

## MODELOVÁNÍ REDISTRIBUCE TOXICKÝCH PRVKŮ V ŘÍČNÍCH SEDIMENTECH

ZDENĚK BOROVEC

Ministerstvo životního prostředí, Vršovická 65, 100 10 Praha 10,  
e-mail: borovec@env.cz

Došlo dne 15.III.2000

Klíčová slova: toxické prvky, sekvenční analýza, říční sedimenty, modelování, redistribuce

### Obsah

1. Úvod
2. Odběr vzorků a jejich laboratorní úprava
3. Sekvenční analýza
4. Chemická analýza
5. Výsledky a diskuse
6. Závěr

### 1. Úvod

Mobilita a redistribuce toxických prvků v terestrickém a akvatickém prostředí jsou ovlivněny chemickým stavem prvků, které se dostaly do vody z přírodních nebo antropogenních zdrojů, charakterem vzájemně působících procesů (sorpcie/desorpcie, srážení, koprecipitace, tvorba anorganických a organických komplexů atd.), chemickým složením vody, intenzitou promíchávání obou fází, velikostí částic pevné fáze, dobou kontaktu, koncentrací a složením pevné fáze, změnami pH a oxidačně redukčního potenciálu<sup>1,2</sup>.

Z hlediska redistribuce prvků se v akvatickém prostředí jednotlivé složky sedimentu chovají rozdílně, proto je pro posouzení ekotoxikologického rizika těchto prvků žádoucí znát nejen jejich celkový obsah v sedimentu, ale především jejich rozdělení (speciati) mezi individuálními složkami pevné fáze a charakter jejich vazby. Teoretický přístup k řešení tohoto problému není možný pro nedostatek přesných termodynamických dat.

Předmětem této práce bylo zjistit rozdělení Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn mezi složkami říčního sedimentu a experimentálně osvětlit jejich možnou migraci a redistribuci při změnách přírodních podmínek vyvolaných:

- redukčním prostředím s bakteriální aktivitou po pohřbení (převrstvení) sedimentu,
- vymrazením kapaliny, vyvolané zmrznutím sedimentu mimo řeku,
- provzdušněním anoxického sedimentu po jeho resuspenzaci,
- vysušením sedimentu.

Distribuce prvků mezi složkami sedimentu byla zjištěna šestistupňovou sekvenční extrakcí řadou chemických činidel s rostoucí reaktivitou<sup>3</sup>.

### 2. Odběr vzorků a jejich laboratorní úprava

Anoxická bahna byla pro toto studium odebrána ze čtyř antropogenně kontaminovaných lokalit v místech jejich přirozených akumulací mimo hlavní proud řeky Labe mezi Kolínem a Nymburkem z hloubky ~50 cm. Uvedené výsledky jsou průměrnými hodnotami. Vzorky byly odebrány do tmavých polyethylenových lahví. Po odběru vzorků v terénu a po laboratorní úpravě byly probublány plynným N<sub>2</sub> tak, aby obsah kyslíku byl minimální. V laboratoři byla na sítěch oddělena zrnitostní frakce ≤63 μm, která byla rozdělena na čtyři dílčí vzorky:

- A, původní vzorek říčního sedimentu, odebraný v anoxickém prostředí;
- B, suspenze anoxického sedimentu byla probublávána po dobu 48 hodin filtrovaným vzduchem při laboratorní teplotě;
- C, anoxický sediment byl vymrazen do suchého stavu;
- D, anoxický sediment byl vysušen v proudě horkého vzduchu při 60 °C po dobu 24 hodin.

Takto upravené vzorky byly podrobeny šestistupňové sekvenční extrakci.

Roztoky a pevná fáze, použité pro první čtyři stupně byly před extrakcí probublávány N<sub>2</sub>, stejně jako extrakce prvních 4 stupňů byly provedeny v atmosféře plynného N<sub>2</sub>. Smyslem použití plynného N<sub>2</sub> bylo snížit na minimum transport kovů mezi jednotlivými složkami sedimentu při přípravě vzorků a tím zabránit zkreslení výsledků extrakce<sup>4</sup>. Veškeré operace, od odběru vzorků po sekvenční analýzu, byly provedeny v tmavě zabarvených lahvích, s výjimkou 4. a následujících extrakčních stupňů, neboť redukční účinek oxalátového tlumiče je katalyzován slunečním světlem nebo UV zářením<sup>5</sup>.

### 3. Sekvenční analýza

Po separaci zrnitostní frakce ≤63 μm a úpravě vzorků na čtyři dílčí vzorky byla pro každý vzorek provedena šestistupňová sekvenční analýza podle následujícího postupu<sup>3,4</sup> (obr. 1):

- 1. stupeň: koncentrace výměnných iontů byla ve vzorcích zjištěna extrakcí pevné fáze po dobu 8 hodin roztokem CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> o koncentraci 1 mol.l<sup>-1</sup> při pH 8,3 a laboratorní teplotě; poměr s/l byl 1:20;
- 2. stupeň: obsah prvků, vázaných v karbonátech nebo adsorbovaných na pevné fázi byl zjištěn extrakcí roztokem CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> o koncentraci 1 mol.l<sup>-1</sup> po dobu 5 hodin při pH 4,8 a laboratorní teplotě; pH bylo upraveno kyselinou octovou; poměr s/l byl 1:20. Kersten a Förstner<sup>4</sup> doporučují přidat k výluhům z 1. a 2. stupně EDTA pro zabránění srážení kovů před jejich analytickým stanovením;
- 3. stupeň: obsah prvků, vázaných ve snadno redukovatelných složkách sedimentu (např. v hydratovaných oxidech Mn) byl stanoven extrakcí po dobu 12 hodin roztokem NH<sub>2</sub>OH.HCl o koncentraci 1 mol.l<sup>-1</sup> při pH 2,0 a laboratorní teplotě; pH bylo upraveno kyselinou octovou, poměr s/l byl 1:100. Hydroxylaminhydrochloridem byly snadno převedeny do roztoku špatně krystalované hydratované oxidy Mn, ale k rozpuštění dobře krystalického pyrolusitu (MnO<sub>2</sub>) bylo zapotřebí delší doby (>30 min) (cit.<sup>6</sup>). Z amorfních hydratovaných oxidů Fe, hematitu, goethitu a magnetitu přechází do roztoku jen stopové množství Fe.

