



Česká zemědělská univerzita v Praze  
**Fakulta životního  
prostředí**

# VYUŽITÍ SYNTETICKÉHO OXIDU MANGANU KE SNÍŽENÍ TRANSPORTU KOVŮ PŮDNÍM PROFILEM

*Petr Ouředníček, Zdeněk Soldán, Ondřej Nedvěd &  
Lukáš Trakal*



# Obsah přednášky

## Úvod do problematiky

Sledované kovy

Možnosti sanace

## Amorfní oxid manganu

## Metodika experimentů

Materiály

Vsádkové experimenty

Kolonové experimenty

Analytické metody

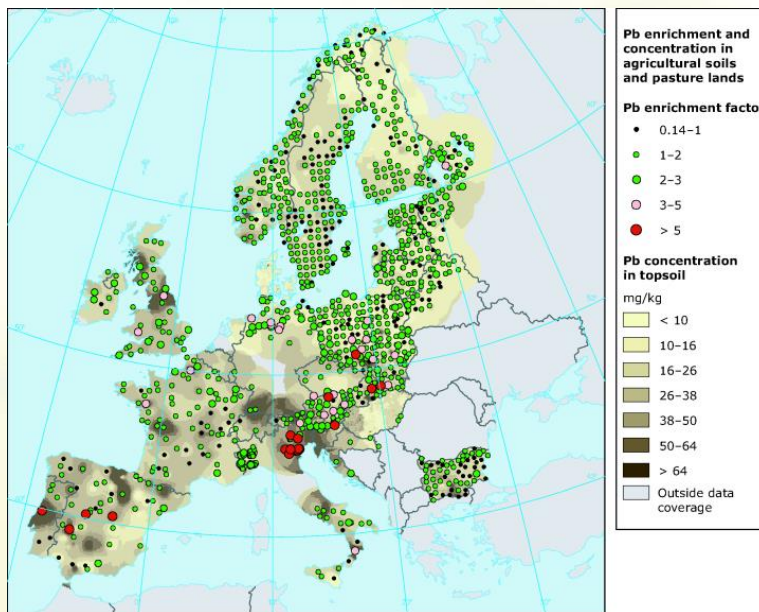
## Výsledky

## Závěr

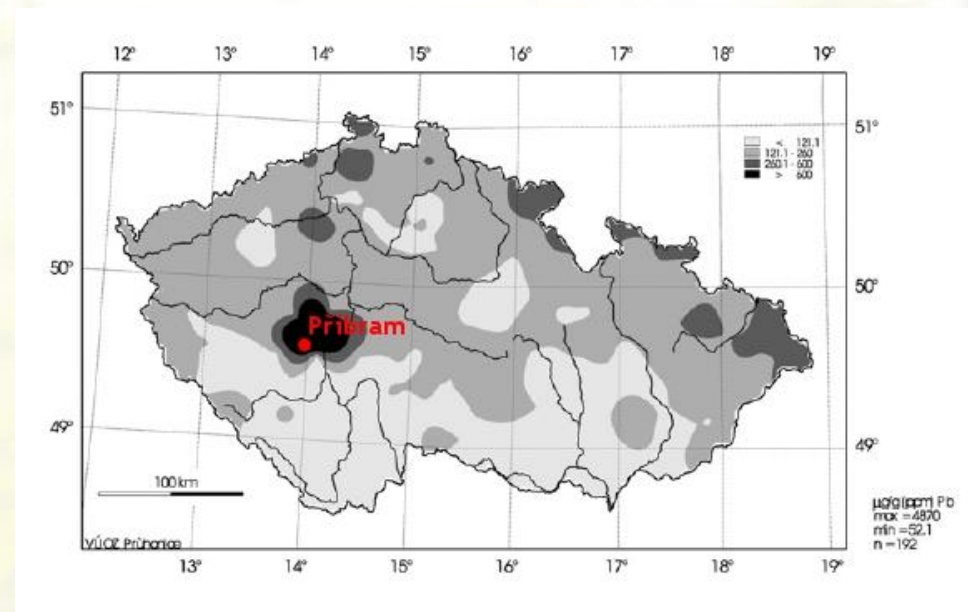


# Úvod do problematiky

- velká část životního prostředí kontaminována kovy a metaloidy (potenciálně toxické)
- vyvinout levnou, účinnou a šetrnou metodu remediacce pro kontaminované prostředí



Koncentrace Pb v Evropě, svrchní vrstva půdy [1]



Koncentrace Pb v ČR, svrchní vrstva půdy [2]

Zdroje a literatura: [1] online: eea.europa.eu; [2] SUCHARA, I., SUCHAROVÁ, J. (2002): Water, Air, Soil Pollut., 136: 289–316.



