu\text{m}$  (22,01 %), 2.6–5  $\mu\text{m}$  (34,25 %), 5–10  $\mu\text{m}$  (28,69 %) a >10  $\mu\text{m}$  (11,77 %) (Ettler a kol., 2015). V materiálu může být přítomen hydratovaný štávelan Mn, pozůstatek po syntéze vzniklý přeměnou glukózy (Ettler a kol., 2014; Tomášová, 2013).



Obr. 14: a) Filtrace suspenze AOM, b) Výsledný produkt syntézy – amorfní oxid manganu (foto: Martina Vítková).

### 6.1.2 Kontaminovaná půda

Experiment s AOM byl proveden za účelem testování stabilizace kontaminované zemědělské půdy z lokality znečištěné emisemi z olovené hutě v oblasti Příbrami. Těžba rud kovů a jejich zpracování probíhaly v západní části města po staletí, až do 70. let minulého století. Moderní olovená huť, od roku 1972 zpracovávající olovený odpad, se nachází přibližně 2 km na severozápad od centra města a sousedí s vesnicemi Lhota a Nové Podlesí (49°42.318' N, 13°58.690' E). V rozmezí let 1970 a 1982 se roční emise pohybovaly mezi 200 a 400 tunami polévatého Pb. V roce 1982 byl nainstalován separátor prachu a postaven komín o výšce 160 metrů, což vedlo ke snížení vzdušných emisí Pb (pro období 1983–1989) na 15 až 36 tun za rok (Rieuwerts a kol., 1999, Ettler a kol., 2005).

Geologické podloží oblasti tvoří převážně sedimenty a metamorfity kambrického stáří, břidlice a pískovce, s Pb, Zn mineralizací lokalizovanou zejména v západní části města (Rieuwerts a kol., 1999).

Rieuwerts a kol. (1999) mapovali kontaminaci půdy v okolí huti měřením koncentrací toxických kovů olova, zinku, kadmia a mědi ve vrchní vrstvě půdy (v hloubce 0–5 cm). Nejvyšší koncentrace byly zjištěny v lesních půdách severovýchodně od hutě (>50 000 mg/kg Pb; >20 000 mg/kg Zn; >50 mg/kg Cd; a >2000 mg/kg Cu), přičemž oblast kontaminace zasahuje i do blízké vesnice Lhota. Výsledky studie Ettlera a kol. (2005), zabývající se kontaminacemi olovem v této oblasti, potvrdily vliv převládajícího směru větru na rozmístění znečištění. V této studii byl také pozorován rozdíl mezi koncentrací Pb v lesní a obdělávané půdě (nejvíce kontaminovaná lesní půda obsahovala 35 300 mg/kg olova, zatímco v zemědělské půdě nacházející se v její blízkosti byla pozorováno koncentrace 1 233 mg/kg). Rozdíl může být dán např. tím, že vegetace v lesním porostu zachytává více emisí prostřednictvím intercepce, než je tomu v případě vegetace rostoucí na zemědělské půdě.

Půda použitá pro experiment provedený v této diplomové práci byla již dříve charakterizována v práci Ettlera a kol. (2005). Dle Americké půdní taxonomie (Soil Survey Staff, 1999) je klasifikována jako Inceptisol typu Typic Dystrudepts a podle World Reference Base jako dystrická kambizem (IUSS Working Group WRB, 2014). Vlastnosti půdy a hlavní fyzikálně-chemické parametry shrnuje tabulka 3. Hodnota pH byla naměřena 5,32 a hodnota kationtové výměnné kapacity (KVK) odpovídala 6,96 cmol+/kg. Zastoupení zrnitostních frakcí je následující: písek 57,3 %, prach 32,7 % a jíl 10,0 % (Ettler a kol., 2005).

Vzorek půdy byl odebrán z orniční vrstvy v kontaminované zemědělsky využívané oblasti v hloubce 6–13 cm, odpovídající Bw1 horizontu.

## 6.2 Experiment

Za účelem zjištění efektivity chemické stabilizace kontaminované zemědělské půdy pomocí AOM byla prováděna inkubace po dobu dvou a šesti měsíců tak, že 50 g půdy (frakce < 2 mm) a 1 g AOM (odpovídající hmotnostní koncentraci 2 %) byly smíchány a umístěny do 100-ml polyetylenové lahvičky (P-lab, Česká republika). Každé dva týdny byla půda homogenizována promícháním a zavlažena deionizovanou vodou (MilliQ+, Millipore, USA) na 30 % retenční kapacity (water-holding capacity; WHC). Experiment byl prováděn ve dvou replikách. Zároveň byly provedeny inkubace půdy bez přídavku stabilizačního činidla.



Tab. 3: Vlastnosti půdy, v které byl inkubován AOM (Ettler a kol., 2005).

	jednotky	hodnota		jednotky	hodnota
pH	standardní jednotky	5,32	celková koncentrace		
KVK	cmol/kg	6,96	As	mg/kg	118 ± 2
C <sub>org</sub>	%	1,79	Cd	mg/kg	4,98 ± 0,02
S <sub>tot</sub>	%	0,02	Cu	mg/kg	34,9 ± 1,4
P <sub>tot</sub>	g/kg	2,42	Sb	mg/kg	48,9 ± 0,59
zrnitostní frakce			Pb	mg/kg	1100 ± 19
písek	%	57,3	Zn	mg/kg	294 ± 7
prach	%	32,7	Mn	mg/kg	1830 ± 101
jíl	%	10,0	Fe	mg/kg	20 800 ± 990
oxalátově-výměnné Fe, Al, Mn					
Fe	g/kg	2,61			
Al	g/kg	1,2			
Mn	g/kg	1,21			

### 6.2.1 pH-statický loužící test

Na takto ošetřených vzorcích půdy (po 2 a 6 měsících inkubace) a na půdě původní byl proveden laboratorní pH-statický loužící test podle evropského standardu CEN/TS 14997 (2006). Experiment probíhal při teplotě  $20 \pm 5$  °C. Pro loužení byly použity polypropylenové (PP) centrifugační zkumavky o objemu 50 ml.

Před samotným loužícím testem byla zjištěna kyselinová a bazická neutralizační kapacita (acid/base neutralization capacity - ANC/BNC), za účelem předběžného odhadu spotřeby kyseliny a báze pro studované vzorky a pro získání požadovaného pH. Do PP centrifugačních zkumavek byly naváženy 3 g ( $\pm 0,005$  g) materiálu a přidáno 30 ml deionizované vody. Do vzorků určených k zjištění ANC byla postupně přidávána 14 M, 1 M, 0,5 M nebo 0,1 M kyselina dusičná (HNO<sub>3</sub>), do druhé sady vzorků (k určení BNC) 1 M nebo 0,1 M hydroxid sodný (NaOH). Mezi jednotlivými kroky byly vzorky třepány přibližně 30 min, před každým přidáním kyseliny anebo báze byla změřena hodnota pH suspenze pH-metrem Schott Handylab, vybaveným pH elektrodou BlueLine 28 pH.

Vlastní loužící test probíhal po dobu 48 hodin. Navážka pevné fáze činila 3 g ( $\pm 0,005$  g) a byla doplněna 27 až 30 ml deionizované vody tak, aby se výsledný poměr kapaliny a pevné fáze po přidání kyseliny nebo louhu rovnal  $10 \pm 0,2$  l/kg. Rozsah hodnot pH, od 3 do 8, s krokem jedné jednotky, byl vybrán tak, aby reprezentoval hodnoty pH relevantní pro půdní systémy. Na každém materiálu (tj. původní půda, půda s AOM inkubovaným dva měsíce a půda s AOM uloženým šest měsíců) byl tedy test proveden při sedmi různých hodnotách pH [3, 4, 5, 6, 7, 8 a při přirozeném pH (tzn. pH naměřeném při kontaktu materiálu s deionizovanou vodou bez přídavku kyseliny nebo báze, dále značeno jako N)]. Hodnota pH byla upravována manuální titrací kyseliny dusičné (14 M, 1 M, 0,5 M a 0,1 M HNO<sub>3</sub>) nebo hydroxidu sodného (5 M, 2 M a 1 M NaOH). V jednotlivých suspenzích bylo v průběhu prvních 4 hodin dosaženo požadované hodnoty pH a během následujících 44 hodin byla tato získaná hodnota udržována. Vzorky byly v průběhu celého testu (s výjimkou kontroly pH a titrace) třepány při 120 rpm.

Po 48 hodinách byla suspenze ponechána přibližně 10 minut, aby se usadila pevná fáze na dně zkumavky. V roztoku byly změřeny fyzikálně-chemické parametry – pH pomocí pH metru Schott Handylab (Schott Handylab 1; pH elektroda BlueLine 28 pH, Německo), Eh (pH metr Schott Handylab 1; redoxní elektroda BlueLine 32 Rx, Německo), specifická konduktivita a teplota (Schott Handylab LF1; sonda LF 513 T, Německo). Vzorky byly poté centrifugovány a přefiltrovány filtračním zařízením Sartorius s membránovými filtry Millipore o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore® 0.45  $\mu\text{m}$ ). Experiment byl proveden ve dvou replikách spolu se třemi slepými vzorky (pro nižší hodnoty pH, hodnoty pH blízko neutrálnímu a vyšší hodnoty pH). Výluh byl poté připraven na analýzu kationtů, rozpuštěného organického uhlíku a měření alkalinity.