Při použití  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  o koncentraci  $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  v 25 % HOAc při teplotě  $96\pm 3^\circ\text{C}$  za občasného míchání po dobu 6 hodin lze však společně rozpustit hydratované oxidy Fe a Mn a tím i zjistit sumární obsah kovů vázaný těmito oxidy<sup>7</sup>;

- 4. stupeň: koncentrace prvků, vázaných na středně redukovatelné složky sedimentu (např. v hydratovaných oxidech Fe), byla zjištěna extrakcí na světle po dobu 4 hodin  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  oxalátovým tlumičem o pH 3,0 při  $80^\circ\text{C}$ ; poměr s/l byl 1:100. Extrakci bylo nutno provést na světle, neboť v tmavém prostředí nedochází k úplnému rozpuštění hematitu a goethitu<sup>6</sup>. Spolu s Fe z hydratovaných oxidů se do roztoku uvolnily Al a Si z amorfních hydratovaných oxidů a z jílových minerálů o špatně uspořádané struktuře<sup>8</sup>.
- 5. stupeň: obsah prvků, vázaných v sulfidech a v „labilní“ organické hmotě byl zjištěn extrakcí 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  při pH 2 a  $80^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin; acidita byla upravena  $\text{HNO}_3$  a poměr s/l byl 1:100. Odcentrifugovaná pevná fáze byla promyta roztokem  $\text{NH}_4\text{OAc}$  o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  v 6 %  $\text{HNO}_3$ . Pro selektivní odlišení kovů, vázaných v sulfidech a v organické hmotě je nutno<sup>9</sup> provést extrakci s  $\text{H}_2\text{O}_2$  v přítomnosti kyseliny askorbové;
- 6. stupeň: obsah prvků vázaných v reziduu byl zjištěn extrakcí vzorků horkou konc.  $\text{HNO}_3$  s 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2:1). Tessier at al.<sup>10</sup> použili k tomuto účelu pro reziduum obsahující smektity nebo kaolinitové minerály směs  $\text{HF}+\text{HClO}_4$  (2:1) nebo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  při  $290^\circ\text{C}$ .

Poslední, 6. stupeň, není ve výsledcích uváděn, neboť sloužil pouze pro kontrolu analýzy, kdy byly srovnávány sumární obsahy uvolněných prvků ze všech šesti stupňů s jejich obsahem, zjištěným kompletní elementární analýzou původního vzorku o velikosti zrn  $\leq 63 \mu\text{m}$ .

Ze studovaných prvků vykazovaly nejvýraznější asociaci s reziduální frakcí Fe (cca 40 % z celkového obsahu zůstává vázáno v reziduu), Cr a Ni (po 30 %); to znamená, že v předmětných sedimentech jsou tyto prvky převážně terestrického původu. Obsah ostatních prvků vázaných v reziduální frakci klesal v pořadí  $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cd}$ , což znamená, že v této posloupnosti roste jejich antropogenní původ<sup>3</sup>.

#### 4. Chemická analýza

Koncentrace prvků uvolněných do roztoku při extrakci byla po oddělení pevné fáze centrifugací při 5000 rpm stanovena metodou atomové absorpční spektrometrie na přístroji Varian model SpectrAA-300P; měření bylo provedeno s korekcí neselektivní absorpce pomocí deuteriového kontinua. Koncentrace prvků pod hranicí detekce plamenové techniky byla zjištěna za použití spektrometru firmy Varian model SpectrAA-300Z a grafitového atomizéru v argonové atmosféře. Vyhodnocení výsledků měření bylo provedeno metodou kalibrační křivky, kde složení roztoků se co nejvíce blížilo analyzovaným vzorkům. Pro ověření metody byly změřeny vždy 3–4 vzorky v každé sadě metodou standardního přídatku.

#### 5. Výsledky a diskuse

A. Ve studovaných anoxických sedimentech bylo v průměru 60 % Mn a 35 % Fe vázáno v karbonátech nebo adsorbováno

na zrnech pevné fáze, zbytek byl výměnný amonium acetátem (téměř 20 % Mn a 15 % Fe) nebo tvořil samostatnou fázi amorfních hydratovaných oxidů manganu (10 %) a železa (30 % Fe). To je konzistentní s řadou jiných studií<sup>11,12</sup>, podle nichž je v redukčním prostředí sedimentů více než 1/3 Fe ve formě volných částic amorfního hydratovaného oxidu Fe(III), který může koexistovat se sulfidy. Na rozdíl od ostatních prvků bylo organickou hmotou nebo též v sulfidech vázáno nejmenší množství obou kovů (2 % Mn a 10 % Fe); jejich obsah se jen nepatrně zvýšil po vymrazení anoxických sedimentů, po probublání anoxické suspenze vzduchem i po vysušení sedimentů na vzduchu. V přírodních vzorcích z oxické zóny (označ. E) bylo vázáno v organické hmotě/sulfidech pouze 14 % Mn a 16 % Fe.