# Sledované kovy

## Pb

- Nízká mobilita
- Sorpce na jílové minerály a organická složka půdy <sup>[1]</sup> (× Fulvokyseliny mohou zvyšovat mobilitu) <sup>[2]</sup>
- Formy v půdě :  $Pb^0$ ,  **$Pb^{2+}$**  <sup>[3]</sup>

## Zn

- Vyšší mobilita
- Formy v půdě:  **$Zn^{2+}$** ,  $Zn(OH)^+$  <sup>[3]</sup>
- Sorpce: jílové minerály, karbonáty, hydratované oxidy Fe a Mn <sup>[4]</sup>

### Zdroje a literatura:

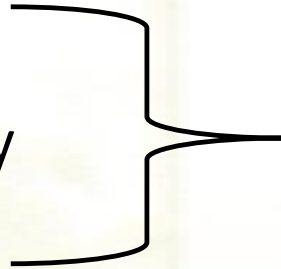
[1] Cibulka J. (1991), Academia, 427 s. ISBN 80-200-0401-7; [2] Beneš S. (1994), Agrospoj, 159 s. ISBN 80-7084-090-0; [3] Raclavská H. (1998), VŠB-Technická univerzita, 111 s. ISBN 80-7078-508-X; [4] Raclavská H.; Kuchařová J.; Plachá D. (2008) MŽP Praha.



# Možnosti sanace

## Konvenční metody:

- Odtěžení zeminy
- Chemické čištění zeminy
- Fytoremediace



**Finančně velmi  
nákladné či časově  
zdlouhavé**

**Založeno na principu snižování celkové koncentrace polutantů.**

## Biosorpční a chemisorpční metody:

- Vhodné sorpční materiály (biochar,  $\text{Fe}^0$ , AMO, ...)

**Založeno na fixaci kontaminantů, celková koncentrace polutantů zůstane prakticky neměnná.**



# Amorfní oxid manganu

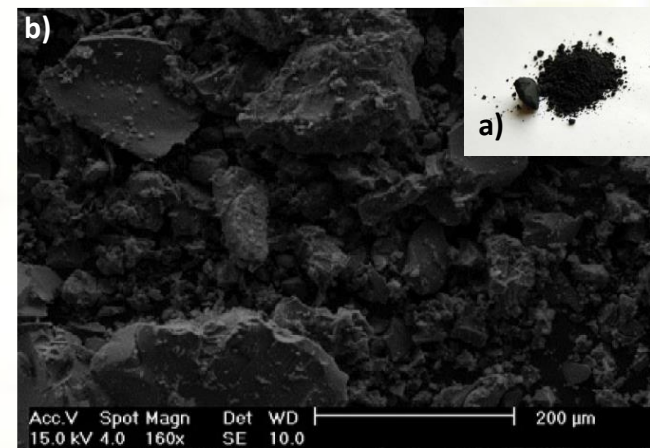
Příprava (Ching et al., 1997)



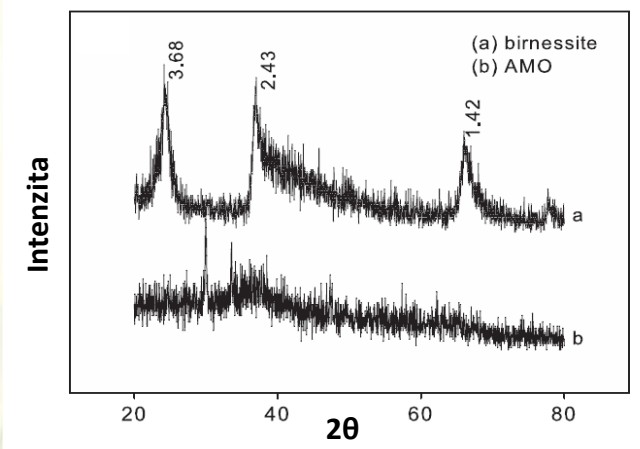
- Inovativní materiál
- Není zcela amorfní, residua po reakci (C, K, oxaláty)
- Možná destabilizace organické složky půdy

	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>ZPC</sub>	CEC [meq/100g]	SSA[m <sup>2</sup> /g]
Birnesit	3,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	247 ± 0,1	76,5
AMO	8,1 ± 0,3	8,3 ± 0,1	34 ± 0,1	14,8

Srovnání vybraných parametrů AMO × Birnesit [1]



Fotografie a) AMO b)SEM AMO [2]



XRD spektrum AMO × Birnesit [1]

## Zdroje a literatura:

[1] Della Puppa et al. (2012), Journal of Colloid and Interface Science Volume 399, 1 June 2013, Pages 99–106;

[2] Etlér et al. (2014), Geoderma Volumes 214–215, February 2014, Pages 2–9



Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního  
prostředí



# Testované hypotézy

H1:

Syntetický oxid manganu má signifikantní vliv na zvýšení sorpční účinnosti kontaminované půdy

H2:

Extrakce Pb a Zn pomocí loužicích činidel bude v případě použití AMO signifikantně snížena oproti kontrole