### 6.2.2 Analýza výluhu

Koncentrace hlavních prvků ve výluzích (Ca, K, Na, P, S a Si) byly měřeny optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Thermo Scientific iCAP 6500, USA; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, Ph.D., LGÚ, PřF UK), stopové kovy a polokovy byly analyzovány metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS; ThermoScientific Xseries II, USA; operátor: Prof. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ, PřF UK). Alkalinita vzorků s hodnotou pH > 4,5 byla určena titrací pomocí 0,05 M kyseliny chlorovodíkové (HCl) s použitím automatického titrátoru Schott TitroLine Easy automatic titrator (Schott Instruments GmbH, Germany). Rozpuštěný organický uhlík byl analyzován na TOC analyzátoru Shimadzu TOC-LCPH/CPN (Shimadzu Co., Japan; operátorka: Ing. Marie Králová, Katedra geoenvironmentálních věd, FŽP ČZU). Správnost analýzy stopových prvků ve výluzích byla kontrolována paralelní analýzou standardního referenčního materiálu SRM NIST 1643D (Trace elements in water).

### 6.2.3 Analýza půd

Za účelem zjištění změn ve frakcionaci kontaminantů byla na půdě po inkubaci AOM po dobu 2 a 6 měsíců, na půdě promíchané s AOM před extrakcí a na kontrolním vzorku půdy provedena upravená BCR sekvenční extrakční analýza podle protokolu Raureta a kol. (2000). Extrakci provedla Marie Fayadová z Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK.

BCR extrakční proces je v současnosti jedním z nejčastěji používaných postupů sekvenční extrakční analýzy, a to také díky existenci standardního referenčního materiálu (Ettler, 2008). Metoda byla původně navržena pro extrakci kovů, nicméně v minulosti byla úspěšně použita i pro polokovy (Ettler a kol., 2010). Během extrakce jsou postupně získány čtyři definované frakce. V prvním kroku dochází k uvolnění slabě vázané frakce, označované jako výměnná, během druhého kroku frakce redukovatelné, zpravidla asociované s oxidy Fe a Mn. Třetí frakcí je frakce oxidovatelná, vázaná převážně na organickou hmotu a sulfidy. Poslední frakci označujeme jako reziduální.

Extrakce probíhala ve třech krocích a po každém kroku byla pevná fáze oddělena od roztoku a následně promyta deionizovanou vodou. Prvním krokem byla extrakce pomocí kyseliny octové ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), kdy 1 g půdy byl třepán ( $30 \pm 10$  rpm) po dobu 16 hodin ve 40 ml 0,11 M roztoku  $\text{CH}_3\text{COOH}$  při teplotě  $22 \pm 5$  °C. V druhém kroku byl k pevnému zbytku přidán 0,5 M roztok hydroxilamin hydrochloridu ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ). Extrakce probíhala za stejných podmínek a po stejnou

dobu jako v kroku předchozím. V třetím kroku bylo k zbylé pevné fázi přidáno 10 ml 8,8 M roztoku peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Vzorek byl ponechán přikrytý víčkem po dobu 1 hodiny při pokojové teplotě, další hodinu pak při  $85 \pm 2$  °C, přičemž byl během prvních 30 minut občasně manuálně protřepán. Následně byl v nezakryté nádobce zahříván až do zmenšení objemu na cca 3 ml. Poté bylo přidáno dalších 10 ml roztoku peroxidu vodíku a vzorek byl opět ponechán 1 hodinu v zakryté nádobce při  $85 \pm 2$  °C, také s občasným protřepáním během prvních 30 minut. Víčko bylo odstraněno a nádobka byla ponechána otevřená až do zmenšení objemu roztoku, tentokrát na 1 ml. Extrakce byla následně provedena za použití 50 ml 1 M roztoku octanu amonného ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) o pH 2,0, nastaveném pomocí přídavku  $\text{HNO}_3$ . Během extrakce byl vzorek třepán 16 hodin při teplotě  $22 \pm 5$  °C. Na závěr byl proveden rozklad zbylé fáze v 10 ml lučavky královské, za účelem zjištění složení reziduální frakce. Pro porovnání byl proveden také celkový rozklad materiálu podle postupu Raureta a kol. (2000).

Koncentrace hlavních prvků v roztocích (Ca, K, Na, P, S a Si) byly analyzovány optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Thermo Scientific iCAP 6500, USA; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, Ph.D., LGÚ, PŘF UK), stopové kovy a polokovy metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS; ThermoScientific Xseries II, USA; operátor: Prof. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ, PŘF UK).

Správnost rozkladu a měření byla kontrolována paralelním rozkladem standardního referenčního materiálu SRM NIST 2710A a 2711A (Montana soils), správnost sekvenční extrakční analýzy pak extrakcí CRM 483 (Sewage sludge amended soil).

#### 6.2.4 Zpracování dat

Data byla statisticky zpracována pomocí kancelářského balíku LibreOffice, verze 4.4.4.3 (The Document Foundation, 2015). Analýza rozptylu (ANOVA) při  $P < 0,05$  byla provedena pomocí statistického nástroje v programu LibreOffice Calc.

Výsledky chemické analýzy roztoků byly použity pro geochemické modelování v programu PHREEQC-3 (Parkhurst a Appelo, 2013). Pomocí klíčového slova SOLUTION\_SPREAD byla zjištěna předpokládaná speciace prvků v roztocích a nasycení roztoků z hlediska pevných fází. Pro výpočty byla použita databáze T&H.dat obsahující komplexy s fulvátém, rozpuštěná organická hmota byla tedy zadána jako fulvát. Nábojová nerovnováha byla korigována upravením výchozích koncentrací dusičnanů pomocí klíčového slova "charge".

## 7. VÝSLEDKY

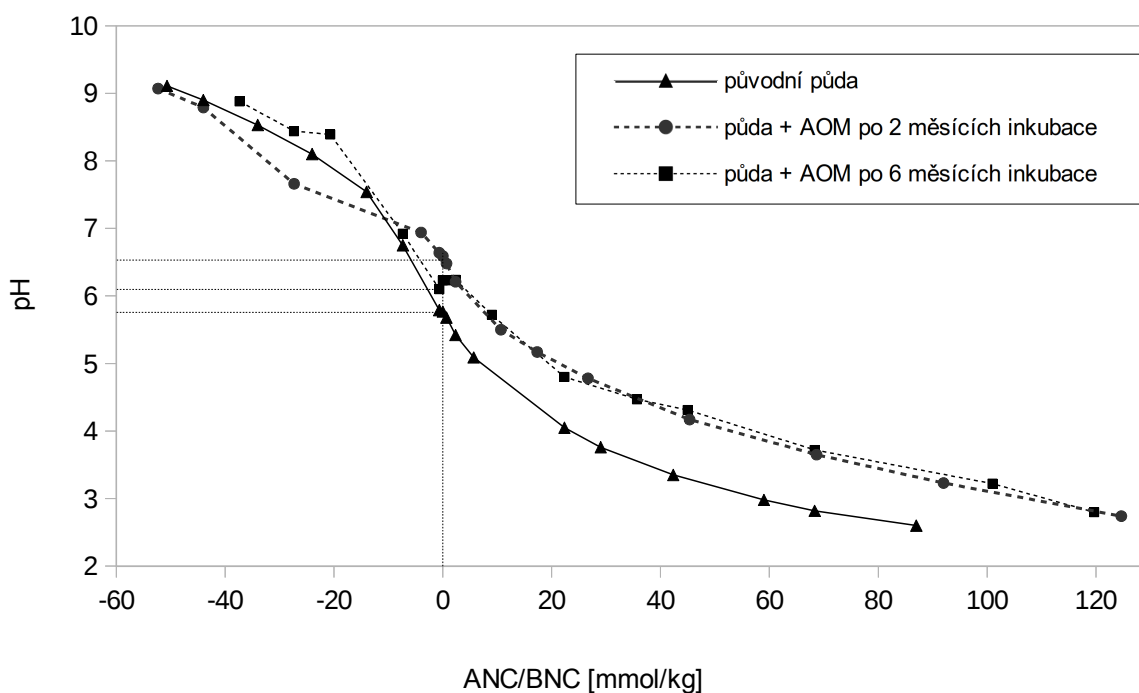
### 7.1 Výsledky pH-statického loužícího testu

#### 7.1.1 Kyselinová a bazická neutralizační kapacita

Průběh spotřeby kyseliny (14 M, 1 M, 0,5 M a 0,1 M HNO<sub>3</sub>) a louhu (1 M a 0,1 M NaOH) pro jednotlivé časy inkubace a půdu neošetřenou AOM ukazuje graf na obrázku 15, detailnější popis je pak v tabulce I v příloze I. Křivka znázorňuje závislost změny pH roztoku na množství přidané kyseliny nebo báze vyjádřené jako spotřeba v milimolech kyseliny nebo báze na kilogram studovaného materiálu.

Pro dosažení nejnižší hodnoty pH, tj. pH 3, bylo potřeba přidat do vzorku původní půdy (dále používána zkratka P0) 58,1 mmol/kg, do půdy s AOM inkubovaným po dobu 2 měsíců (vzorek dále značen jako P2) 107,3 mmol/kg a do vzorku s dobou inkubace 6 měsíců (dále označován jako P6) 110,8 mmol/kg. Hodnotě pH 8 v roztoku odpovídá množství přidaného louhu 22,2 mmol/kg pro půdu bez AOM, 32,3 mmol/kg pro dobu inkubace 2 měsíce a 17,1 mmol/kg pro 6 měsíců inkubace.

Přirozené pH bylo vyšší u půd s AOM. Zatímco v původní půdě byla naměřena hodnota pH 5,77, pro půdu P2 byla zjištěna hodnota 6,59 a pro P6 hodnota 6,23.



Obr. 15: Graf kyselinové a bazické neutralizační kapacity.