Byla zjištěna dominantní úloha organických substrátů pro vazbu Cu (94 %), Cd (91 %) a Pb (72 %) (obr. 1), která je zvláště významná pro přenos těchto prvků do biologického systému. Rozdíl ve vazbě těchto prvků organickou hmotou jsou vysvětlovány z hlediska koncepce tzv. „vysokoenergetických“ a „nízkoenergetických“ prvků<sup>13,14</sup>. Měď a Pb reagují přednostně s „vysokoenergetickým“ typem ligandů organické hmoty říčních sedimentů obsahující atomy O, F nebo N, zatímco Cd preferuje „nízkoenergetický“ typ ligandů obsahující  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  nebo  $\text{I}^-$  (cit.<sup>13</sup>). Přestože Cu a Pb preferují stejný typ ligandů, rozdíl mezi množství organickou hmotou vázaného Cu a Pb je patrně ovlivněn schopností Cu tvořit komplexy o větší stabilitě s organickými ligandy než Pb (cit.<sup>15</sup>).

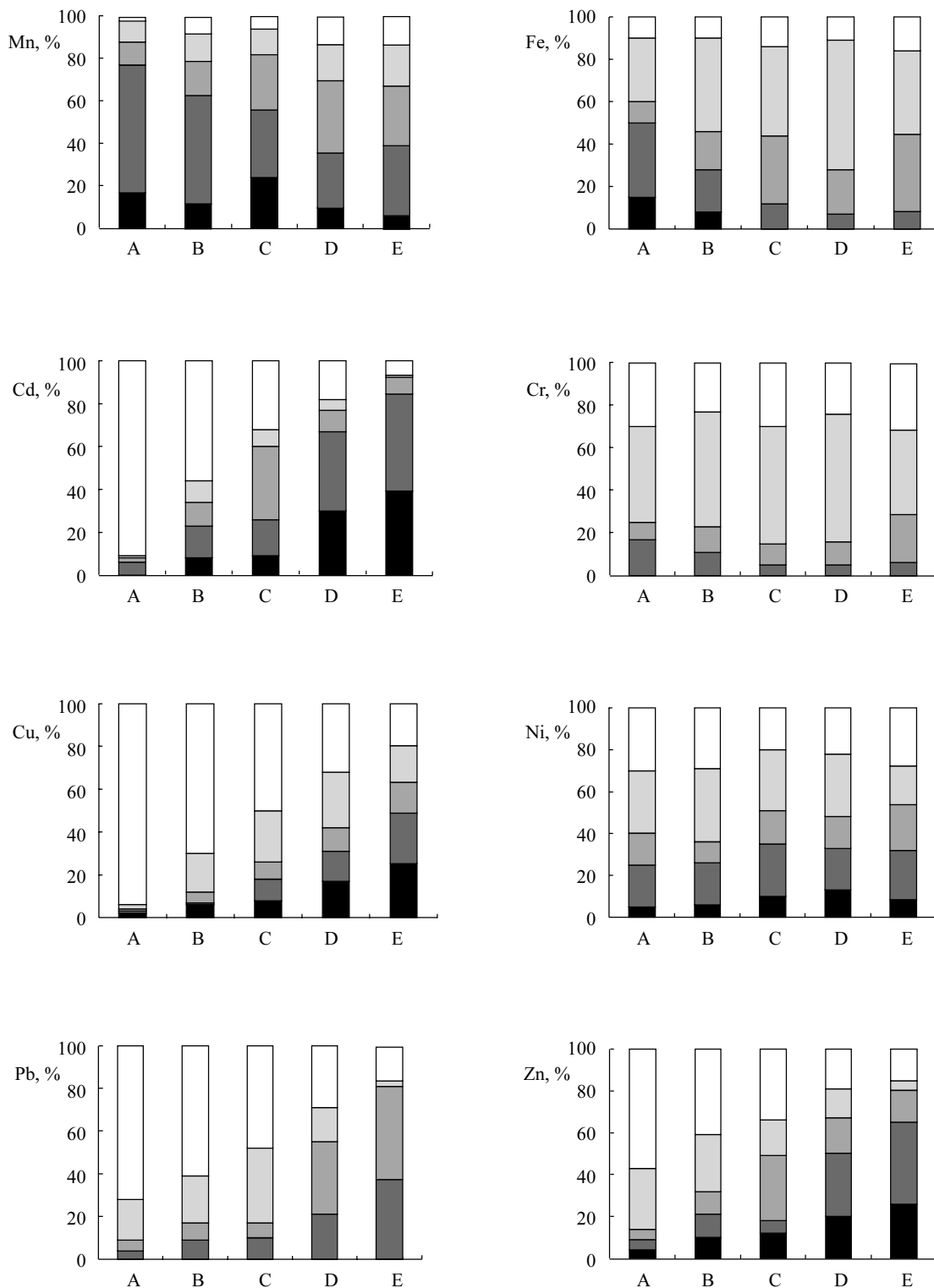
Z ostatních prvků bylo v anoxickém prostředí vázáno téměř 60 % Zn, 30 % Cr a Ni organickou hmotou nebo v sulfidické složce. Zbytek byl hlavně v hydratovaných oxidech Fe (45 % Cr, 30 % Ni a 20 % Zn) a jen malé množství bylo v karbonátové složce (téměř 20 % Cr a Ni). Z těchto prvků bylo pouze 15 % niklu vázáno ještě na hydratovaných oxidech Mn. Žádný ze sledovaných prvků, s výjimkou Mn a Fe (téměř 20 %), se neuvolňuje do intersticiálního roztoku iontovou výměnnou reakcí.

Z výsledků sekvenční analýzy (obr. 1) je patrné, že v anoxickém prostředí byly těžké kovy, s výjimkou Mn a Fe, převážně vázány na organickou hmotu/sulfidy ( $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn}$ ), pouze část na amorfni hydratované oxidy Mn a Fe ( $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb}$ ) a v karbonátové složce ( $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cr}$ ). Je to dáno tím, že v přírodním prostředí došlo po pohřbení sedimentů ke zvýšení redukčního prostředí a následně k rozpouštění hydratovaných oxidů Fe(III) a Mn(IV) za vzniku Fe(II) a Mn(II) a za současného uvolnění toxických prvků vázaných těmito oxidy. K rozpouštění došlo působením redukčních látek, jako jsou organické a anorganické redukčiny, kovy v redukčním stavu v kombinaci s organickými ligandy, nebo kombinace organických reduktantů a ligandů (obr. 2).