# Cíle experimentů

Provedení sorpčních vsádkových a kolonových experimentů k získání základních charakteristik sorpce

Stanovení maximální sorpční kapacity půdy ošetřené i neošetřené AMO na základě modelů sorpčních izoterem a sorpční účinnosti

Posouzení vhodnosti AMO jako sorbentu na základě výsledků sorpčních experimentů a analýzy organického i celkového uhlíku





# Trhové Dušníky, Příbram



## Kontaminace Pb a Zn:

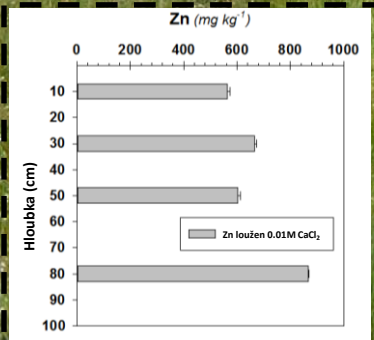
- Odkaliště – protržení hrází
- Popílek z hutí (atm. depozice)

pH	TOC [%]	CEC [mmol/kg]	DOC [mg/kg]
5,7 ± 0,1	3,72	134 ± 3	146

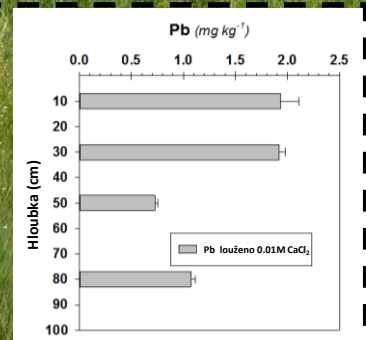
Vybrané charakteristiky půdy

Zn	Pb	Cd	Al	Fe	As
5379	4067	60	19693	31680	169

Celkový obsah rizikových kovů v půdě [mg/kg]



Biodostupnost Zn



Biodostupnost Pb

Řeka Litavka

# Metodika experimentů

## MATERIÁLY

### EXPERIMENTÁLNÍ PŮDA

- Půda ze svrchní vrstvy (0-25 cm)
- Vysušena a homogenizována ošetřena AMO (2% w/w) [1]
- Část půdy inkubována 7 dní na 80% plné vodní kapacity

### REAKČNÍ ROZTOKY

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (p.a)
- Elektrolyt: 0,01 M  $\text{NaNO}_3$ ,
- pH upravováno 0,1 M  $\text{HNO}_3$  či  $\text{NaOH}$



Zdroje a literatura: [1] Metodika dle: Komárek, M. – Trakal L., Michálková, Z. – Della Puppa, L. 2013, Goldschmidt 2013, Florence, Italy





# Metodika experimentů

## VSÁDKOVÉ SORPČNÍ EXPERIMENTY

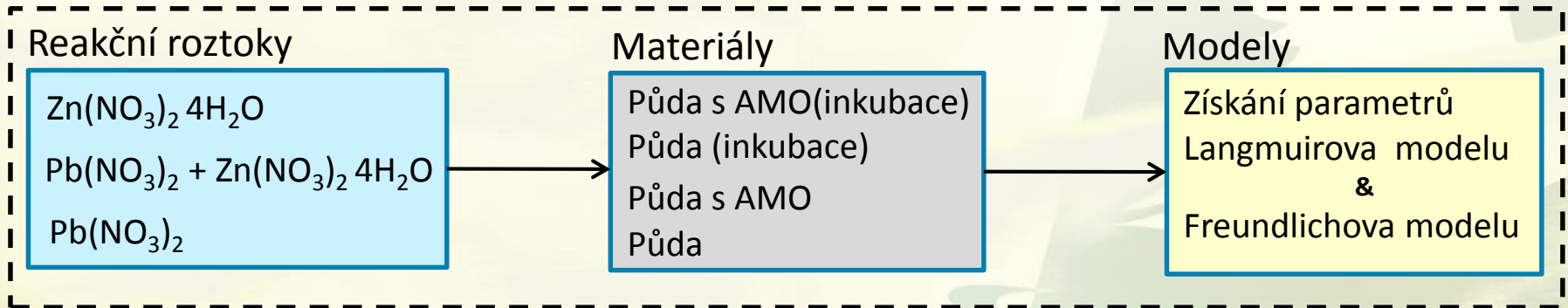
- Reakční kinetika pro stanovení rovnováhy
- Koncentrace roztoků 0,05 – 12 mM
- Navážka materiálu 1 g
- Popis sorpce dle:
  - (a) Langmuirova modelu
  - (b) Freundlichova modelu

$$(a) S = \frac{S_{\max} KC}{1 + KC}$$

$$(b) S = K_f C^n$$

S – sorpce, C – rovnovážná koncentrace  
K – parametr Langmuirova modelu  
 $S_{\max}$  – maximální sorpční kapacita  
 $K_f, n$  – parametry Freundlichova modelu

