

**UNIVERZITA KARLOVA**  
**Přírodovědecká fakulta**  
**Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



**Bc. Marek Tuhý**

Mineralogie částic ze semiaridních půd znečištěných těžbou a metalurgií a jejich transformace/remobilizace při požárech

Mineralogy of particulates from semi-arid soils polluted by mining and smelting and their transformation/re-mobilization during bushfires

Diplomová práce

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

Konzultant práce: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha, 2017

**Prohlášení:**

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

V Praze, 10.5.2017

---

Podpis

**Poděkování:**

Poděkování patří zejména vedoucímu mé diplomové práce prof. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za mnoho hodin vzájemných diskuzí, vstřícnost, podporu a trpělivost při vypracovávání mé diplomové práce. Za odborné konzultace děkuji také prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. Za cenné rady a pomoc s experimentální částí práce bych rád poděkoval RNDr. Janu Rohovcovi, Ph.D. a RNDr. Šárce Matouškové, Ph.D. Děkuji i RNDr. Tomáši Hrstkovi, Ph.D. za analýzy a výpomoc s vyhodnocením autoSEM. Poděkování si zaslouží i paní Marie Fayadová, paní Lenka Jílková a Ing. Věra Vonásková za významnou pomoc s laboratorními pracemi. Dále bych velmi rád poděkoval celé své rodině za podporu nejen při vypracovávání mé diplomové práce, ale během celých mých studijních let.

Tato práce byla podpořena z finančních zdrojů: GAČR 13-17501S a GAČR 16-13142S.

## ABSTRAKT:

Tato studie se zaměřuje na půdy s obsahem odumřelé biomasy ze semiaridní oblasti znečištěné těžbou a zpracováním Cu-Pb rud na lokalitách Tsumeb a Kombat v severní Namibii. Koncentrace kontaminantů ve vzorcích byly díky aktivnímu metalurgickému provozu vyšší na lokalitě Tsumeb a dosahovaly následujících hodnot (mg/kg): As 1920, Cd 81, Cu 5840, Hg 7,66, Pb 4880, Sb 266, Zn 3310. Pro zjištění mineralogické složení částic zachycených na biomase a v těžkých půdních frakcích bylo použito kombinace RTG difrakční analýzy (XRD), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a elektronové mikroanalýzy (EPMA). Kvantitativní zastoupení kontaminantů v příslušných fázích bylo stanoveno pomocí autoSEM; z celkového zastoupení kontaminantu ve vzorku byla značná část vázána ve struskovém skle (As: 16,7 %; Cu: 12,7 %; Pb: 26,2 %; Zn: 33,9 %) a v hydroxidech Fe bohatých na kovy a polokovy (As: 14,4 %; Cu: 7,7 %; Pb: 21,6 %; Zn: 32,5 %). Na vzorcích půd s obsahem nekromasy byl experimentálně potvrzen potenciální vliv požárů těchto prostředí na mobilizaci kontaminantů. K úplné remobilizaci Hg dochází již za teplot blízkých 300 °C. V tomto teplotním rozmezí jsou také významně uvolňovány As a Sb prostřednictvím termální degradace arsenolitu ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Při teplotách vyšších než 700 °C je mobilizováno Cd společně s As, který se uvolňuje při degradaci arseničnanů. Naopak Pb, Cu a Zn se koncentrují v popelu a jsou mobilizovány velmi málo, pravděpodobně díky pevné vazbě ve struskových částicích, které jsou termálně stabilní.

## ABSTRACT:

This thesis is focused on biomass-containing topsoils from a highly contaminated semi-arid area in the vicinity of mining and smelting operations in Tsumeb and Kombat in the northern Namibia. The highest concentrations of inorganic contaminants were found in samples from Tsumeb and attained the following values (mg/kg): As 1920, Cd 81, Cu 5840, Hg 7,66, Pb 4880, Sb 266, Zn 3310. X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe analysis (EPMA) have been used for determination of mineralogical composition of particulates adhering to surfaces of biomass and occurring in the heavy mineral fraction of topsoils. Quantitative partitioning of contaminants within individual mineral phases has been determined using autoSEM; contaminants were mainly bound in the slag glass (As: 16.7 %; Cu: 12.7 %; Pb: 26.2 %; Zn: 33.9 % of total concentration) and in metal(loid)-rich Fe-hydroxides (As: 14.4 %; Cu: 7.7 %; Pb: 21.6 %; Zn: 32.5 %). On biomass-rich topsoil samples, we have experimentally proved that bushfires can be responsible for transformation and re-mobilization of contaminants. Mercury is completely released at temperatures around 300 °C. In the same temperature range, also As and Sb are released due to arsenolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) thermal degradation. Cadmium is released at temperatures above 700 °C, together with a significant fraction of As due to thermal decomposition of arsenates. In contrast, Pb, Cu and Zn are predominantly concentrated in the residual ash and their release is rather limited due to binding in thermally stable slag particles.