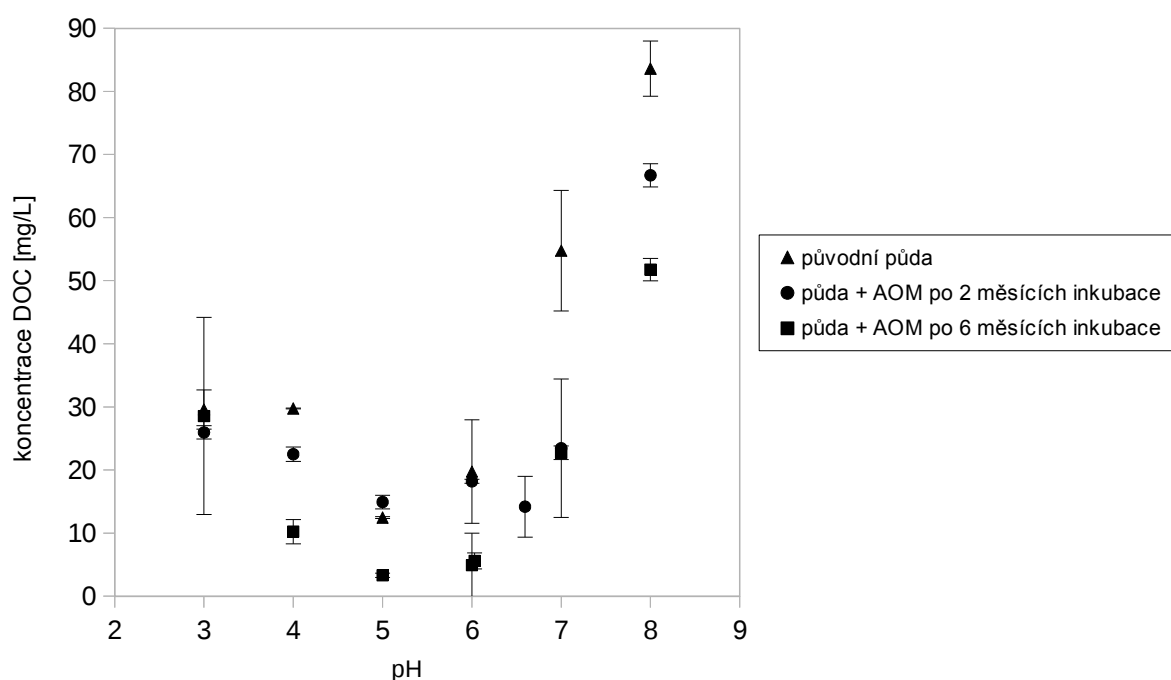
#### 7.1.2 Fyzikálně-chemické parametry výluhů

Zjištěné fyzikálně-chemické parametry výluhů je možné nalézt v tabulce II v příloze II. Hodnoty Eh se pohybovaly od 209 do 473 mV. Rozdíl v redoxních podmínkách v závislosti na době inkubace AOM nebyl patrný.

Naměřené hodnoty konduktivity se nacházely v rozmezí od 78 do 2 610  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Byl zaznamenán trend klesající konduktivity spolu s rostoucími hodnotami pH. Teplota roztoků odpovídala teplotnímu rozmezí stanoveném normou, tzn.  $20 \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ .

### 7.1.3 Rozpuštěný organický uhlík ve výluzech

Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) v roztoku je znázorněna na obr. 16. Křivka rozpouštění má tvar písmene U. Nejvyšší koncentrace DOC byla naměřena v alkalických podmínkách, při pH 8, ve vzorku s původní půdou 83,6 mg/l, 66,7 mg/l po 2 měsících a 51,8 mg/l po 6 měsících uložení AOM, pravděpodobně v důsledku přidavku NaOH a tedy rozpouštění půdní organické hmoty. Nejnižší koncentrace byla zjištěna v roztoku o pH 5, ve výluhu původní půdy 12,5 mg/l, po dvouměsíční inkubaci 14,9 mg/l a s delší dobou uložení klesla na 3,30 mg/l.



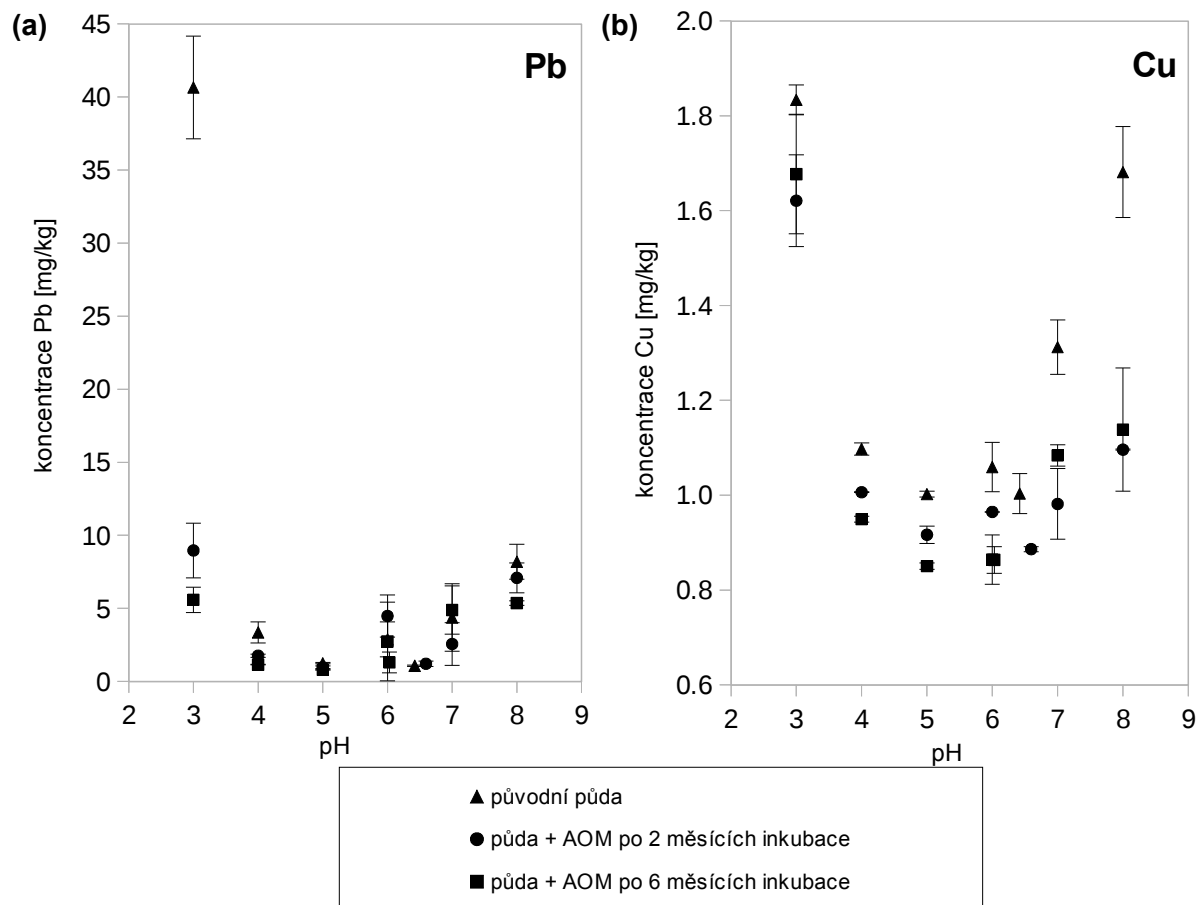
Obr. 16: Koncentrace DOC v roztoku v závislosti na pH.

### 7.1.4 Loužení kontaminantů

V půdě ošetřené přidavkem AOM došlo k snížení množství kontaminantů uvolňovaných do roztoku během pH-statického loužícího testu. Výjimku tvořily prvky Zn a Cd, u nichž nebyl zaznamenán statisticky významný rozdíl mezi původní půdou a půdou s inkubovaným AOM. U ostatních kontaminantů docházelo k výraznému poklesu jejich dostupnosti. Při nižších hodnotách pH vedla rostoucí doba uložení oxidu v půdě k dalšímu snížení koncentrace kontaminantů v roztoku. Tento jev ale nebyl pozorován při loužení v neutrálních a slabě alkalických podmínkách.

Olovo bylo hlavním kontaminantem ve studované půdě (tabulka 3). Křivka závislosti vyluhovatelnosti Pb v roztoku na pH má tvar písmene L. Do roztoku se Pb nejvíce uvolňovalo ve vzorku s původní půdou při pH 3 (40,7 mg/kg) a nejméně při pH 5 po 6 měsících uložení AOM (0,792 mg/kg) (obr. 17a). V kyselých podmínkách přítomnost AOM v půdě znatelně ovlivnila množství Pb vyluhovaného

do roztoku. Nejvýraznější rozdíl je viditelný při pH 3, kdy se po dvouměsíční inkubaci uvolnilo pouze 22,05 % a po 6 měsících dokonce jen 13,75 % olova, které se vyluhovalo z půdy P0. Nicméně k tomuto snížení koncentrace Pb ve výluhu vlivem AOM dochází pouze v kyselých, případně slabě kyselých podmínkách (pH 3, 4, 5), ale nikoliv v podmínkách neutrálních a slabě alkalických (obr 17a).