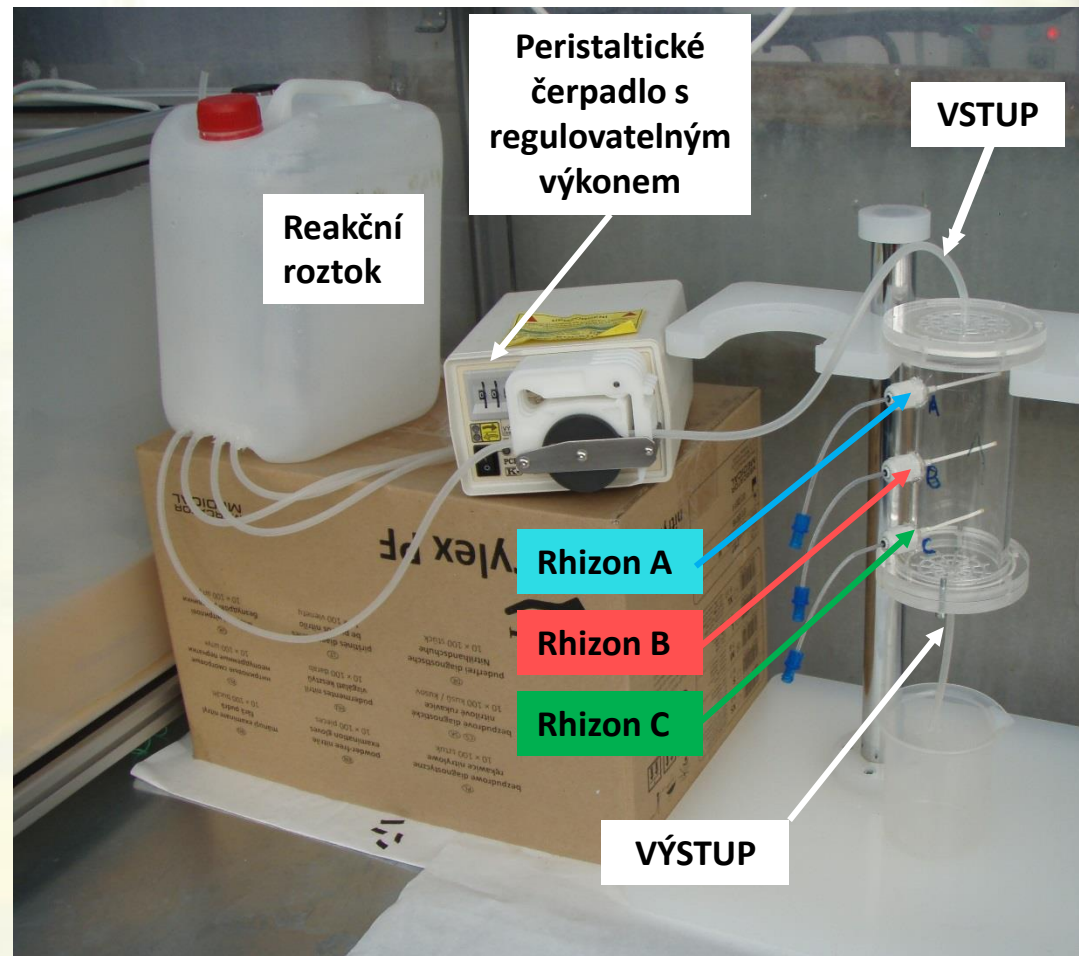
### Schéma vsádkových experimentů



# Metodika experimentů

## KOLONOVÉ SORPČNÍ EXPERIMENTY

- Zatím nedokončeno, stále probíhají
- Časové kroky odběrů  
0 – 264 hodin
- Saturační série
- Extrakce  $\text{NaNO}_3$
- Extrakce  $\text{HNO}_3$





# Metodika experimentů

## ANALYTICKÉ METODY

ICP-OES (Agilent Technologies 720 Series)

TOC analyzér (Shimadzu TOC-L Series)

pH,Eh,EC elektroda (METTLER TOLEDO)

Skenovací elektronový mikroskop (JEOL JSM-7800F)



ICP-OES [1]



TOC-L [2]