## OBSAH

1	ÚVOD.....	1
2	VLIV TĚŽBY A ZPRACOVÁNÍ RUD NA PROSTŘEDÍ .....	2
2.1	Úpravárenské metody .....	2
2.1.1	Pražení .....	4
2.1.2	Tavba koncentrátu.....	5
2.1.3	Zpracování kamínku v konvertoru.....	5
3	ZNEČIŠTĚNÍ PŮD A BIOMASY V BLÍZKOSTI TEŽEBNÍCH A HUTNÍCH AREÁLŮ .....	7
3.1	Kontaminace půd.....	7
3.1.1	Znečištění pocházející z těžebních a metalurgických procesů.....	9
3.1.2	Migrace kontaminantů půdním prostředím.....	12
3.1.3	Kontaminace rostlinného materiálu .....	14
4	POŽÁRY V SEMIARIDNÍCH OBLASTECH.....	16
4.1	Obecná definice.....	16
4.2	Role požárů v přírodě.....	16
4.3	Teploty a produkty požárů .....	18
4.4	Remobilizace prvků při požárech .....	18
5	MATERIÁL A METODIKA .....	21
5.1	Odběr a charakteristika vzorků.....	21
5.1.1	Lokalita Tsumeb .....	21
5.1.2	Lokalita Kombat .....	22
5.2	Odběr vzorků .....	23
5.3	Příprava vzorků.....	25
5.4	Stanovení kovů a polokovů .....	25
5.5	Stanovení celkové síry, dusíku, organického a anorganického uhlíku .....	27
5.6	Mineralogická analýza vzorků .....	28
5.6.1	RTG difrakční analýza.....	28
5.6.2	Mikroskopie a elektronová mikroanalýza.....	28
5.7	Automatická skenovací elektronová mikroskopie (autoSEM) .....	29
5.8	Stanovení celkové Hg a termodesorpční test.....	30
5.9	Loužící test pro zjištění mobilní frakce kovů ve vzorcích půd .....	30
5.10	Diferenční termická analýza .....	31
5.11	Simulace požárů.....	31
6	VÝSLEDKY .....	34
6.1	Celkové koncentrace hlavních prvků a kontaminantů .....	34
6.2	Loužící experiment .....	35