V anoxickém sedimentu jsou hydratované oxidy Mn obvykle redukovány Fe(II) nebo S(-II) a hydratované oxidy Fe(III) jsou redukovány S(-II). V sedimentech jsou však další sloučeniny obsahující karbonyly alkoholů, karboxyly, fenolové skupiny nebo thiole schopné redukovat hydratované oxidy Mn (cit.<sup>16</sup>). Nejvýznamnějším reduktantem v říčních sedimentech jsou však metabolické produkty bakterií. Fermentační organismy převádějí organické látky na alifatické kyseliny, aldehydy, alkoholy a další produkty (např. oxalát a pyrohroznan), které jsou velmi účinnými reduktanty hydratovaných

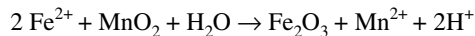
oxidů Mn. Rychlost redukce roste s koncentrací reduktantu a  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Účinným akceptorem elektronů jsou sulfáty, které

přecházejí na nerozpustné sulfidy těžkých kovů. Hydratované oxidy Mn(IV) rovněž oxidují stabilní a pro životní prostředí



Obr. 1. Výsledky sekvenční extrakce sedimentů z řeky Labe (v % celkově extrahovatelného Mn, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn). A – anoxické ( $\text{O}_2$  prosté prostředí) říční sedimenty zrnitostní frakce  $\leq 63 \mu\text{m}$ , B – anoxické sedimenty po odstranění kapaliny vymrazením, C – po probublání suspenze anoxických sedimentů vzduchem, D – po vysušení anoxických sedimentů při  $60^\circ\text{C}$ , E – přírodní oxické sedimenty; stupeň ■ 1., ■ 2., ■ 3., ■ 4., □ 5.

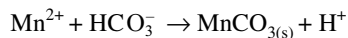
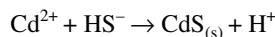
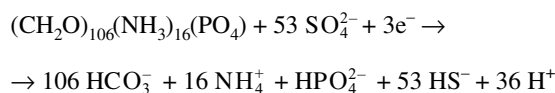
neškodný Cr(III) na mobilní a  $10^4$  až  $10^6$  násobně toxičtější Cr(VI). Naopak při redukcí Cr(VI) vznikající přechodné stavy Cr(V) a Cr(IV) jsou ve vodných roztocích nestálé a snadno disproportionují na Cr(III) a Cr(VI). Oxidací hydratovaných oxidů Mn (IV) přechází As(III) na méně toxický As(V), nebo mohou tyto oxidy v říčním sedimentu katalyzovat oxidaci Co, Cu, Ni a Pb. Fe(II) může redukovat Mn(III, IV) vázaný v hydratovaných oxidech na  $Mn^{2+}$ :



V přítomnosti humátů dochází zpočátku k tvorbě povrchového komplexu. Nízké pH zvyšuje rychlost rozpouštění a následné uvolnění Mn(II) a Fe(II) do roztoku, neboť vazby O-Fe(II) jsou slabší než vazby O-Fe(III). Rozpuštění je inhibováno Al inkorporovaném ve struktuře hydratovaných oxidů Fe a Mn nebo na povrchu adsorbovanými ionty  $Ca^{2+}$  a  $HPO_4^{2-}$ . V důsledku negativního náboje povrchu humátů jsou rovněž těmito složkami adsorbovány různé divalentní ionty, např. Mg, Ca, Mn, Cu, Pb, Ni aj.

Redox rozhraní je v akvatických sedimentech relativně ostré, v klidných partiích není širší než 1 cm.

Nejvýznamnějším reduktantem v říčních sedimentech jsou metabolické produkty bakterií. Po uložení sedimentu a odčerpání kyslíku dýcháním a při rozkladu organické hmoty dochází k redukcí sulfátu antropogenního původu na sulfid a ke vzniku karbonátů<sup>29</sup>:

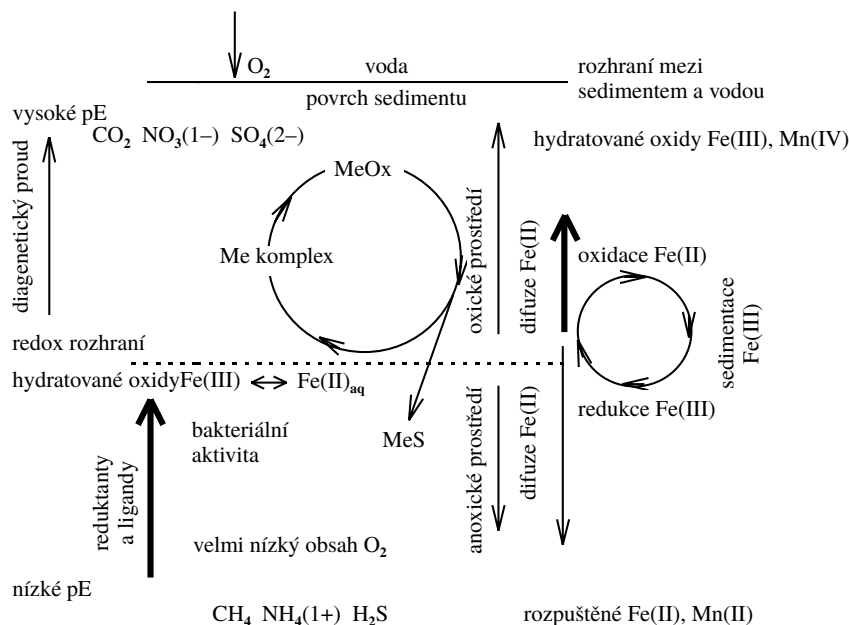


B. V průběhu odstraňování kapaliny jejím vymražením se neprojeví výrazné změny v distribuci prvků mezi jednotlivými složkami sedimentu. Bylo zaznamenáno snížení obsahu prvků vázaných na organickou hmotu ( $Cd > Cu > Zn > Pb$ ) v důsledku jejich migrace na rostoucí podíl hydratovaných oxidů Fe. Z výsledků je patrné, že tento proces probíhá pravděpodobně ve slabě oxidačním prostředí, umožňujícím jen omezenou redistribuci některých prvků. Výsledky též naznačují, že vymrazování kapaliny, používané některými badateli pro uchování původního rozdělení prvků mezi jednotlivými složkami anoxického sedimentu před sekvenční analýzou, není optimální způsob.

C. Po resuspenzaci a provzdušnění sedimentu se snížilo jeho pH až o 0,4 jednotky a současně došlo k „oxidační remobilizaci“ Cd, Cu, Pb a Zn, hlavně z organické hmoty. V porovnání s původním anoxickým sedimentem (označ. A) se zvýšil více než dvojnásobně obsah vysrážených hydratovaných oxidů Mn a o 1/3 obsah hydratovaných oxidů Fe, v nichž bylo vázáno více než 40 % Fe a téměř 30 % Mn uvolněných z karbonátové složky. Tyto koloidní hydratované oxidy mají nestechiometrické složení, obsahují přebytek kationtů nebo aniontů podle složení okolního roztoku, a proto jsou velmi aktivními složkami sedimentů při vazbě toxických prvků z okolního roztoku.

Z ostatních prvků se po resuspenzaci a provzdušnění anoxického sedimentu uvolnily 2/3 Cd a Pb z organické/sulfidické složky, které se následně vázaly na nově vzniklou fázi hydratovaných oxidů Mn (především Cd) a hydratovaných oxidů Fe (hlavně Pb); 1/2 uvolněné Cu byla vázána hydratovanými oxidy Fe a v karbonátové složce; ze 2/3 z organické/sulfidické složky uvolněného Zn přešla většina do hydratovaných oxidů Mn a část na výměnná centra povrchu pevné fáze, takže v organické/sulfidické složce zůstalo vázáno pouze 34 % Zn. Resuspenzace a provzdušnění sedimentu příliš neovlivnily redistribuci Cr a Ni.

Toxické prvky mohou být vázány hydratovanými oxidy



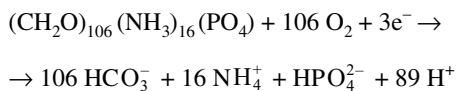
Obr. 2. Procesy na oxickém a anoxickém rozhraní v říčním sedimentu

Fe a Mn dvěma různými způsoby. Pokud jsou součástí struktury, podílejí se na náboji částic a velikosti výměnné (adsorpční) kapacity. Pro tyto hydratované oxidy jsou významnými ionty určující potenciál koloidních částic  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Fe^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  (cit.<sup>17</sup>). Na Mn-oxidech jsou pak přednostně vázány silně hydrolyzovatelné prvky, jako např.  $Zn^{2+}$  (cit.<sup>17</sup>). Další podíl toxických prvků vyrovnává opačný náboj koloidních částic. Čerstvě vysrážené hydratované oxidy Fe jsou v neutrálním a kyselém prostředí pozitivně nabitý<sup>18</sup>, takže přednostně adsorbují anionty (např. molybdenany a arzeničnany<sup>19,20</sup>), kdežto čerstvě vysrážené hydratované oxidy Mn jsou nositeli negativního náboje a adsorbují kationty<sup>21,22</sup>. Afinita Si k hydratovaným oxidům Mn(IV) nebyla zjištěna, na rozdíl od Ca a Mg. Jde o obdobný jev jako u jílových minerálů<sup>23</sup> s tím rozdílem, že velikost výměnné kapacity hydratovaných oxidů Fe a Mn značně závisí na koncentraci  $H^+$ ,  $OH^-$  a dalších iontů, které ovlivňují elektrický potenciál koloidů.

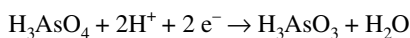
Obsah křemíku v roztocích po sekvenční extrakci koreloval s obsahem Fe. Lze tudíž předpokládat, že agregace hydratovaných oxidů Fe(III) může být výrazně ovlivněna interakcí negativně nabitých hydratovaných oxidů Si s pozitivně nabitými oxidy Fe. Vazbou Fe(II) k povrchu, obsahujícího hydroxylové skupiny, vzniká snadněji zoxidablelný komplex<sup>24</sup>. Proto v rozsahu pH 6,6–7,1 je rychlost oxidace Fe(II) přímo úměrná koncentraci Si, zatímco Si zpomaluje hydrolyzu Fe(III) (cit.<sup>25</sup>). K adsorpci Si a ostatních kationtů dochází hlavně při vyšších pH ( $\geq 7$ ), kdy disociace „kyseliny křemičité“ roste spolu se zvyšováním negativního náboje silanolových skupin.

Při oxidaci pyritu v prostředí o nízkém pH je rychlost uvolňování Fe(II) pomalá, ale zvýší se o několik řádů katalytickým působením autotrofních bakterií<sup>26</sup>, kdy přesáhne rychlost oxidace katalyzované povrchy minerálů<sup>27,28</sup>. Rozdíly v chování Fe a Mn v říčních sedimentech jsou převážně připisovány rychlejší oxidaci Fe(II) než Mn(II) a relativně snadné redukci hydratovaných oxidů Mn.