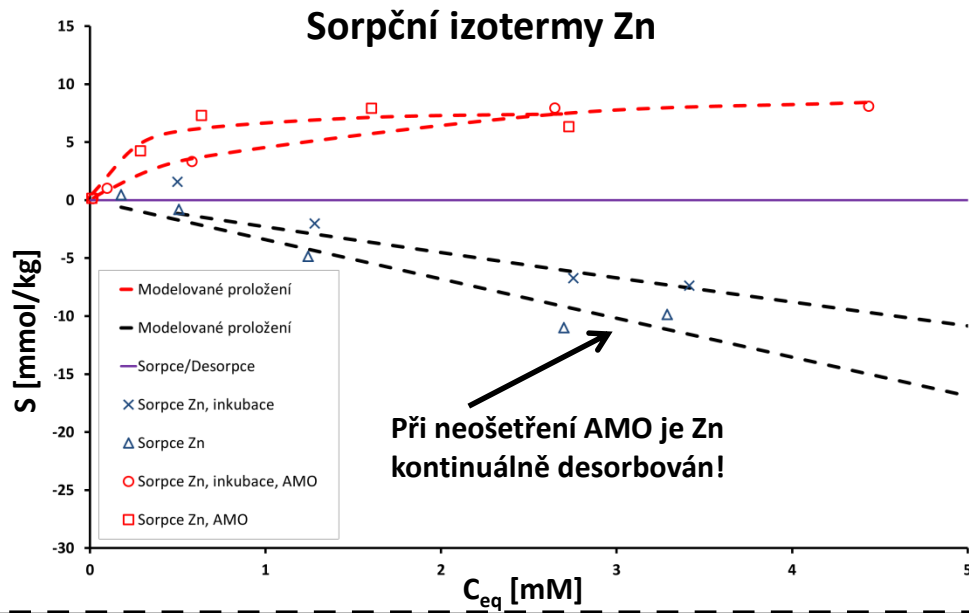
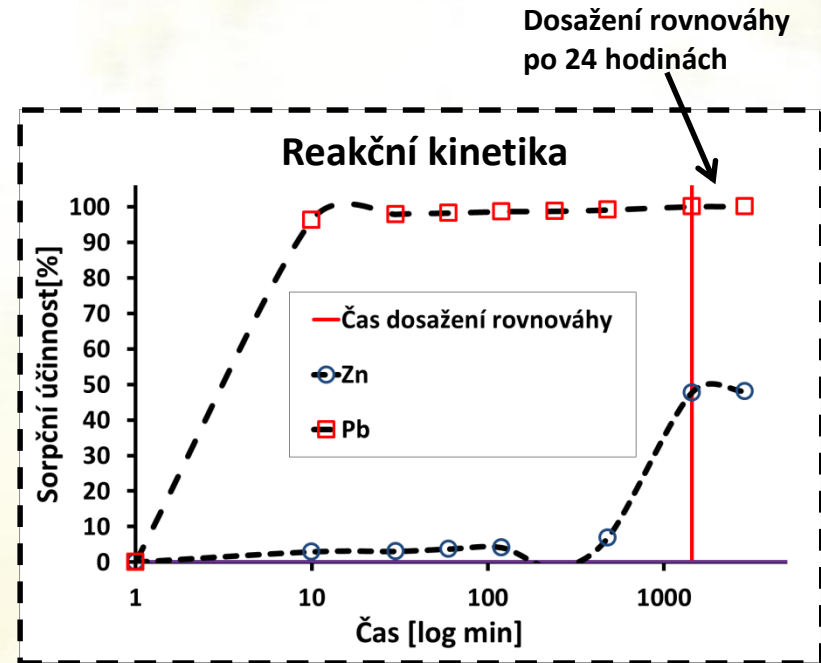
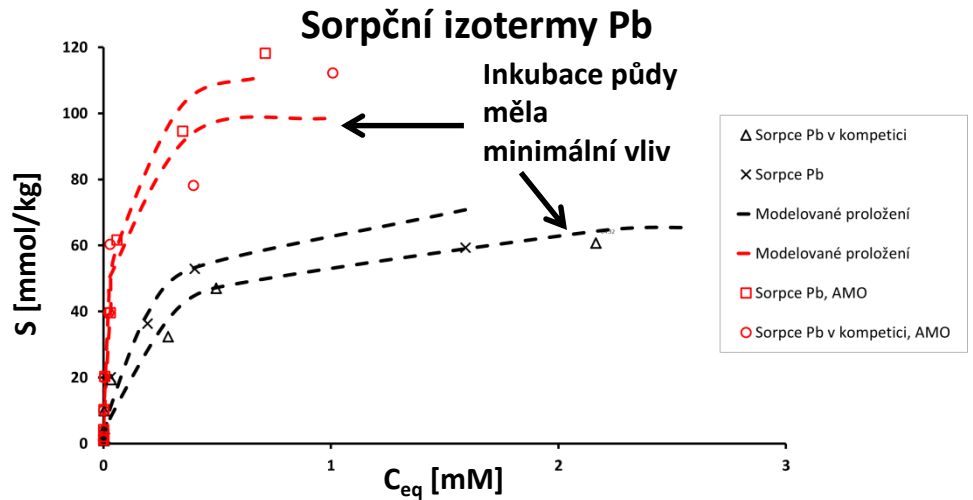
SEM [3]

**Zdroje a literatura:** [1] online: <http://www.chem.agilent.com>; [2] online: <http://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l.html>;  
[3] online: <http://www.jeolusa.com/PRODUCTS>