<b>6.3</b>	<b>Koncentrace organického a anorganického uhlíku, síry a dusíku .....</b>	<b>35</b>
<b>6.4</b>	<b>Mineralogické složení částic vyseparovaných ze studovaných vzorků .....</b>	<b>36</b>
6.4.1	RTG difrakce .....	36
<b>6.5</b>	<b>Částice zachycené na povrchu biomasy .....</b>	<b>37</b>
<b>6.6</b>	<b>Chemismus fází v těžkých frakcích .....</b>	<b>40</b>
6.6.1	autoSEM – fázové mapy .....	40
6.6.2	Sulfidy, sulfáty a sulfosole .....	42
6.6.3	Silikáty a oxidy .....	45
6.6.4	Arseničnany a vanadičnany .....	47
6.6.5	Karbonáty .....	49
6.6.6	Strusková skla .....	49
<b>6.7</b>	<b>Rozdělení minerálních fází z hlediska obsahu kontaminantů (autoSEM) .....</b>	<b>50</b>
<b>6.8</b>	<b>Simulace požárů .....</b>	<b>53</b>
6.8.1	Chování Cd, As a Sb během simulovaných požárů .....	55
6.8.2	Chování Cu, Zn a Pb během simulovaných požárů .....	56
6.8.3	Chování Hg při simulovaných požárech .....	57
<b>7</b>	<b>DISKUZE .....</b>	<b>59</b>
<b>7.1</b>	<b>Distribuce kovů a polokovů ve vzorcích půd .....</b>	<b>59</b>
<b>7.2</b>	<b>Mobilizace kontaminantů při simulovaných požárech .....</b>	<b>61</b>
<b>7.3</b>	<b>Perspektivy .....</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>64</b>
<b>9</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>65</b>
<b>10</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>74</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Experimentální flotace Cu rud za použití různých sběračů. (Bag a kol., 2011).....	3
Obr. 2. Flotační úpravna na lokalitě Tsumeb v Namibii (Kříbek a kol., 2004) .....	3
Obr. 3. Schéma postupu výroby mědi z koncentrátu .....	4
Obr. 4. Potenciál jednotlivých médií transportovat částice.....	7
Obr. 5. Pokles koncentrace Pb ve svrchních půdních horizontech .....	8
Obr. 6. Plošná distribuce Cu v povrchových půdách lokalitě Kitwe-Nkana (Zambie).....	8
Obr. 7. Mikrofotografie částic vz půd kontaminovaných metalurgií a těžbou.....	11
Obr. 8. Snímky zachycující sekvenci postupného zvětrávání sférických částic .....	12
Obr. 9. Distribuce kovů a hodnoty pH v kontaminovaném půdním profilu .....	13
Obr. 10. Srovnání distribuce Cu v půdních profilech z oblasti ovlivněné metalurgií .....	13
Obr. 11. Mikrofotografie částic zachycených na povrchu biomasy.....	15
Obr. 12. Následek velmi intenzivního požáru.....	16
Obr. 13. Globální rozšíření požárů.....	17
Obr. 14. Rozdílný vývoj teploty v čase u požárů .....	18
Obr. 15. Volatilizace prvků v závislosti na teplotě v požářišti .....	19
Obr. 16. Mapa tsumebského metalurgického provozu.....	22
Obr. 17. Mapa oblasti Kombat.....	23
Obr. 18. Snímky z oblasti Tsumeb a Kombat .....	24
Obr. 19. Aparatura simulující hoření .....	32
Obr. 20. Detaily aparatury simulující hoření.....	33
Obr. 21. Difraktogram vzorku TU-A<2 mm.....	37
Obr. 22. Difraktogram vzorku TU-AM<2 mm .....	37
Obr. 23. BSE mikrofotografie částic zachycených na povrchu biomasy .....	39
Obr. 24. Fázové mapy kompletních nábrusů vzorku TU-A<2 mm a TU-AM<2 mm .....	40
Obr. 25. Porovnání BSE mikrofotografií a fázových map .....	41
Obr. 26. Mikrofotografie částic vzorku TU-AM <2 mm a TU-A<2 mm .....	43
Obr. 27. Porovnání hmotnostních úbytků při simulovaných požárech .....	54
Obr. 28. Trendy v uvolňování Cd, As a Sb v závislosti na teplotě .....	56
Obr. 29. Trendy v uvolňování Cu, Zn a Pb v závislosti na teplotě .....	57
Obr. 30. Trendy v uvolňování Hg v závislosti na teplotě .....	58
Obr. 31. DTA křivka pro vzorek TU-A<2 mm.....	58
Obr. 32. Ternární diagram složení Cu-Fe-S fází pro 800 °C .....	60



## SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Maximální naměřené koncentrace kontaminantů .....	9
Tab. 2. Koncentrace kontaminantů ve aerosolu PM <sub>2,5</sub> .....	19
Tab. 3. Souřadnice odběrových míst.....	24
Tab. 4. Seznam používaných standardizovaných referenčních materiálů.....	26
Tab. 5. Přehled použitých certifikovaných materiálů při stanovení C a S .....	27
Tab. 6. Standardy, detaily měření a detekční limity u mikrosondových analýz oxidů a silikátů.....	29
Tab. 7. Standardy, detaily měření a detekční limity u mikrosondových analýz sulfidů, sulfosolů a kovových fází. ....	29
Tab. 8. Parametry měření vzorků pomocí autoSEM.....	30
Tab. 9. Porovnání celkového chemismu vzorků z lokalit Kombat a Tsumeb.....	34
Tab. 10. Vyluhovatelnost jednotlivých kontaminantů .....	35
Tab. 11. Obsahy C, N a S ve studovaných vzorcích .....	36
Tab. 12. Zastoupení fází ve vzorcích těžké půdní frakce získané pomocí autoSEM .....	42
Tab. 13. Mikrosondové analýzy sulfidů a sulfosolů .....	44
Tab. 14. Mikrosondové analýzy silikátů a oxidů .....	46
Tab. 15. Mikrosondové analýzy arseničnanů a vanadičnanů.....	48
Tab. 16. Mikrosondové analýzy vybraných karbonátů .....	49
Tab. 17. Reprezentativní mikrosondové analýzy struskových skel .....	50
Tab. 18. Rozdělení As do příslušných minerálních fází [%] .....	51
Tab. 19. Rozdělení Cu do příslušných minerálních fází [%] .....	51
Tab. 20. Rozdělení Pb do příslušných minerálních fází [%].....	52
Tab. 21. Rozdělení Zn do příslušných minerálních fází [%]. ....	52
Tab. 22. Porovnání koncentrací z celkového rozkladu těžké frakce a vypočtených systémem autoSEM.....	53

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1. Naměřená data k experimentům simulujících požáry pro As, Cd, Cu, Pb, Zn a Sb... 74

# 1 ÚVOD

Těžba a zpracování nerostných surovin jsou odedávna doprovázeny emisí částic nejrůznějšího charakteru. Obecně se jedná zejména o částice emitované samotnými těžebními a úpravárenskými procesy. V návaznosti na těžbu a další zpracování rud kovů se do životního prostředí uvolňuje také nezanedbatelné množství částic pocházejících z procesů metalurgických (Kříbek a kol., 2010; Ettler a kol., 2014; Csavina a kol., 2014; Harvey a kol., 2017). Všechny tyto částice mohou být významným zdrojem kontaminace zejména půd, případně také atmosféry, hydrosféry a biosféry v dané oblasti (Beavington a kol., 2004). Chování těchto částic v přírodních podmínkách je určováno různými faktory, jako jsou například jejich velikost a morfologie, chemické složení, chemická a mechanická odolnost a parametry prostředí, ve kterém jsou tyto částice deponovány. Přestože je v současné době v rozvinutých zemích kladen důraz na minimalizaci vlivů těžby na životní prostředí, stále existuje velké množství těžebních a hutních provozů, zejména v rozvojových zemích, kde není množství emitovaných polutantů monitorováno. Proto je výzkum složení a transformace těchto částic zásadní pro pochopení jejich vlivu na prostředí, potažmo člověka samotného.

Tato diplomová práce si klade za cíl popsat mineralogické složení částic emitovaných těžbou a zpracováním polymetalických rud (Pb, Cu, Zn, Ge, Ag) v oblasti Tsumebu v severní Namibii, určit míru kontaminace v nejsvrchnější půdní vrstvě s vysokým obsahem odumřelé biomasy a navrhnout a provést experimenty, které by popsaly chování kontaminantů při jejich vystavení zvýšeným teplotním podmínkám v simulovaných požárech, které jsou v semiaridních oblastech poměrně časté. Předpokladem je, že části rostlinné biomasy, které mají na svém povrchu zachycené částice pocházející z těžebních/hutních areálů a přilehlých deponií odpadů, zahoří a při tomto ději se polutanty z povrchu mohou remobilizovat. K jejich uvolnění může dojít buď ve formě plynné, případně v podobě jemného popela (Bodí a kol., 2014).