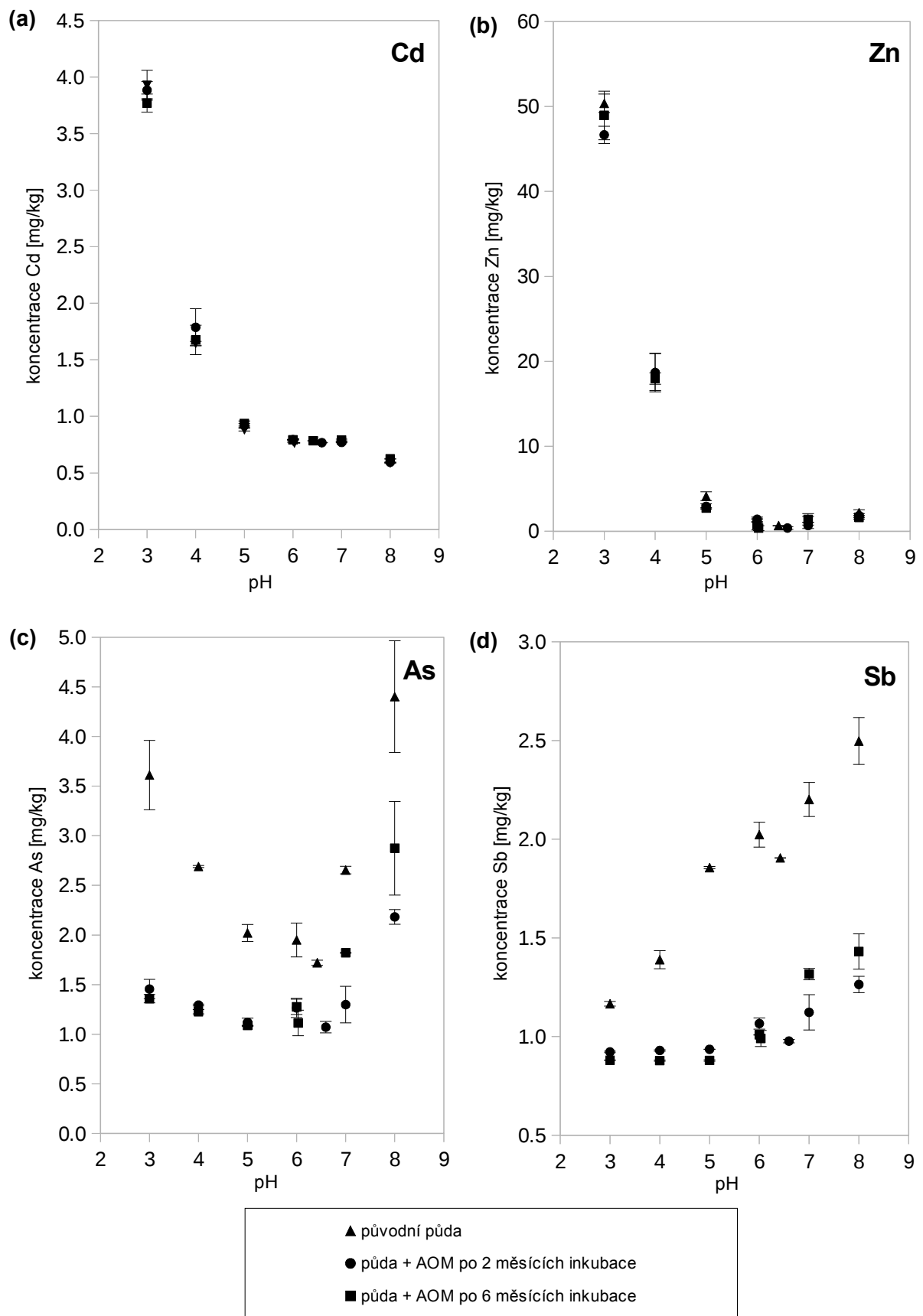


Obr. 17: Vyluhovatelnost Pb a Cu v závislosti na pH.

Měď, přítomná v půdě jako vedlejší kontaminant, vykazovala vyluhovatelnost menší než 2 mg/kg (tj. méně než 6 %). Křivka znázorňující závislost vyluhovaného množství Cu na pH má tvar písmene U (obr. 17b). Do roztoku se po stabilizaci uvolnilo zpravidla o 10 až 20 % méně Cu, při pH 8 činil rozdíl více jak 30 %.

Jak ukazuje obr. 18, loužení Zn a Cd je také závislé na pH. Zinek dosahoval vyluhovatelnosti až 50,4 mg/kg (17 % z celkové koncentrace) a Cd 3,93 mg/kg (79 % z celkové koncentrace). U obou těchto kovů nebyl pozorován statisticky významný rozdíl mezi půdou původní a po inkubaci AOM (obr. 18).

K snížení vyluhovatelnosti došlo po přidání AOM také u studovaných polokovů, konkrétně As a Sb. Křivka loužení As z půdy má tvar písmene U, s nejvyšší koncentrací při pH 8 (4,40 mg/kg, tj. 4 % z celkové koncentrace). Při pH 3 činil rozdíl vyluhovatelnosti As mezi původní půdou a půdou ošetřenou AOM více jak 60 %. Závislost koncentrace As v roztoku na pH a porovnání jednotlivých dob inkubace AOM s původní půdou jsou uvedeny na obr. 18c. Výsledky ukazují, že při pH < 7 není patrný vliv stárnutí AOM, při vyšších hodnotách se pak vyloužilo méně As při kratší době inkubace.



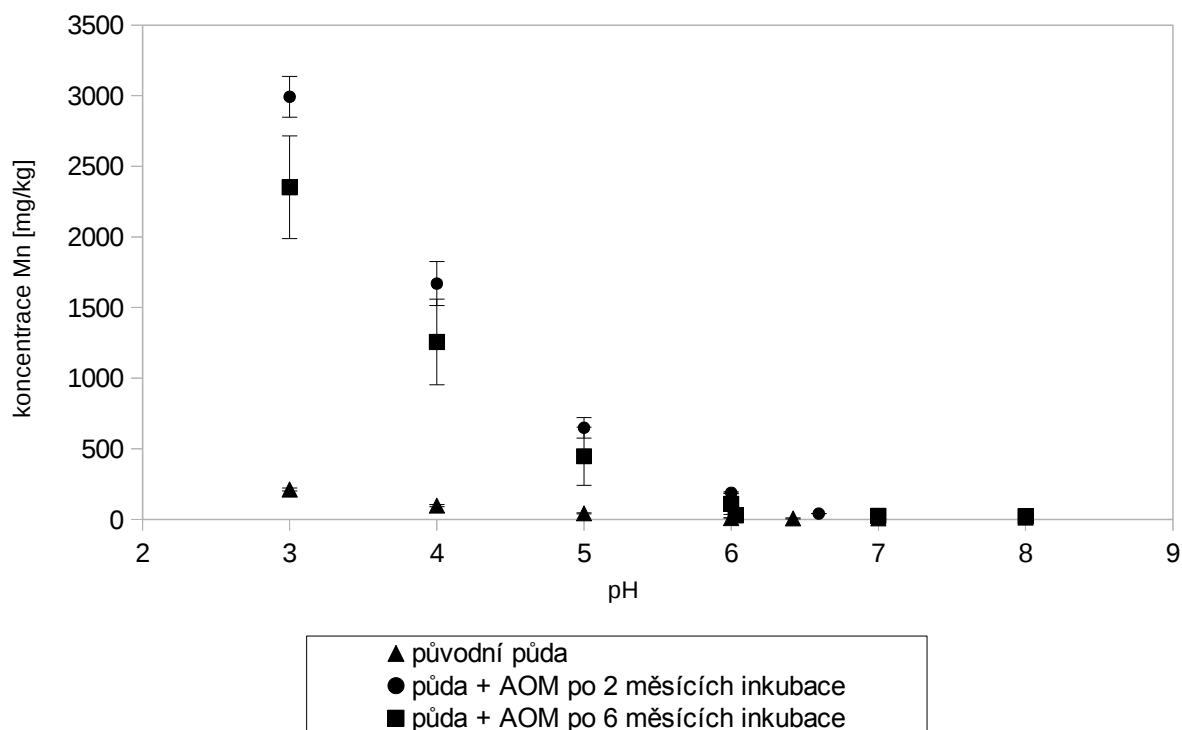
Obr. 18: Vyluhovatelnost kovů a polokovů v závislosti na pH.

V celém rozsahu pH podmínek došlo také ke snížení vyluhovatelnosti Sb. Na rozdíl od ostatních pozorovaných prvků zde můžeme vidět zvyšování koncentrace Sb v roztoku s rostoucím pH, např. z původní půdy se při pH 8 vyluhovalo 2,50 mg/kg oproti 1,17 mg/kg při pH 3. Pokles vyluhovatelnosti Sb je patrný v celém pozorovaném rozsahu hodnot pH, při přirozeném pH klesla koncentrace Sb v roztoku z 1,91 mg/kg na 0,991 mg/kg po 6 měsících inkubace.

Kompletní výsledky analýzy chemického složení výluhů pomocí ICP-MS se nachází v příloze III.

### 7.1.5 Stabilita AOM

Stabilita oxidu manganu byla posuzována podle koncentrace Mn ve výluhu. Delší doba inkubace vedla ke stabilizaci AOM, nižší koncentrace Mn byly pozorovány ve vzorcích po inkubaci po dobu 6 měsíců. Množství rozpuštěného oxidu je silně závislé na pH (obr. 19). Zatímco při pH 3 můžeme pozorovat relativně vysoké koncentrace Mn ve výluhu (2 990 mg/kg a 2 350 mg/kg odpovídající 40,9 % a 32,15 % rozpuštěného AOM), směrem do mírně kyselých podmínek se koncentrace Mn ve výluhu znatelně snižují. Při pH 5 byla naměřena koncentrace Mn 648 mg/kg a 447 mg/kg, tzn. 8,86 % a 6,11 % rozpuštěného oxidu. Nejvyšší stabilita AOM byla zjištěna za hodnot pH odpovídajícímu neutrálnímu a alkalickému prostředí. Pouze 0,35 % a 0,34 % (inkubace 2 a 6 měsíců) AOM bylo rozpuštěno při pH 7 a při pH 8 0,41 % a 0,31 %. Z výsledků je patrné, že AOM lze za neutrálních podmínek považovat za stabilní.



Obr. 19: Mn uvolňovaný do roztoku z AOM inkubovaným v půdě po dobu 2 a 6 měsíců a z původní půdy v závislosti na pH.