# Výsledky

## VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY



# Výsledky

## VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY

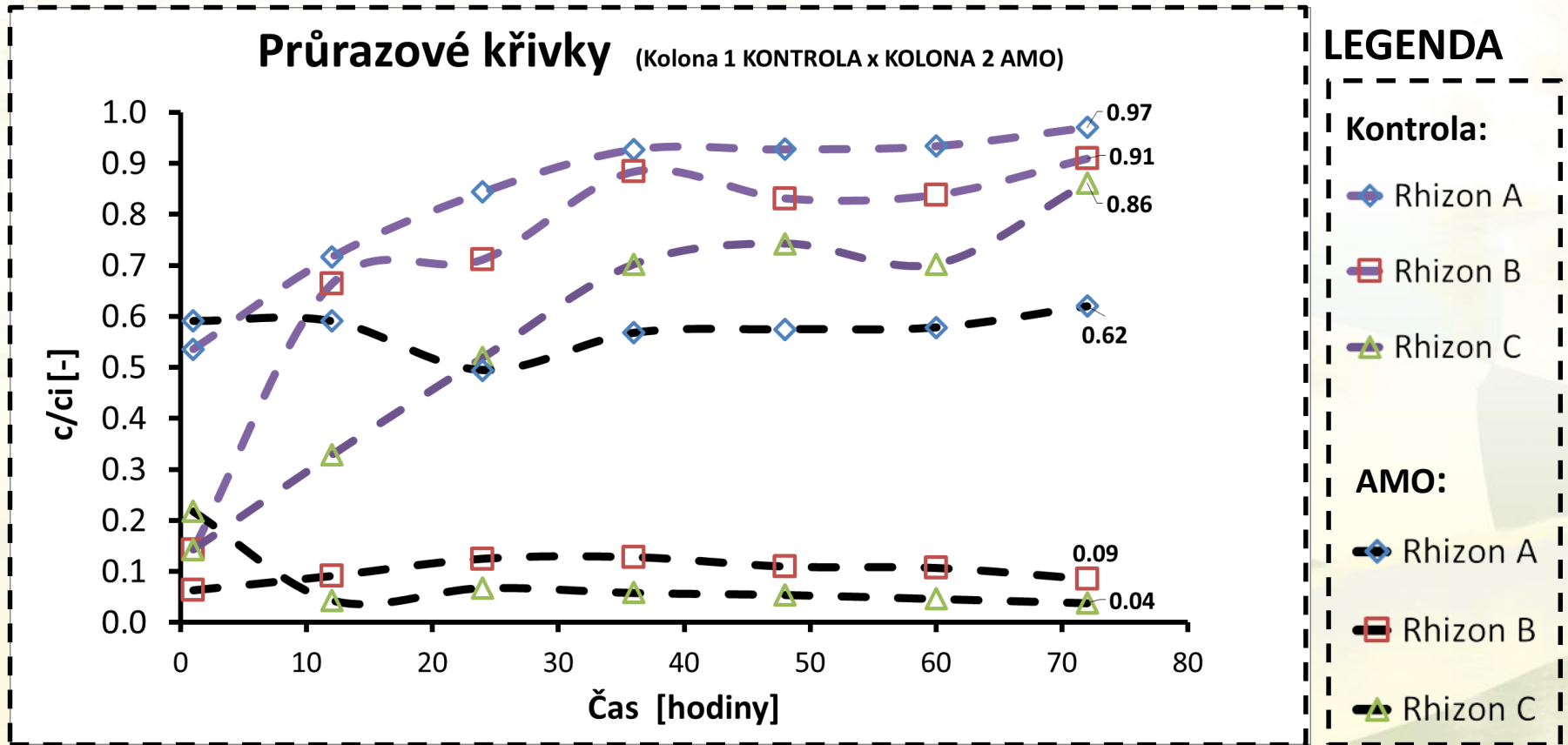
Kov	Sorbent	Freundlichův model		E	Langmuirův model		E
		$K_f$	n		K	$S_{max}$	
Pb	AMO	<b>142</b>	0,41	<i>0,95</i>	15,9	<b>121</b>	<i>0,99</i>
	AMO (inkubace)	121	0,34	<i>0,90</i>	48,1	106	<i>0,94</i>
	PŮDA-kontrola	61,1	0,35	<i>0,91</i>	5,03	79,7	<i>0,92</i>
	PŮDA-kontrola(inkubace)	66,6	0,35	<i>0,94</i>	4,75	87,7	<i>0,94</i>
Pb (Pb vs Zn)	AMO	<b>114</b>	<b>0,37</b>	<i>0,95</i>	<b>32,2</b>	<b>102</b>	<i>0,94</i>
	AMO (inkubace)	98,5	0,34	<i>0,93</i>	25,0	98,3	<i>0,92</i>
	PŮDA-kontrola	50,6	0,33	<i>0,97</i>	3,83	72,1	<i>0,95</i>
	PŮDA-kontrola(inkubace)	58,1	0,31	<i>0,95</i>	6,08	75,2	<i>0,94</i>
Zn (Zn vs Pb)	AMO	4,17	0,25	<i>0,95</i>	5,59	7,90	<i>0,91</i>
	AMO (inkubace)	<b>3,67</b>	<b>0,77</b>	<i>0,96</i>	<b>0,88</b>	<b>10,6</b>	<i>0,99</i>
	PŮDA-kontrola	-	-	<i>0,98</i>	0,0	-	<i>0,98</i>
	PŮDA-kontrola(inkubace)	-	-	<i>0,94</i>	0,0	-	<i>0,94</i>
Zn	AMO	22,8	0,88	<i>0,97</i>	<i>0,61</i>	<b>66,8</b>	<i>0,99</i>
	AMO (inkubace)	33,3	0,52	<i>0,93</i>	4,87	39,5	<i>0,95</i>
	PŮDA-kontrola	9,43	0,47	<i>0,95</i>	0,87	22,9	<i>0,99</i>
	PŮDA-kontrola(inkubace)	6,24	0,59	<i>0,99</i>	0,87	24,3	<i>0,99</i>