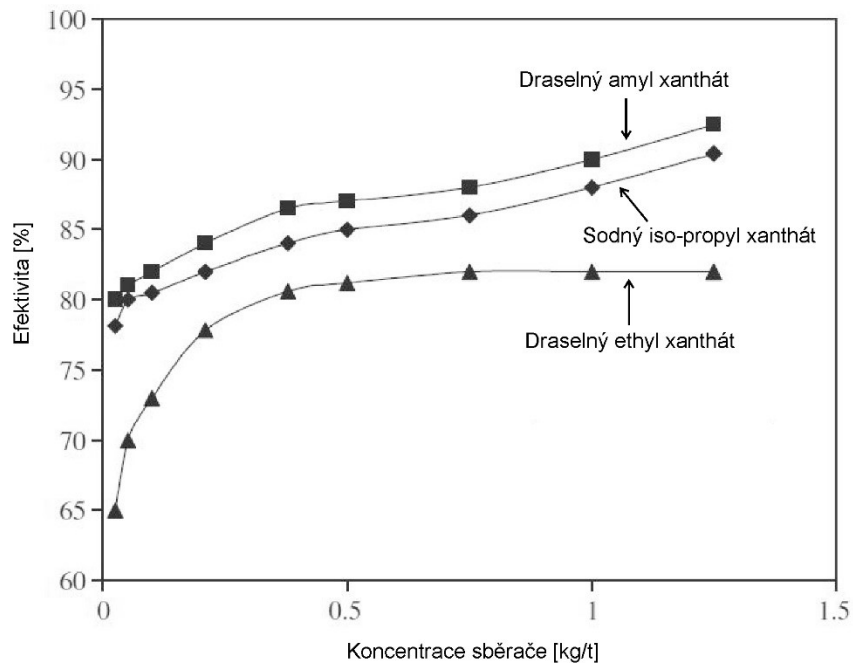
## 2 VLIV TĚŽBY A ZPRACOVÁNÍ RUD NA PROSTŘEDÍ

### 2.1 Úpravárenské metody

Od samotné těžby rudy, přes výrobu koncentráту k vlastnímu kovu vede celá řada dílčích procesů, při kterých jsou uvolňovány částice do okolního prostředí. Z ekonomických důvodů je nutné z rudy nejprve vyprodukovat rudní koncentrát. Ohřev a tavba velkých objemů materiálu s vysokým podílem hlušiny při následném pyrometalurgickém zpracování by byla velmi energeticky nákladná a kladla by si velké nároky na objem hutnické pece. U těžby Cu je výsledkem úpravnických metod koncentrát o kovnatosti přibližně 30 % Cu, která je prakticky všechna přítomna ve formě sulfidů (případně sulfosolí) (Beránek a kol., 1984; Schlesinger a kol., 2011). Obecně jsou v současné době ekonomicky zajímavé kovnatosti měděných rud v rozmezí od 0,5 – 2 % Cu v rudě (Schlesinger a kol., 2011).

Zakonzentrovávání rudy probíhá v několika základních krocích. Nejprve je nutné rozrušit polykomponentní horninu pomocí trhacích prací. Následně je možné rubaninu dále mechanicky rozpojovat za pomoci drcení a mletí až do stavu, kdy jsou minerální zrna obsahující požadovaný kov zcela izolována od zrn nerudních. Takový materiál je poté tříděn a obohacován. Metody obohacování se zpravidla dělí do třech základních skupin: na fyzikální, chemické a fyzikálně chemické. Mezi fyzikální metody řadíme ruční přebírku, rozdružování ve vodním prostředí, gravitační a magnetickou separaci a rozdružování na splavech. Za chemické způsoby považujeme zejména pražení, tavení a loužení.

Jediný způsob považovaný za fyzikálně-chemický je proces flotace. Flotace je metoda využívající rozdílů ve smáčitelnosti povrchů zrn rudních a nerudních minerálů vodou (Beránek a kol., 1984). Účelem je přidat k rmutu (suspenzi rudy ve vodě) přísady, které by zvětšily rozdíl povrchových napětí mezi zrny rudními (hydrofobními) a nerudními (hydrofilními). Přidávané látky jsou látky sběrné – sběrače, zpěňovací – pěniče a modifikující vlastnosti rmutu – aktivátory/depresory (Beránek a kol., 1984). Při flotaci měděných rud se často používají jako sběrače xantháty, jejich porovnání a výtěžnosti jsou znázorněny na obrázku 1.



Obr. 1. Experimentální flotace Cu rud za použití různých sběračů. (Bag a kol., 2011).