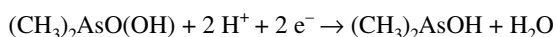
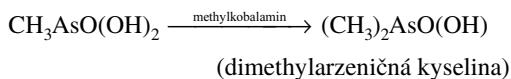
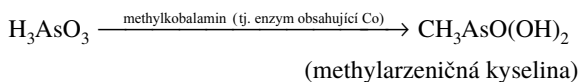
Po vytvoření sedimentu na dně řeky hraje pro migraci prvků důležitou úlohu bakteriální rozklad organické hmoty<sup>29</sup>, jehož rychlost a intenzita závisí na obsahu živin a roční době:



Tato reakce probíhá až do doby úplného vyčerpání kyslíku, kdy se vytvoří redukční prostředí, jak je uvedeno výše. Přitom mobilita a toxicita kovů roste po bakteriální transformaci na organické entity. Příkladem může být chování As:

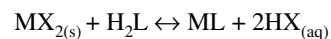


V prostředí anaerobních bakterií dochází v sedimentu k reakcím:

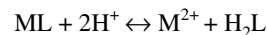


$Mn^{2+}$  může být zoxidován extracelulárně sladkovodními bakteriemi *Leptothrix discophora* SSI a *Pseudomonas* sp. vylučující jeden nebo více proteinů, které v asociaci s kyselými exopolymery katalyzují oxidaci Mn(II) (cit.<sup>30</sup>). Bakterie *Pseudomonas ferrireductans* jsou schopny přímo ovlivnit redukci Fe(III) na Fe(II) v přítomnosti acetátu jako donoru elektronů a Fe(III), Mn(IV) nebo nitrátů jako akceptoru elektronů<sup>31</sup>. Bakterie nebo fytoplankton mohou nepřímo redukovat Fe(III) tím, že vytvářejí organické reduktanty jako exudáty nebo degradační produkty. V nepřítomnosti biologického materiálu je oxidace Mn(II) mnohem pomalejší než Fe(II). Při oxidaci dochází rovněž k uvolnění toxických prvků do okolního prostředí ze sulfidů.

Sedimentární fulvokyseliny, humínové kyseliny a jejich kyselé hydrolyzáty sestávající z různých aminokyselin, rozpuštějí velké množství kovů (až do 700 mg.g<sup>-1</sup> organické hmoty) z jejich nerozpustných solí<sup>32</sup>. Vznikají komplexy, v nichž jsou geochemické vlastnosti iontů kovů značně změněny. Kovy vytvářejí komplexy s fulvokyselinami a humínovými kyselinami a tak nemohou tvořit nerozpustné sole, jako sulfidy, hydroxidy, karbonáty atd. Ve slabě alkalickém prostředí tyto kovy mohou pak migrovat na velké vzdálenosti. Proto v intersticiálních vodách sedimentů bohatých na rozpuštěnou organickou hmotu nedochází k tvorbě kalcitu<sup>33</sup>. Organokovový komplex vzniká reakcí nerozpustné sloučeniny se složkou schopnou tvořit komplexy:



kde L je ligand a M je kov; chelátovaný kov může být následně uvolněn do vodného roztoku v kyselém prostředí:



Schematické znázornění cyklu chelatace kovů v kontextu s ostatními procesy v sedimentech je na obr. 2.

D. Vysušením anoxického sedimentu v proudu vzduchu při 60 °C se snížil na 1/5 obsah Fe a o více než 1/2 obsah Mn v karbonátové složce za současného zvýšení obsahu hydratovaných oxidů obou prvků, ale došlo i ke zvýšení obsahu Mn v hydratovaných oxidech Fe a Fe v hydratovaných oxidech Mn.

Při sušení vzorků z anoxických profilů migrovalo Cd z organické/sulfidické složky především do karbonátové složky (téměř 40 %) a na výměnná centra povrchu pevné fáze (30 %). Vysušením anoxického sedimentu se zvýšil na trojnásobek obsah výměnného Ni pocházejícího z organické složky a obsah Cr v hydratovaných oxidech Fe se zvýšil ze 45 % na 60 %, obsah Pb v hydratovaných oxidech Mn stoupl z 5 % na 35 %. U Zn naopak došlo k uvolnění přibližně 15 % tohoto kovu z hydratovaných oxidů Fe a 40 % Zn z organické hmoty a k jeho migraci do karbonátové složky, kde vzrostl jeho obsah po vysušení vzorků shodně na 30 % a na výměnná centra povrchu pevné fáze (ze 4 % na 20 %). Měď migrovala z organické/sulfidické složky do všech ostatních složek sedimentu, především na hydratované oxidy Fe.

E. Výše uvedené výsledky experimentálního studia byly porovnány s výsledky sekvenční analýzy přírodních vzorků labského sedimentu, odebraných z povrchové vrstvy maximálně z hloubky 10 cm od rozhraní sediment–voda<sup>3,34</sup>. Sekvenční analýzou bylo zjištěno pestřejší rozdělení toxických prvků

mezi jednotlivými složkami v povrchové vrstvě sedimentu než jak bylo prezentováno při modelování redistribuce. Přírodní sedimenty z povrchové zóny se rozdělením prvků mezi složkami nejvíce blížily anoxickému sedimentu po jeho vysušení na vzduchu při 60 °C.

Zatímco v anoxické zóně bylo 94 % Cu, 91 % Cd, 72 % Pb a 57 % Zn asociováno s organickou/sulfidickou složkou, v povrchové, oxidační a přechodné zóně bylo pestřejší rozdělení prvků mezi jednotlivými složkami sedimentů, kdy v karbonátové složce bylo 45 % Cd, v případě Cu 24 %, Zn a Pb shodně po 40 %; ve výměnné formě se zvýšil obsah Cd až na 40 %, Cu a Zn na 25 % (vztaženo k celkovému obsahu prvků ve vysušeném vzorku), kdežto Pb nebylo vázáno výměnnou formou. Výjimkou jsou Cr a Ni, u nichž byly zaznamenány pouze malé změny v distribuci v anoxických sedimentech, po dispergaci a provzdušnění anoxických sedimentů, po jejich vysušení při 60 °C nebo během vymrazování kapaliny.