Výsledky Freundlichova a Langmuirova modelu.  
Nejnižší hodnoty zvýrazněny červeně, nejvyšší hodnoty tučně.



# Výsledky

## KOLONOVÉ EXPERIMENTY

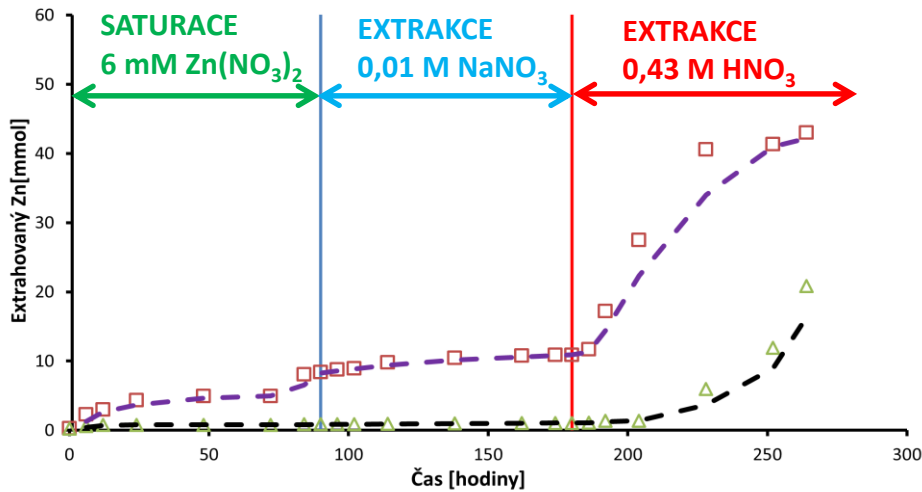




# Výsledky

## KOLONOVÉ EXPERIMENTY

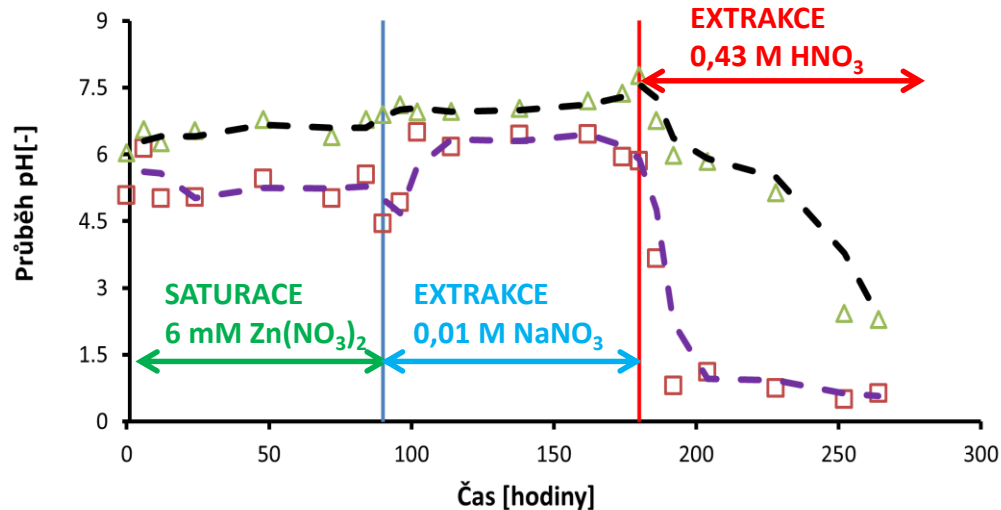
Kumulativní množství Zn (Kolona 1 KONTROLA x KOLONA 2 AMO)