## 7.2 Chemická frakcionace kontaminantů

Změny chemické frakcionace kontaminantů zjištěné pomocí sekvenční extrakční analýzy znázorňují grafy na obrázku 20. Výsledky ukazují na pokles kontaminantů Pb, Cd, As a Sb vázaných na nejvíce labilní, tj. výměnnou frakci po inkubaci AOM. Oproti tomu v případě Cu a Zn nebyl pozorován zásadní vliv přítomnosti AOM na jejich dostupnost.

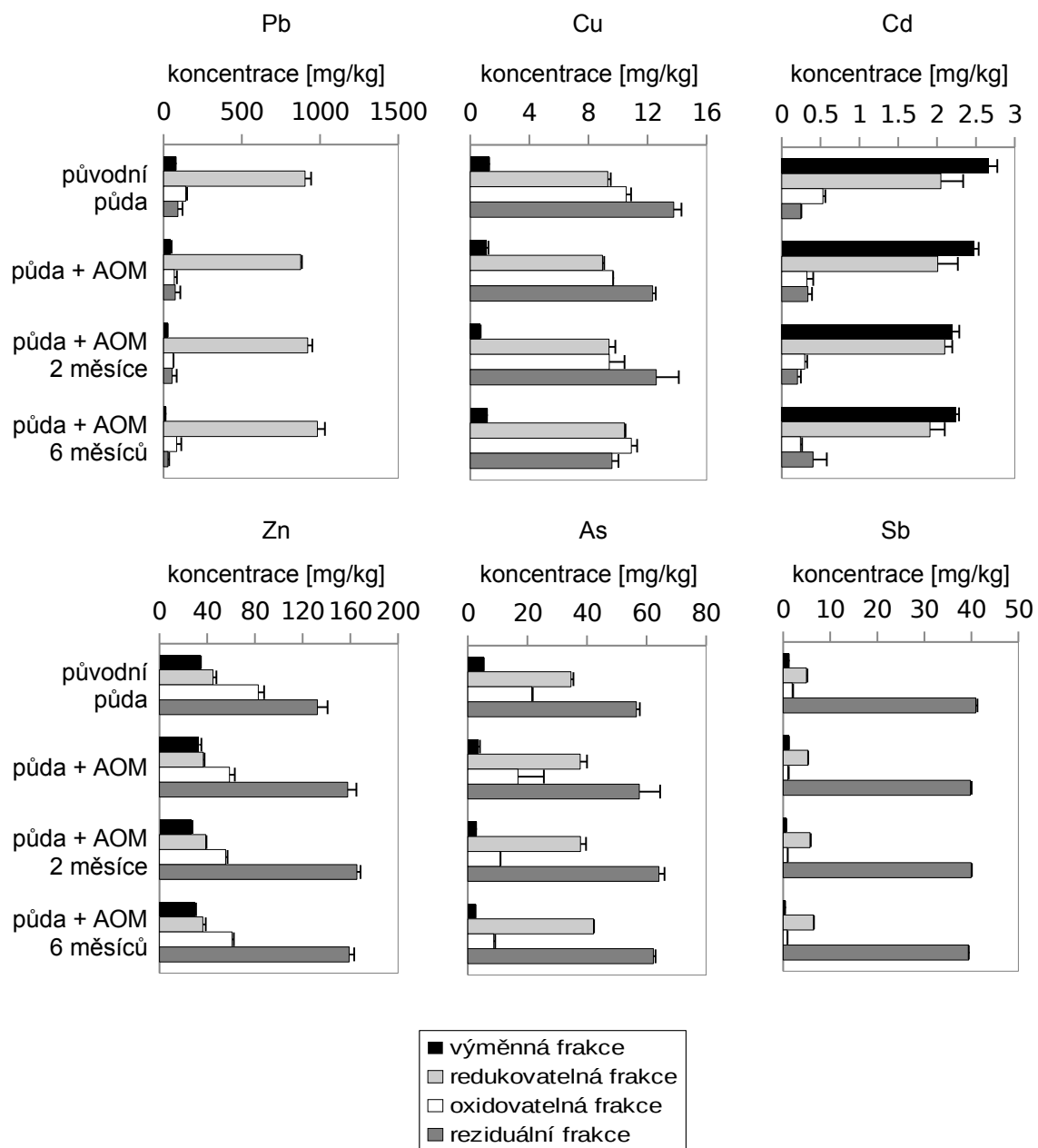
Jak je možné vyčíst z obrázku 20, olovo se v půdě nacházelo převážně v redukovatelné frakci. Po inkubaci AOM po dobu 6 měsíců koncentrace Pb v redukovatelné frakci vzrostla z původních 905 mg/kg na 984 mg/kg. Naopak ve výměnné frakci byl zaznamenán pokles z 77,4 mg/kg v půdě bez AOM na 24,4 mg/kg po 2 měsících a 12,3 mg/kg po 6 měsících inkubace.

Kadmium bylo v půdě přítomno hlavně v nejsnáze dostupné (výměnné) frakci. Po přidavku AOM byly sice zaznamenány změny chemické frakcionace, rozdíl však nebyl výrazný (pokles z 2,67 mg/kg na 2,26 mg/kg po 6 měsících).

Polokovy As a Sb byly v půdě nejvíce zastoupeny v reziduální frakci, přičemž v případě Sb tato frakce výrazně převládá. U obou polokovů došlo k snížení jejich koncentrace ve výměnné frakci ošetřením půdy pomocí AOM, As z 5,30 mg/kg na 3,45 mg/kg a Sb z 1,17 mg/kg na 0,42 mg/kg. Tento rozdíl byl ještě patrnější po zrání AOM v půdě, kdy po 6 měsíční inkubaci byly naměřeny koncentrace As 2,52 mg/kg a Sb 0,42 mg/kg.

## 7.3 Modelování v programu PHREEQC

Výstup geochemického modelování ukazuje na nenasycenost roztoků vůči většině testovaných pevných fází (tabulka 4). Model predikuje srážení rodochrozitu při pH 7 a 8 v půdách s inkubovaným AOM. Z vypočtených saturačních indexů pro hydroxidy železa a hliníku - ferihydritu ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), goethitu ( $\text{FeOOH}$ ) a amorfního  $\text{Al}(\text{OH})_3$  lze předpokládat srážení těchto fází při pH 6 a vyšším, v případě goethitu dokonce  $\text{pH} \geq 4$ . V tabulce 4 je možné nalézt saturační indexy pevných fází, které by mohly vznikat srážením z půdního roztoku.



Obr. 20: Chemická frakcionace kovů a polokovů v původní půdě a půdě ošetřené AOM.

Tab. 4: Saturační indexy pevných fází pro výluhy získané během pH-statického loužícího testu, vypočítané programem PHREEQC-3.

	označení vzorku	pH	calcit CaCO <sub>3</sub>	rodochrozit MnCO <sub>3</sub>	bimessit MnO <sub>2</sub>	hausmannit Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	manganit MnOOH	pyroluzit MnO <sub>2</sub>	pyrochroit Mn(OH) <sub>3</sub>	cerusit PbCO <sub>3</sub>	ferihydrit Fe(OH) <sub>3</sub>	goethit FeOOH	gibbsit Al(OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> (a) Al(OH) <sub>3</sub> (a)
původní půda	S-3	2,97	-9,80	-8,08	-19,85	-32,61	-12,30	-17,63	-12,87	-7,47	-6,65	-0,76	-2,92	-5,61
	S-4	3,91	-8,09	-6,47	-17,48	-27,02	-10,31	-15,26	-11,25	-6,70	-4,62	1,27	-0,86	-3,55
	S-5	4,85	-6,51	-4,92	-15,40	-21,82	-8,49	-13,18	-9,70	-5,46	-2,77	3,12	0,53	-2,16
	S-6	5,92	-3,56	-2,01	-15,85	-19,28	-7,96	-13,63	-8,20	-1,44	-0,35	5,55	3,50	0,81
	S-7	7,13	-2,02	-0,01	-11,85	-10,87	-4,86	-9,63	-6,00	0,01	2,87	8,76	3,66	0,97
	S-8	8,24	-0,62	1,27	-8,65	-3,39	-2,19	-6,43	-3,85	0,42	3,67	9,56	2,99	0,30
	S-N*	6,03	-6,20	-3,61	-17,14	-22,39	-9,06	-14,92	-9,11	-2,50	-1,61	4,28	2,37	-0,32
půda + AOM, 2 měsíce inkubace	2-3	2,94	-9,90	-7,05	-18,82	-29,52	-11,27	-16,60	-11,84	-8,32	-6,83	-0,94	-3,07	-5,76
	2-4	3,91	-8,07	-5,30	-16,42	-23,62	-9,19	-14,20	-10,09	-7,20	-4,73	1,16	-1,01	-3,70
	2-5	4,98	-6,14	-3,52	-13,40	-17,03	-6,79	-11,18	-8,30	-5,66	-2,25	3,64	0,76	-1,93
	2-6	5,87	-3,55	-1,10	-13,78	-14,88	-6,35	-11,56	-7,04	-1,46	0,20	6,09	3,87	1,18
	2-7	7,14	-1,88	0,57	-11,65	-9,49	-4,47	-9,43	-5,40	-0,32	2,48	8,37	3,26	0,57
	2-8	7,99	-1,35	1,42	-8,55	-3,11	-2,10	-6,33	-3,76	0,36	3,63	9,53	3,22	0,53
	2-N*	6,60	-2,39	-0,03	-12,90	-12,37	-5,50	-10,68	-6,22	-1,06	0,97	6,86	2,79	0,10
půda + AOM, 6 měsíců inkubace	6-3	3,01	-9,73	-6,99	-18,73	-29,29	-11,19	-16,51	-11,77	-8,41	-6,72	-0,83	-2,92	-5,61
	6-4	3,98	-7,92	-5,29	-16,08	-23,26	-9,02	-13,86	-10,08	-7,47	-4,46	1,43	-0,92	-3,61
	6-5	4,96	-6,17	-3,74	-14,12	-18,19	-7,26	-11,90	-8,52	-6,47	-2,60	3,29	0,73	-1,96
	6-6	5,81	-3,58	-1,35	-14,56	-16,44	-6,93	-12,34	-7,43	-2,25	-0,91	4,98	3,02	0,33
	6-7	7,02	-2,19	0,41	-11,37	-9,73	-4,46	-9,15	-5,67	0,08	2,92	8,82	3,95	1,26
	6-8	7,98	-1,46	1,28	-9,10	-3,94	-2,44	-6,88	-3,91	0,23	3,58	9,47	3,17	0,48
	6-N*	6,42	-2,63	-0,44	-13,67	-14,17	-6,14	-11,45	-6,73	-1,54	-0,08	5,81	3,05	0,36