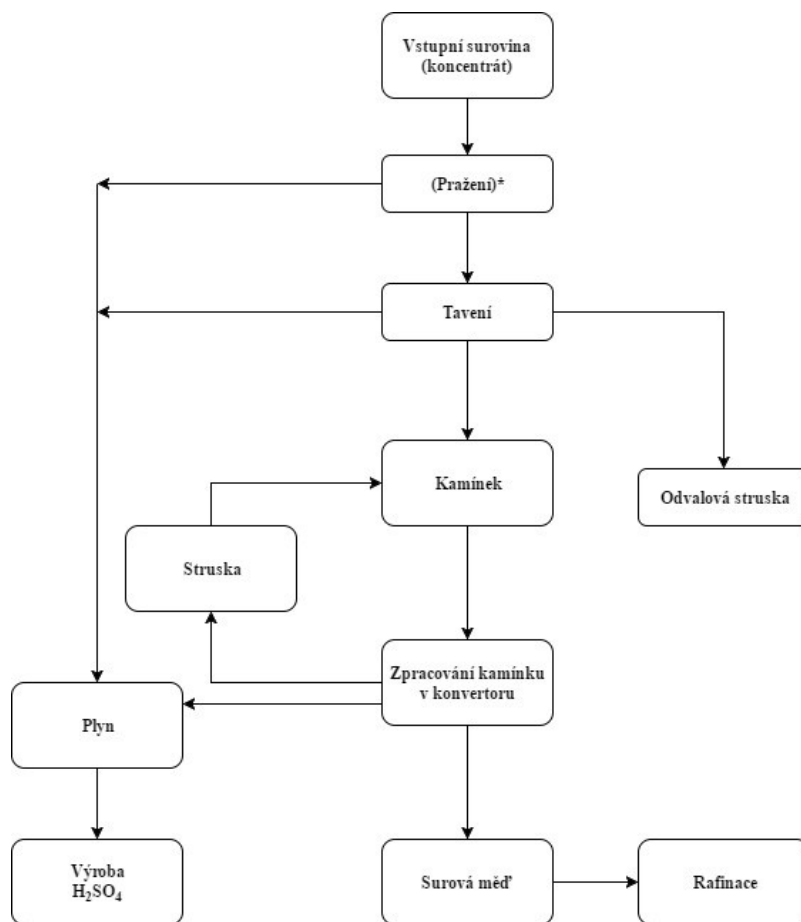
Suspenze je probublávána vzduchem a rudní minerály jsou na povrchu bublin vynášeny na hladinu a zachytávány v pěně. Platí, že čím je menší zrnitost vstupního materiálu, případně menší průměr bublin vzduchu, tím častěji dochází ke kolizím a tím efektivněji jsou zájmové složky zachycovány na povrch bubliny (Miettinen a kol., 2010). Z flotačního zařízení je dále odváděna pěna koncentrátu rudních minerálů a nerudní kal, který je dále deponován na odkalištích. Flotace je metodou moderní a velmi efektivní (Beránek a kol., 1984; Miettinen a kol., 2010). Pohled na část historické flotační úpravny v oblasti Tsumebu je znázorněn na obrázku 2.



Obr. 2. Flotační úpravna na lokalitě Tsumeb v Namibii (Kříbek a kol., 2004).

Měď je kov získávaný z 80 % ze sulfidických rud obsahujících hlavně minerály jako je chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) a cubanit ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ) (Moskalyk a Alfantazi, 2003; Dimitrijević a kol., 2009; Schlesinger a kol., 2011). Vzhledem ke zpravidla nízkým kovatostem jsou nejčastěji rudy upravovány flotačně za účelem získání koncentráту. Koncentrát často obsahuje zvýšené obsahy jiných užitečných prvků, jako jsou například Au, Ag, S, Se, Te, Co, Mo případně Ge a In (Beránek a kol., 1984). Avšak přítomny mohou být i prvky nežádoucí jako As, Sb, Bi, které znesnadňují následný výrobní proces.

Žárová výroba mědi je proces založený na tavení na měděný lech (kamínek) a probíhá v následujících krocích (obrázek 3).



Obr. 3. Schéma postupu výroby mědi z koncentráту, \*v případě některých technologií je krok pražení vynechán – síra je potřebná ke vzniku sulfidického kamínku. Upraveno podle Beránka a kol. (1984).