### LEGENDA

- Kontrola
- △ AMO
- Trend Kontrola
- Trend AMO

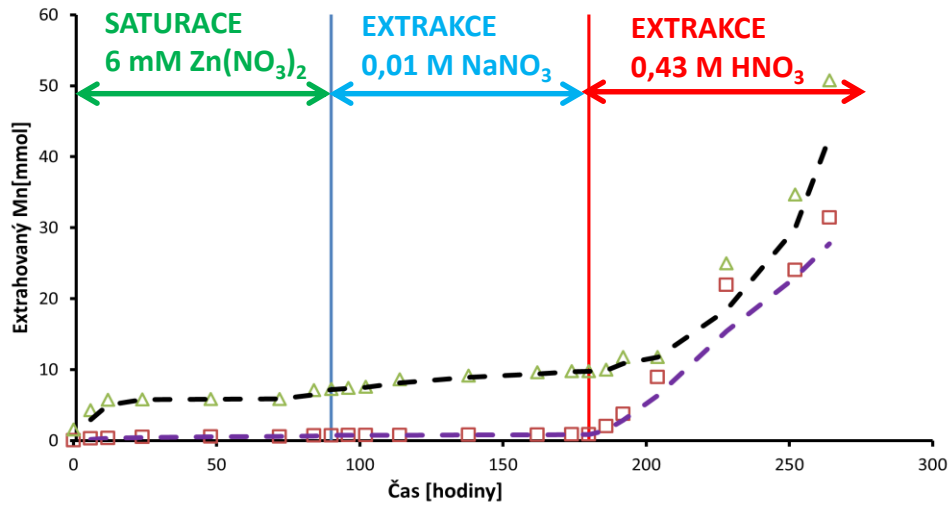
Průběh pH (Kolona 1 KONTROLA x KOLONA 2 AMO)



# Výsledky

## KOLONOVÉ EXPERIMENTY

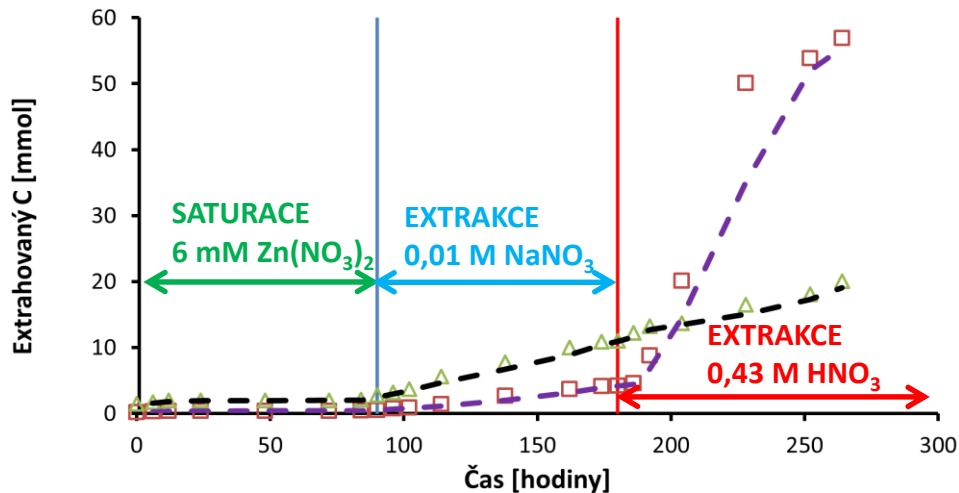
Kumulativní množství Mn (Kolona 1 KONTROLA x KOLONA 2 AMO)



### LEGENDA

- Kontrola
- △ AMO
- Trend Kontrola
- Trend AMO

Kumulativní množství TC (Kolona 1 KONTROLA x KOLONA 2 AMO)



# Závěr

- AMO je vhodným sorbentem ke stabilizaci Pb (ošetření × neošetření půdy sorbentem -  $S_{\max}$  **121** × **79** mmol/kg) i Zn ( **66** × **23** mmol/kg )
- AMO zvyšuje a stabilizuje pH půdy
- Průrazové křivky kolonových experimentů ukazují vysokou sorpci Zn při ošetření půdy AMO
- Kolonové experimenty prokázaly stabilizaci extrakce Zn při ošetření půdy AMO
- Nutno provést další experimenty zaměřené na stabilitu organické složky půdy



# Plánované pokračování práce

Data z kolonových a vsádkových experimentů jako vstup pro:

- **Speciační model PHREEQC**
- **Hydropedologický model HYDRUS 1D**  
(inverzní úloha k optimalizaci hydraulických parametrů kolony)
- **Komplexní hydrogeochemický model HP1**  
(simulace transportu Pb a Zn v koloně)





# Poděkování

Tato práce byla financována:

**Ministerstvem školství, mládeže a  
tělovýchovy (COST CZ LD13068)**

**Grantovou agenturou České republiky  
(GAČR 14-02183P)**

**Interní grantovou agenturou FŽP (IGA-  
20144217).**



# DĚKUJI VÁM ZA POZORNOST