Uvolňování kovů, vázaných v pevné fázi, do pórové vody, a dále jejich přenos do biotických složek pravděpodobně souvisí s prouděním zoxidované pórové vody od povrchu do hlubších partií říčního sedimentu (obr. 2). V oxické zóně byl zjištěn průměrný obsah Cd 4,2 mg/kg, z čehož bylo téměř 85 % v karbonátové složce a nebo též adsorbováno a ve výměnné formě, 1030 mg Cu/kg s 60 % a 460 mg Zn/kg s 65 % v uvedených formách. Desorpce a iontovou výměnou dochází k uvolnění těchto kovů do vodního sloupce nad sedimentem a především k jejich transportu pórovou vodou do hlubších partií sedimentu, kde jsou v anoxickém prostředí vysráženy jako sulfidy a tím je značně omezena jejich mobilita. Degradaci různých složek sedimentu v oxické zóně tak dochází k uvolnění potenciálně toxických prvků a ke zvýšení jejich koncentrace v pórech sedimentu. Experimentálně bylo zjištěno<sup>35,36</sup>, že v porovnání s okolní říční vodou je v pórech sedimentů oxické zóny přibližně 200násobně vyšší koncentrace Fe a Mn, 30–50násobně vyšší koncentrace Ni a Pb, 10násobně vyšší koncentrace Cd a 2–3násobně vyšší koncentrace Cu a Zn. Po déle trvajícím transportu vody póry sedimentu směrem do hlubších partií sedimentu se tak zvýšil v anoxické zóně obsah kovů v průměru na 10 mg Cd/kg, 1700 mg Cu/kg a 620 mg Zn/kg. Z těchto sumárních obsahů bylo 94 % Cu, 91 % Cd a 57 % Zn vázáno v sulfidech/organické hmotě. Lze očekávat, že dlouhodobým transportem se dostane až 50 % těchto kovů z oxické do anoxické zóny. Z toho lze vyvodit, že zvýšené obsahy kovů v hlubších partiích říčních sedimentů nemusí být nutně indikátorem vyšší kontaminace řeky v době usazování příslušné vrstvy sedimentu, ale může být důsledkem akumulace prvků vyvolané prouděním pórové vody z horních vrstev sedimentu do hlubších partií.

## 6. Závěr

Geochemický cyklus prvků v přírodním prostředí je ovlivňován mnoha fyzikálními, chemickými a biologickými procesy. Je vzájemná souvislost mezi Fe(II, III) a chováním P, S, těžkých kovů, O<sub>2</sub>, C a úlohou živé organické hmoty a světla. Cyklus Fe zahrnuje redukční rozpouštění hydratovaných oxidů Fe(III) organickými ligandy (v povrchových vodách se uplatňuje fotokatalýza) a oxidací, nebo mikrobiálně a minerálními povrchy katalyzovanou oxidací Fe(II) kyslíkem. Oxidace hydratovaných oxidů Fe(II) na Fe(III) je doprovázena

vazbou těžkých kovů, fosfátu nebo organických látek, které se při redukcí Fe(III) v hydratovaných oxidech uvolňují do intersticiálních roztoků. Tyto procesy ovlivňují metabolické transformace v systému sediment–voda, cyklus prvků (kyslík, stopové prvky, síra, fosfor, organický uhlík) a biologickou produktivitu. Sorpce kovů na povrchu hydratovaných oxidů Fe(III) v povrchové vrstvě sedimentu ovlivňuje koncentrace těchto kovů v intersticiálních vodách, které regulují tok kovů do okolního vodního prostředí. Kromě toho, Fe(III) se chová buď jako katalyzátor oxidace nebo oxidant S(IV). Koncentrace Fe(II) roste s poklesem pH a dobou vystavení světlu. Behra a Sigg<sup>37</sup> předpokládají, že hydratované oxidy Fe(III) jsou redukovány sulfitem, organickými sloučeninami a volnými radikály vzniklými fotochemickou cestou během dne. Tyto redox reakce závislé na pH a světle bývají dosti rychlé při opětné oxidaci Fe(II) kyslíkem.

Resuspenzace anoxického říčního sedimentu proudem vzduchu, nebo jeho vymrazení a vysušení vedly k poklesu obsahu výměnného Fe a v karbonátech vázaného Mn a Fe. Současně se po tepelném vysušení zvýšil podíl výměnného a v karbonátech vázaného Zn, Cu a Cd.

Chování toxických prvků v anoxických sedimentech závisí na obsahu sulfidů. Úloha organické hmoty jako komplexotvorné látky není zanedbatelná, ale vyžaduje v budoucnu komplexnějšího studia. Z těchto experimentů lze vyvodit, že oxidačně redukční potenciál je důležitým parametrem chování toxických prvků v sedimentech. V redukčním prostředí se zvyšuje rozpustnost Fe a Mn, současně však dochází k imobilizaci prvků pravděpodobně též v důsledku jejich vazby v nerozpustných sulfidech. Na druhé straně, oxidace sedimentu vede k poklesu obsahu výměnného Mn a především Fe a k tvorbě amorfních hydratovaných oxidů Fe a Mn, zatímco obsah výměnných Cd, Cu a Zn se zvyšuje. Z organické/sulfidické složky oxidací uvolněná Cu je přednostně vázána hydratovanými oxidy Fe, ale Pb, Cd a Zn jsou hlavně vázány hydratovanými oxidy Mn a v karbonátové složce.