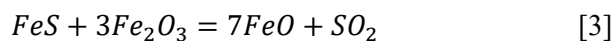
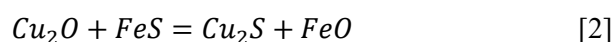
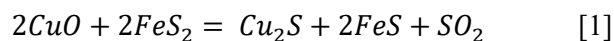
### 2.1.1 Pražení

Ruda prochází pražením za účelem částečné či úplné oxidace sulfidů za současného uvolňování  $\text{SO}_2$ , který je dále zpracováván. U Cu rud je fáze pražení často vynechávána, jelikož síra v rudě obsažená je zapotřebí ke vzniku sulfidického kamínku. V případě, že se sulfidický měděný koncentrát praží, pohybují se teploty pro úplnou oxidaci okolo  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a pece jsou schopné takto zpracovat až 1200 t koncentráту za 24 hodin (Beránek a kol., 1984). Ze sulfidických rud

se těmito procesy uvolní 13-25 % síry v podobě  $SO_2$  (Barcan, 2002). Na každou vyprodukovanou tunu Cu jsou vyprodukovány dvě tuny  $SO_2$ , který je dnes nejčastěji využíván pro výrobu kyseliny sírové. Kyselina sírová se v hutích vyrábí i v případech, kdy pro ni není lokální využití z důvodů omezení emisí  $SO_2$  do atmosféry. Ještě v minulém století byl v některých metalurgických provozech veškerý vyprodukovaný  $SO_2$  vypouštěn do ovzduší (Habashi, 2007). Z měření koncentrace  $SO_2$  v ovzduší vyplývá, že i dnes na některých lokalitách překračují hutní provozy na výrobu Cu roční limit emisí  $SO_2$  stanovený v dané zemi až čtyřnásobně (Dimitrijević a kol., 2009).

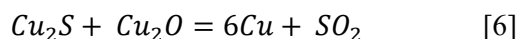
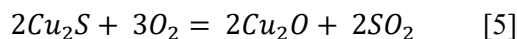
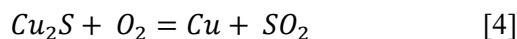
### 2.1.2 Tavení koncentrátu

Koncentrát se taví při teplotách přibližně 1250 °C (Schlesinger a kol., 2011) s přidáním struskotvorných přísad za vzniku kamínku. Struskotvornými přísadami jsou nejčastěji křemen, vápenec a vratná struska. Ve vsázce je také často obsažen sulfid železnatý, který zabraňuje přechodu mědi do strusky, resp. reakcí mezi oxidy mědi a sulfidem železnatým se převádí oxidy mědi zpět do sulfidu, který se tavením koncentruje v sulfidickém kamínku (s průměrným složením  $Cu_2S$ ) a oxid železnatý přechází do strusky podle následujících rovnic (Beránek a kol., 1984).



### 2.1.3 Zpracování kamínku v konvertoru

Zpracování mědi v konvertoru je označované jako tzv. besemerování podle Henryho Bessemera. Ke zpracování mědi v konvertoru dochází při teplotách v rozmezí 1200–1220 °C (Schlesinger a kol., 2011). Principem metody je dmýchání vzduchu do roztaveného kamínku získaného tavením koncentrátu. Metodu lze rozdělit na dvě fáze. První je oxidace sulfidů železa na oxidy a jejich převedení do strusky pomocí přidaného křemene. Vzniklá struska, obsahující řádově jednotky procent Cu, se oddělí a vrací do tavicího procesu ke koncentrátu. V konvertoru zůstává téměř čistý sulfid mědi. V druhé fázi oxiduje sulfid mědi podle následujících rovnic.



Výslednými produkty zpracování kamínku v konvertoru jsou tedy struska, plyny a tzv. konvertorová měď (anglicky “blister copper“) (Beránek a kol., 1984; Schlesinger a kol., 2011), jejíž čistota se pohybuje v rozmezí od 97 do 99 % Cu. Zbytek tvoří další příměsi, zejména prvky jako Au, Ag, Ni, Sb, jež přecházejí při tavení do kamínku společně s Cu.