\* N = přirozené pH

## 8. DISKUZE

Schopnost syntetizovaného amorfního oxidu manganu imobilizovat toxické kovy a polokovy byla testována v půdě kontaminované olověnou hutí. V předchozích studiích bylo zjištěno, že AOM v porovnání s birnessitem vykazuje srovnatelnou schopnost sorbovat toxické kovy (Della Puppa a kol., 2013) a při inkubaci v kontaminovaných půdách lépe stabilizuje kontaminanty než některé nanooxidy železa (nano-maghemit a nano-magnetit) (Michálková a kol., 2014).

Na rozdíl od výše zmíněných oxidů železa, u amorfního oxidu manganu byl zaznamenán vliv na půdní pH (Michálková a kol., 2014). Výsledky prezentované v této diplomové práci ukazují, že přidavek AOM do půdy vedl ke zvýšení pH jejího výluhu ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), a to z hodnoty 5,77 na 6,59 po dvouměsíční inkubaci a na hodnotu 6,23 po šesti měsících inkubace. Podobný trend byl zaznamenán i v dalších studiích. Michálková a kol. (2014) popsali zvýšení hodnoty  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  u půdy z hodnoty 4,25 na 5,54 při aplikaci 1% AOM a při aplikaci 2 % AOM do půdy až na 6,46. Při inkubaci amorfního oxidu Mn v kyselé lesní půdě (pH 4,2) došlo ke zvýšení pH pórové vody přibližně o 0,5, ale v případě lehce kyselé (pH 5,4) a neutrální (pH 7,2) zemědělské půdy byl nárůst pH jen nepatrný (Ettler a kol., 2014; Knytl, 2013). Vyšší hodnoty pH vlivem působení amorfního oxidu manganu byly naměřeny také během kolonových testů popsaných v dizertační práci Della Puppy (2014). Nárůst hodnot pH v půdách ošetřených testovaným materiálem by mohl být způsoben spotřebou protonů při hydrolytickém rozpouštění AOM a a zároveň také adsorpcí protonů na povrch oxidu.

Z výsledků doposud publikovaných studií je patrná určitá nejasnost, jak inkubace AOM působí na půdní organickou hmotu. V práci Michálkové a kol. (2014) je popsáno snížení koncentrace DOC v roztoku prošlém kolonou vlivem přítomnosti AOM v půdě (2 % w/w). Toto pozorování souhlasí s našimi výsledky, kdy inkubace AOM v půdě vedla k nižším koncentracím DOC ve výluzích. Příčinou by mohla být sorpce rozpuštěných organických látek na AOM. Naopak ve studii Ettlera a kol. (2014) je zdokumentován jev opačný, kdy uložení AOM v perforovaných sáčkách vedlo k pětinasobnému zvýšení koncentrací organického uhlíku v půdní pórové vodě, zvláště během prvních 30 dní experimentu (Ettler a kol., 2014; Knytl, 2013). Také při kolonových testech provedených Della Puppou (2014) byly vlivem přítomnosti AOM zaznamenány změny koncentrací DOC v roztoku. Při poměru 0,1 % (w/w) AOM v půdě došlo k snížení koncentrací organického uhlíku, ale naopak u půdy s 1 % AOM byla koncentrace DOC vyšší (Della Puppa, 2014). Ke zvýšení koncentrací DOC v roztoku může vést rozpouštění půdní organické hmoty způsobené její oxidací nebo uvolňováním glukózy, která je přítomna v AOM jako pozůstatek po syntéze (Della Puppa, 2014; Ettler a kol., 2014; Michálková a kol., 2014).

Vyšší koncentrace DOC při pH 7 a 8 byly pravděpodobně způsobeny rozpouštěním půdní organické hmoty hydroxidem sodným, který byl do roztoků přidáván během pH-statického loužícího testu (Schnitzer, 1991). Vzhledem k tak výraznému rozpouštění organické hmoty přidavkem NaOH se použití tohoto testu jeví jako nevhodné pro aplikaci na půdy při pH vyšším než je její přirozené pH.

Z výsledků pH-statického loužícího testu je patrné snížení vyluhovatelnosti (polo)kovů Pb, Cu, As a Sb po aplikaci amorfního oxidu manganu. V kyselých podmínkách navíc docházelo k dalšímu poklesu vyluhovatelnosti při delší době uložení AOM v půdě. Oproti tomu u Cd a Zn nebyl mezi původní půdou a půdou ošetřenou AOM zaznamenán významný rozdíl v koncentracích těchto kovů ve výluzích. Ovlivnění vyluhovatelného množství Pb a Cu a zároveň zanedbatelný vliv

na vyluhovatelnost Cd a Zn může být vysvětleno větší afinitou Pb a Cu k sorpci na AOM než je tomu u Cd a Zn v souladu s experimentální studií Della Puppa a kol. (2013). Také u dalších oxidů manganu, birnessitu, kryptomelanu, todorokitu a hausmannitu, byla v porovnání se Zn a Cd pozorována vyšší schopnost vázat Pb a Cu (Covelo a kol., 2007; Della Puppa a kol., 2013; Feng a kol., 2007). Kupříkladu intenzita vazby kovů na birnessit při pH 4,5 klesala v pořadí  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$  (Feng a kol., 2007).

Afinita Pb k sorpci byla pozorována nejen pro AOM (Della Puppa a kol., 2014; Michálková a kol., 2014), ale také u dalších syntetických oxidů manganu, např.  $MnO_2$  syntetizovaného Wangem a kol. (2012a). Popis závislosti sorpce Pb na pH se v různých pracích liší; zatímco Zaman a kol. (2009b) popisují nejefektivnější sorpci olova na  $MnO_2$  při pH 5 a 6 a zároveň desorpci při pH 3 a 4, Della Puppa a kol. (2013) nepozorovali výrazný vliv pH na sorpční hrany Pb při vazbě na AOM. V půdě použité pro náš experiment bylo Pb přítomné jako hlavní kontaminant a jeho vyluhovatelnost byla znatelně snížena po stabilizaci půdy pomocí AOM. Nejvíce Pb se do roztoku uvolňovalo v kyselých podmínkách, zvláště při pH 3. Při těchto podmínkách byl také pozorován nejvýraznější rozdíl v koncentracích Pb ve výluzích půd ošetřených AOM, které byly oproti výluzům z kontrolní půdy výrazně nižší. Tento jev může být vzhledem k vysoké afinitě Pb k sorpci na oxidy manganu přisouzen právě vazbě na AOM. Pokles dostupného množství Pb ukazují také výsledky sekvenční extrakční analýzy.

Jako vedlejší kontaminant byla v půdě přítomná Cu, její vyluhovatelnost však byla nižší než 2 mg/kg. V porovnání s Pb vykazuje mnohem nižší afinitu k sorpci na oxidy manganu (Della Puppa a kol., 2013; Feng a kol., 2007; Wang a kol., 2012a). Nicméně kolonové testy simulující perkolaci roztoku s Cu půdou stabilizovanou AOM provedené Michálkovou a kol. (2014) ukazují na efektivnější zadržení Cu než je tomu u (nano)oxidů železa a pomocí sorpčních testů provedených v rámci téže studie byla pro sorpci na AOM vypočítána maximální sorpční kapacita 0,52 mmol Cu/g. V rámci našeho experimentu byl pozorován rozdíl ve vyluhovatelnosti Cu z původní půdy a půdy s AOM v celém testovaném rozsahu hodnot pH, většinou o 10 až 20 % méně oproti původní půdě. Při pH 8 byl tento rozdíl nejvýraznější, více než 30 %. Pokles Cu ve vyměnitelné frakci zjištěný sekvenční extrakční analýzou však nebyl statisticky významný. Křivka vyluhovatelnosti v závislosti na pH měla tvar písmene U, s nejnižší pozorovanou koncentrací při pH 5 a 6. Měď byla v půdě výrazně zastoupena v oxidovatelné frakci, odpovídající přibližně frakci vázané na organickou hmotu. Zvýšená vyluhovatelnost při hodnotách  $pH > 7$  by tak mohla být způsobena rozpouštěním půdní organické hmoty prostřednictvím NaOH přidávaným během pH-statického loužicího testu.

Silnou závislost vyluhovatelnosti na pH lze pozorovat u Cd a Zn, kdy s rostoucím pH klesá jejich koncentrace v roztoku (obr. 18). U těchto prvků nebyl zaznamenán vliv přítomnosti oxidu manganu na jejich vyluhovatelnost. Nižší schopnost AOM sorbovat  $Zn^{2+}$  a  $Cd^{2+}$  byla zdokumentována i Della Puppa a kol. (2013). Pomocí sekvenční extrakční analýzy však nebyl po ošetření půdy oxidem manganu zjištěn statisticky významný pokles Zn ve výměnné frakci a v případě Cd klesla koncentrace v této frakci jen minimálně, z 2,67 na 2,25 mg/kg. Kadmium bývá v oblastech kontaminovaných těžbou a zpracováním rud často přítomno ve snadno dostupné frakci (Akkajit a Tongcumpou, 2010; Akkajit a kol., 2013; Ettler a kol., 2012; Chrastný a kol., 2012). Také v námi analyzované půdě bylo Cd před i po uložení AOM zjištěno ve slabě vázané (vyměnitelné) formě, z čehož vyplývá jeho snadná vyluhovatelnost.