Experimentální studium ukázalo, že v říčních sedimentech při změně z redukčního na oxidační prostředí se zvýšila mobilita hlavně kadmia a dále pak zinku, mědi a olova. Tyto prvky z hlediska speciace představují potenciálně velké riziko pro životní prostředí vzhledem k jejich vysokému podílu ve snadno remobilizovatelných frakcích. Mobilita niklu a chromu se zvýšila jen velmi málo. Mobilita manganu a železa se v oxidačním prostředí naopak značně snížila.

## LITERATURA

1. Hakansson K., Karlsson S., Allard B.: *Sci. Total Environ.* 87/88, 43 (1989).
2. Förstner U., Ahlf W., Calmano W., Kersten M., Schoer J., v knize: *Metal Speciation in the Environment* (Broek-aert J. A. C., Gücer S., Adams F., ed.), sv. G 23, NATO ASI Series. Springer Berlin, Heilderberg 1990.
3. Borovec Z.: *Sci. Total Environ.* 177, 237 (1996).
4. Kersten M., Förstner U.: *Marine Chem.* 22, 299 (1987).
5. Chao T. T.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 764 (1972).
6. McKeague J. A., Day J. H.: *Can. J. Soil Sci.* 46, 13 (1966).
7. Lo I. M.-C., Yang X.-Y.: *Waste Manage.* 18, 1 (1998).
8. Mehra O. P., Jackson M. L.: *Proc. 5<sup>th</sup> Natl. Conf. Clays and Clay Min.* 5, 317 (1959).
9. Lynch J. J., v knize: *Geochemical Exploration* (Boyle R.

- W., ed.), sv. 11. Can. Inst. Min. Metall. Spec., Ottawa 1971.
10. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 51, 844 (1979).
  11. Hilton J., Long G. J., Chapman J. S., Lishman J. P.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2147 (1986).
  12. Davison W.: *Earth Sci. Rev.* 34, 119 (1993).
  13. Arland S., v knize: *Metal Complexes Present in Seawater* (Goldberg E., ed.). Abakon Verlag, Berlin 1975.
  14. Plavšić M., Čosović B., Miletić S: *Anal. Chim. Acta* 255, 15 (1991).
  15. Plavšić M., Branica M.: *Rapp. Comm. Int. Mer. Medit.* 29, 119 (1985).
  16. Stone A. T., Morgan J. J., v knize: *Aquatic Surface Chemistry* (Stumm W., ed.). Wiley, New York 1986.
  17. Morgdan J. J., Stumm W.: *J. Colloid Sci.* 19, 347 (1964).
  18. Parks G. A.: *Chem. Rev.* 65, 177 (1965).
  19. Borovec Z.: *GeoJournal* 29, 359 (1993).
  20. Borovec Z.: *GeoJournal* 40, 299 (1996).
  21. Posselt H. S., Anderson F. J., Weber W. J.: *Environ. Sci. Technol.* 2, 1087 (1968).
  22. Borovec Z.: *Aquat. Sci.*, v tisku.
  23. Borovec Z.: *Silikáty* 25, 75 (1981).
  24. Stumm W., Sulzberger B.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3233 (1992).
  25. Schenk J. E., Weber, Jr., W. J.: *J. Am. Water Works Assoc.* 60, 199 (1968).
  26. Stumm-Zollinger E.: *Arch. Mikrobiol.* 83, 110 (1972).
  27. Diem D., Stumm W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1571 (1984).
  28. Davies S. H. R., Morgan J. J.: *J. Colloid. Interface Sci.* 129, 63 (1989).
  29. Redfield A. C., Ketchum B. H., Richards F. A., v knize: *The Sea* (Hill N. M., ed.), sv. II. Wiley, New York 1966.
  30. Adams L. F., Ghiorse W. C.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2073 (1988).
  31. Lovley D. G., Phillips E. J. P.: *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1472 (1988).
  32. Rashid M. A., Leonard J. D.: *Chem. Geol.* 11, 89 (1973).
  33. Berner R. A., v knize: *Origin and Distribution of the Elements* (Ahrens L.H., ed.). Pergamon Press, Oxford 1979.
  34. Borovec Z., Tolar V., Mráz L.: *AMBIO* 22, 200 (1993).
  35. Darby D. A., Adams D. D., Nivens W. T., v knize: *Sediment and Water Interactions* (Sly P. G., ed.). Springer-Verlag, New York 1986.
  36. Kersten M., Försther U., v knize: *Cadmium in the Aquatic Environment* (Nriagu J. O., Sprague J. B., ed.). Wiley, New York 1987.
  37. Behra P., Sigg L.: *Nature* 344, 419 (1990).
- Z. Borovec** (*Ministry of the Environment of the Czech Republic, Prague*): **Modelling of Redistribution of Toxic Elements in River Sediments**
- Mobility and redistribution of Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in anoxic stream sediments of the grain size 63 µm and less were studied after air bubbling, freezing and oven-drying at 60 °C. Quantitative speciation of metals associated with the solid phase was obtained by a sequential six-step extraction technique. The combined effects of organics and the presence and formation of soluble carrier phases on the metal redistribution are indicated. Under anoxic conditions, large proportions of Cu, Cd, Pb together with minor amounts of Zn, Cr and Ni are associated with organics, which widely corresponds to their complex stability order, but also to the stability of the respective metal sulfides: Cu > Cd > Pb > Zn > Ni > Cr > Fe > Mn. Fe and Mn occur in large amounts in iron oxides and hydrated oxides (Fe) and in adsorbed carbonate fractions (Mn, Fe). Partition of the elements between the phases is summarized. Changes from reducing to oxidizing conditions, which involve transformations of sulfides and a shift to more acidic media, are greater for cadmium, followed by zinc, copper, and lead. These elements are an environmental risk due to their high amounts in the more easily remobilized fractions. There was little change in mobility of nickel and chromium. On the other hand, manganese and iron showed a characteristic lowering of mobility.