U As a Sb došlo po přidavku AOM ke snížení vyluhovatelnosti z půdy v celém pozorovaném rozmezí hodnot pH. Výsledky sekvenční extrakční analýzy také ukazují na snížení dostupnosti těchto polokovů, koncentrace As a Sb klesla ve výměnné frakci a naopak vzrostla v méně dostupné, redukovatelné frakci. Arsen se v půdách a vodách vyskytuje převážně jako  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ , přičemž v oxidických podmínkách převládá  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (Komárek a kol., 2013), a tak dochází k efektivnější sorpci As na kladně nabitý povrch oxidů manganu za nižších hodnot pH. Nárůst sorpce spolu s klesajícím pH popsali Zhang a kol. (2012). U vyluhovatelnosti antimonu byl pozorován opačný trend než u ostatních kontaminantů – nárůst vyluhovatelnosti spolu s rostoucím pH v celém sledovaném rozsahu. V daném rozmezí hodnot pH byla v porovnání s původní půdou naměřena nižší koncentrace Sb ve výluzech půd ošetřených AOM. Při hodnotách  $\text{pH} > 5$  je tento rozdíl přibližně 50 % i více. Wang a kol. (2012b) pozorovali sorpci Sb na syntetický manganit. Antimon se v oxidických podmínkách v roztoku nachází v podobě záporně nabitých molekul, a tudíž sorpční kapacita manganitu klesala s rostoucím pH. Antimon a arsen bývají v kontaminovaných půdách často asociovány s půdní organickou hmotou, vyšší vyluhovatelnost těchto polokovů za vyšších hodnot pH by tak opět mohla být částečně způsobena rozpouštěním organické hmoty hydroxidem sodným (Kavanagh a kol., 2015; Macgregor a kol., 2015; Wilson a kol., 2010). Přítomnost DOC v roztoku může navíc mobilizovat As kompeticí na sorpčních místech půdního komplexu (Wang a Mullinga, 2009). Kromě organické hmoty může hrát roli i rozpouštění oxidů železa, na které bývají tyto prvky v kontaminovaných půdách sorbovány (Bowell, 1994; Deschamps a kol., 2003; Ettler a kol., 2010; Filella a Williams, 2012; Macgregor a kol., 2015; Tighe a kol., 2013). V případě Sb tomu nasvědčují výsledky sekvenční extrakční analýzy, které ukazují významné zastoupení antimonu v redukovatelné frakci, i analýza výluhů, při které byla s rostoucím pH zjištěna vyšší koncentrace Fe v roztoku (viz příloha III).

Na základě koncentrací manganu naměřených v roztocích je zřetelná závislost stability amorfního oxidu manganu na pH. V porovnání s loužením v čisté vodě je AOM inkubovaný v půdách méně rozpustný (Ettler a kol., 2014; Ettler a kol., 2015). Jak ukazují naše výsledky, během stárnutí AOM v půdě navíc dochází k jeho další stabilizaci (obr. 19). V souladu se zjištěními předchozích studií byla potvrzena stabilita v pH podmínkách blízkých neutrálním a klesající směrem k nižším hodnotám pH (Della Puppa, 2014; Ettler a kol., 2014; Knytl, 2013; Michálková a kol., 2014; Tomášová, 2013).

Mangan uvolňovaný z AOM do půdy může být při vyšších koncentracích toxický. Např. u rostlin bylo v přítomnosti manganu zaznamenáno omezení růstu, chloróza listů a vznik nekrotických ložisek na listech (Millaleo a kol., 2010). Na syntetickém amorfním oxidu, který byl studován v této práci, byly v rámci studií Della Puppy a kol. (2013) a Michálkové a kol. (2014) provedeny testy ovlivnění mikrobiální aktivity pomocí enzymatických a respiračních testů. Toxicita AOM pro tyto organizmy nebyla prokázána, v obou pracích je naopak popsáno zvýšení mikrobiální aktivity, které ale mohlo být způsobeno obsahem rozpuštěného organického uhlíku v roztoku.

Modelování v programu PHREEQC-3 predikovalo při  $\text{pH} > 6$  srážení oxidů Fe a Al, na kterých by mohlo docházet k další sorpci kontaminantů (Bes a Mench, 2008; Bradl, 2004; Schwertmann a Taylor, 1977).

Amorfní oxid manganu se jeví jako slibný prostředek pro chemickou stabilizaci půd kontaminovaných Pb, Cu, As a Sb, naopak u Cd a Zn nebyla jeho efektivita prokázána. Vzhledem ke své stabilitě může být vhodným řešením kontaminací neutrálních půd. Při posunu pH půd směrem k nižším hodnotám,

ke kterému může docházet např. působením kyselých dešťů, může ale docházet k částečnému rozpouštění AOM a následnému uvolňování kontaminantů do půdního roztoku (Krug a Frink, 1983; Li a kol., 2015).

## 9. ZÁVĚR

Efektivita sorbentu na bázi syntetického amorfního oxidu manganu (AOM) byla testována pomocí laboratorního pH-statického loužícího testu a BCR sekvenční extrakční analýzy. Zemědělská půda z oblasti Příbrami kontaminovaná olovenou hutí byla stabilizována přídatkem 2% (w/w) AOM, který byl ve vzorcích půdy exponován po dobu dvou a šesti měsíců. Přítomnost AOM vedla k zvýšení přirozeného pH půdy. Změny v chemické frakcionaci kontaminantů ukazují na snížení dostupnosti kontaminantů Pb, Cd, As a Sb, v případě Cu a Zn nebyl vliv inkubace AOM prokázán. Z výsledků loužícího testu provedeného v rozmezí hodnot pH 3–8 na půdách s AOM byla v porovnání s kontrolním vzorkem patrná snížená vyluhovatelnost Pb, Cu, As a Sb. Naopak pro Zn a Cd nebyl sorbent efektivní. V případě Cd, As a Sb docházelo k sorpci na AOM v celém pozorovaném rozsahu pH. U Pb jako hlavního kontaminantu v půdě došlo k výraznému snížení dostupnosti pouze v kyselých podmínkách. Delší doba inkubace AOM v půdě zpravidla vedla k dalšímu snížení vyluhovatelnosti kontaminantů. Z koncentrací manganu v roztoku se sorbent uložený v půdě zdá být dostatečně stabilní zejména v podmínkách blízkých neutralitě.

Amorfní oxid manganu se tak jeví jako vhodný materiál pro *in situ* chemickou stabilizaci půd kontaminovaných toxickými kovy a polokovy. Prozatím však není znám průběh interakcí AOM s rostlinami a půdními organismy ani jeho působení při *in situ* aplikaci, a proto je třeba zaměřit další výzkum zejména tímto směrem.



## 10. LITERATURA

- Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122: 121–142
- Akkajit P., Tongcumpou Ch., 2010. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma*, 156: 126–132
- Akkajit P., DeSutter T., Tongcumpou Ch., 2013. Fractionation of Cd and Zn in Cd-contaminated soils amended by sugarcane waste products from an ethanol production plant. *Journal of Soils and Sediments*, 12(6): 1057–1068
- Allen B.L., Hajek B.F., 1989. Mineral Occurrence. In: Dixon J. B., Weed S. B. (ed.). *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, str. 439–461
- An B., Zhao D., 2012. Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe–Mn oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212: 332–341
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C., 1997. Eds., *Handbook of Mineralogy*, Volume III, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>
- Belzile N., Chen Y.-W., Wang Z., 2001. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174: 379–387
- Bes C., Mench M., 2008. Remediation of copper-contaminated topsoils from a wood treatment facility using in situ stabilization. *Environmental Pollution*, 156(3): 1128–1138
- Bohn H.L., McNeal B.L., O'Connor G.A., 1985. *Soil Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 341 str.
- Bowell R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9: 279–286
- Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 1–18
- CEN/TS 14997, 2006. *Characterization of Waste—Leaching Behaviour Tests—Influence of pH on Leaching with Continuous pH-Control*, CEN, Brussels, Belgium, 26 str.
- Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L., 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, 140: 308–315
- Černík M., 2010. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vydavatelství VŠCHT Praha, 356 str.
- Dai R., Liu J., Yu Ch., Sun R., Lan Y., Mao J.D., 2009. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite). *Chemosphere*, 76(4): 536–54

- Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J.-C., Joussein E., 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399: 99–106
- Della Puppa L., 2014. *Stabilisation of Cu, Cd, Pb and Zn using a novel manganese oxide in contaminated soil*. Dizertační práce, Katedra geoenviromentálních věd FŽP ČZU, Praha, 174 str.
- Deschamps E., Ciminelli V.S.T., Weidler P.G., Ramos A.Y., 2003. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals*, 51(2): 197–204
- Ettler V., 2008. Aplikace loužicích metod a jejich interpretace. In: Jelínek E. (odborný garant). *Moderní analytické metody v geologii*. Praha, str. 23–32
- Ettler V., Vaněk A., Mihaljevič M., Bezdička P., 2005. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metalurgy. *Chemosphere*, 58: 1449–1459
- Ettler V., Tejnecký A., Zuna M., Vaněk A., 2010. Antimony mobility in lead-smelter polluted soils. *Geoderma*, 155: 409–418
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Grygar M., Klementová M., 2012. Experimental in situ transformation of Pb smelter fly ash in acidic soils. *Environmental Science and Technology*, 46: 10539–10548
- Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Mihaljevič M., Klementová M., Šebek O., 2014. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma*, 214–215: 2–9
- Ettler V., Tomášová Z., Komárek M., Mihaljevič M., Šebek O., Michálková Z., 2015. The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials*, 286: 386–394
- 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, 46 str.
- Fan M., Boonfueng T., Xu Y., Axe L., Tyson T. A., 2005. Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281: 39–48
- Filella M., Williams P.A., 2012. Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of binding data for homologous compounds. *Chemie der Erde*, 72(S4): 49–65
- 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(2): 366–373
- Frenzel G., 1980. The Manganese Ore Minerals. In: Varentsov, I.M., Grassely, GY. (ed.). *Geology and Geochemistry of Manganese, Volume I*, Académiai Kiadó, Budapest
- Hettiarachchi G.M., Pierzynski G.M., Ransom M.D., 2000. In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide. *Environmental Science and Technology*, 34(21): 4614–4619

- Hodson M. E., 2010. The Need for Sustainable Soil Remediation. *Elements*, 6: 363–368
- Ching S., Petrovay D.J., Jorgensen M.L., 1997. Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorganic Chemistry*, 36(5): 883–890
- Chrastný V., Vaněk A., Teper L., Cabala J., Procházka J., Pechar L., Drahota P., Penížek V., Komárek M., Novák M., 2012. Geochemical position of Pb, Zn and Cd in soils near the Olkusz mine/smelter, South Poland: effects of land use, type of contamination and distance from pollution source. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184: 2517–2536
- IUSS Working Group WRB, 2014. *World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106*. FAO, Rome, 191 str.
- Jones D.L., Healey J.R., 2010. Organic Amendments for Remediation: Putting Waste to Good Use. *Elements*, 6: 369–374
- Jones L.C., Lafferty B.J., Sparks D.L., 2012. Additive and Competitive Effects of Bacteria and Mn Oxides on Arsenite Oxidation Kinetics. *Environmental Science and Technology*, 46(12): 6548–6555
- Kabátník P., 2010. Propustné reaktivní bariéry. In: Černík, M. (ed.). *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vydavatelství VŠCHT Praha, 356 str.
- Kang K.C., Ju J.H., Kim S.S., Baik M.H., Rhee S.W., 2011. Sorption of aqueous Pb<sup>2+</sup> ion on synthetic manganese oxides-intercalated with exchangeable cations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17: 565–569
- Kavangah P.J., Farago M.E., Thornton I., Braman R. S., 2015. Bioavailability of arsenic in soil and mine wastes of the Tamar valley, SW England. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 9(3): 77–81
- Krug E.C., Frink Ch.R., 1983. Acid Rain on Acid Soil: A New Perspective. *Science*, 5: 520–525
- Knytl V., 2013. *Stabilita a efektivita nového sorbentu na bázi oxidu Mn v kontrastních půdách*. Diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 55 str.
- 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
- Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L., 2010a. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide 1. Stirred-Flow Experiments. *Environmental Science and Technology*, 44(22):8460–8466
- Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Zhu M., Livi K.J.T., Sparks D.L., 2010b. Crystalline Manganese-Oxide. 2. Results from X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Environmental Science and Technology*, 44(22): 8467–8472
- Landrot G., Ginder-Vogel M., Livi K., Fitts J.P., Sparks D.L., 2012. Chromium(III) Oxidation by Three Poorly Crystalline Manganese(IV) Oxides. 2. Solid Phase Analyses. *Environmental Science and Technology*, 46(21): 11601–11609
- Li J., Jia Ch., Lu Y., Tang S., Shim H., 2015. Multivariate analysis of heavy metal leaching from urban soils following simulated acid rain. *Microchemical Journal*, 122: 89–95

- Macgregor K., MacKinnon G., Farmer J.G., Graham M.C., 2015. Mobility of antimony, arsenic and lead at a former antimony mine, Glendinning, Scotland. *Science of the Total Environment*, 529: 213–222
- Martin T.A., Ruby M.V., 2004. Review of *In situ* Remediation Technologies for Lead, Zinc, and Cadmium in Soil. *Remediation Journal*, 14(3): 37–53
- Matějů V., 2006. *Kompéndium sanačnických technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, 280 str.
- McKenzie R.M., 1989. Manganese Oxides and Hydroxides. In: Dixon, J. B., Weed, S. B. (ed.). *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, str. 439–461
- Mendez M.O., Maier R.M., 2008. Phytostabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid Environments—An Emerging Remediation Technology. *Environmental Health Perspectives*, 116(3): 278–283
- Michálková Z., Komárek M., Šillerová H., Della Puppa L., Joussein E., Bordas F., Vaněk A., Ettler V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, 146: 226–234
- Millaleo R., Reyes D.M., Ivanov A.G., Mora M.L. a Alberdi M., 2010. Manganese as essential and toxic element for plants transport, accumulation and resistance mechanisms. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(4): 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
- O'Day P.A., Vlassopoulos D., 2010. Mineral-Based Amendments for Remediation. *Elements*, 6: 375–381
- O'Reilly S.E., Hochella M.F., Jr., 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4471–4487
- Pakarinen J., Koivula R., Laatikainen M., Laatikainen K., Paatero E., Harjula R., 2010. Nanoporous manganese oxides as environmental protective materials—Effect of Ca and Mg on metals sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 180: 234–240
- Parikh S., Lafferty B., Meade T.G., Sparks D.L., 2010. Evaluating Environmental Influences on As<sup>III</sup> Oxidation Kinetics by a Poorly Crystalline Mn-Oxide. *Environmental Science and Technology*, 44: 3772–3778
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 2013. *Description of input and examples for PHREEQC version 3 —A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 str.
- Peña J., Bargar J., Sposito G., 2015. Copper sorption by the edge surfaces of synthetic birnessite nanoparticles. *Chemical Geology*, 396: 196–207
- Post J.E., 1999. Manganese oxide minerals: *Crystal structures and economic and environmental significance*. PNAS, 96(7): 3447–3454

- Qusti H.A., 2014. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using manganese oxide nanofibers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 3394–3399
- Rauret G., López-Sánchez J.-F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C. B., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H. a Quevauviller P, 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(3): 228–233
- Rieuwerts J.S., Farago M., Cikrt M., Bencko V., 1999. Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 58: 317–335
- Schintzer M., 1991. Soil organic matter—the next 75 years. *Soil Science*, 151(1): 41–58
- Schwertmann, Taylor, 1977. Iron oxides. In: Dixon J.B., Weed S.B. (ed.). *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, str. 439–461
- Soil Survey Staff, 1999. *Soil Taxonomy*, second ed. NRCS USDA, Washington, DC
- Tack F.M.G., Meers E., 2010. Assisted Phytoextraction: Helping Plants to Help Us. *Elements*, 6: 383–388
- The Document Foundation, 2015. *LibreOffice 4.4.4.3*.
- Tighe M., Lockwood P.V., Ashley P.M., Murison R.D., Wilson S.C., 2013. The availability and mobility of arsenic and antimony in an acid sulfate soil pasture system. *Science of the Total Environment*, 463–464: 151–160
- Tomášová Z., 2013. *Stabilita sorbentu na bázi amorfního oxidu Mn v závislosti na pH*. Bakalářská práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 28 str.
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA), 1999. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Directive, vol. 9200. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 4–17
- Váňa V., 2010. Fytoremediace s využitím energetických rostlin a dekontaminačních substrátů. In: Černík, M. (ed.) *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vydavatelství VŠCHT Praha, 356 str.
- Villalobos M., Bargar J., Sposito G., 2005. Mechanisms of Pb(II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide. *Environmental Science and Technology*, 39(2): 569–576
- Wang S., Mullinga C.N., 2009. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. *Chemosphere*, 74: 274–279
- Wang Y., Feng X., Villalobos M., Tan W., Liu F., 2012a. 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
- Wang X., He M., Lin Ch., Gao Y., Zheng L., 2012b. Antimony(III) oxidation and antimony(V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Chemie der Erde*, 72(4): 41–47

Wilson S.C., Lockwood P.V., Ashley P.M., Tighe M., 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*, 158: 1169–1181

[web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/biogenni\\_prvky/mn.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/biogenni_prvky/mn.htm)

(Multimediální učební texty z výživy rostlin, kapitola Mangan, autor kapitoly Richter R., navštíveno 1. 6. 2015)

[www.mineral.cz](http://www.mineral.cz) (navštíveno 15. 5. 2015)

[www.soletanche.cz](http://www.soletanche.cz) (navštíveno 12.6.2015)

[www.velebil.net](http://www.velebil.net) (navštíveno 15. 5. 2015)

[www.zakladani.cz](http://www.zakladani.cz) (navštíveno 12.6.2015)

Xu W., Wang H., Liu R., Zhao X., Qu J., 2011. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe–Mn Binary Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363: 320–326

Ying S.C., Kocar B.D., Fendorf S., 2012. Oxidation and competitive retention of arsenic between iron- and manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96:294–303

Zaman M.I., Mustafa S., Khan S., Xing B., 2009a. Effect of phosphate complexation on Cd<sup>2+</sup> sorption by manganese dioxide ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>). *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(1): 9–19

Zaman M.I., Mustafa S., Khan S., Xing B., 2009b. Heavy metal desorption kinetic as affected by of anions complexation onto manganese dioxide surfaces. *Chemosphere*, 77(6): 747–755

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 Mn<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4): 520–526

Zhang G., Qu J., Liu H., Liu R., Wu R., 2007. Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Research*, 41(9): 1921–1928

Zhang G., Liu H., Qu J., Jefferson W., 2012. Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe–Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca<sup>2+</sup>, and humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 366: 141–146