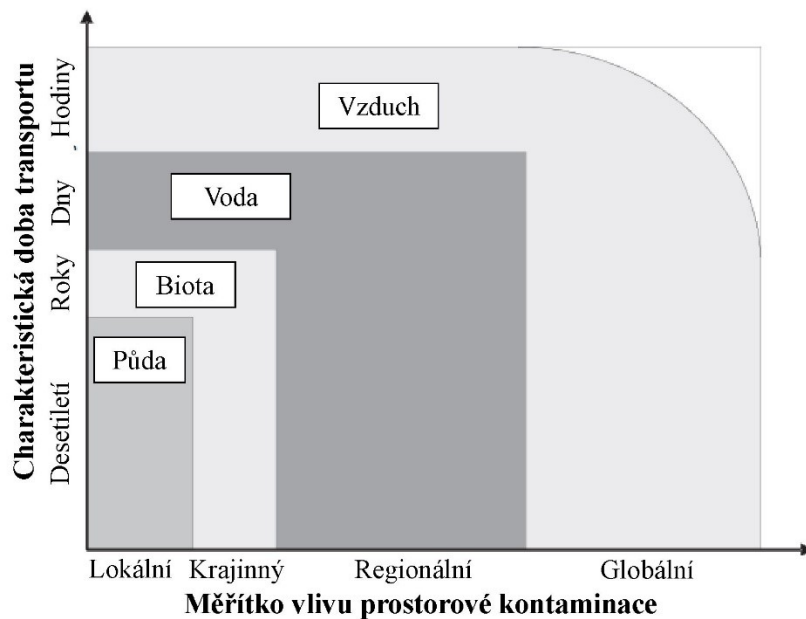
Tavba měděných rud představuje významný zdroj znečištění životního prostředí. Kupříkladu bylo prokázáno, že 65 % atmosférické Cu pochází z tavení rud tohoto prvku (Nriagu a Pacyna, 1988; Dudka a Adriano, 1997). Podle odhadu uvedeném v práci Nriagu a Pacyny (1988) bylo v roce 1983 metalurgickými procesy uvolněno do atmosféry mezi 14 450 – 30 600 t Cu, přičemž celkem se do atmosféry uvolnilo 19 860 – 50 870 t antropogenní Cu.



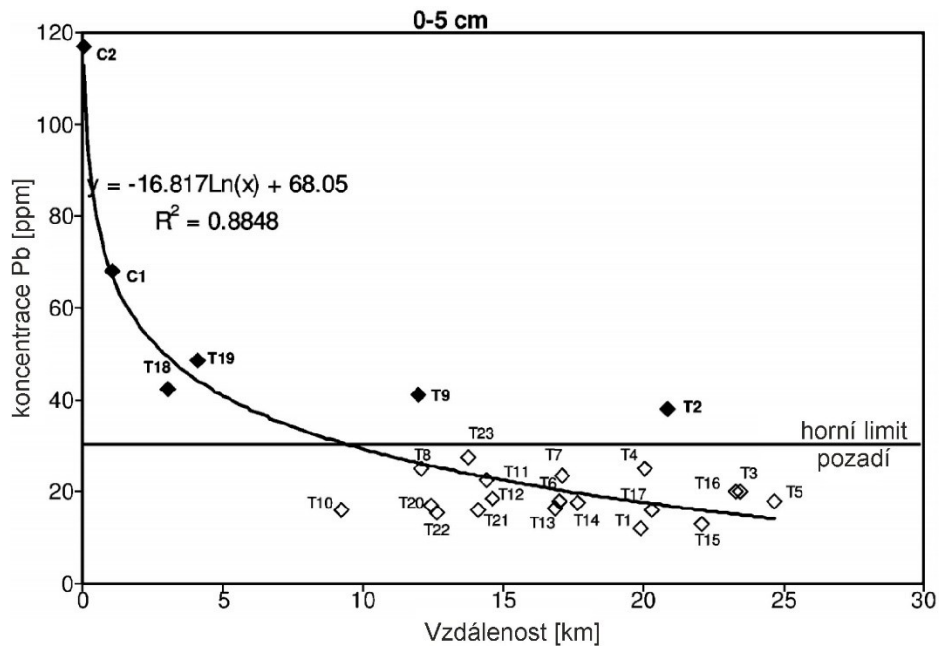
### 3 ZNEČIŠTĚNÍ PŮD A BIOMASY V BLÍZKOSTI TEŽEBNÍCH A HUTNÍCH AREÁLŮ

#### 3.1 Kontaminace půd

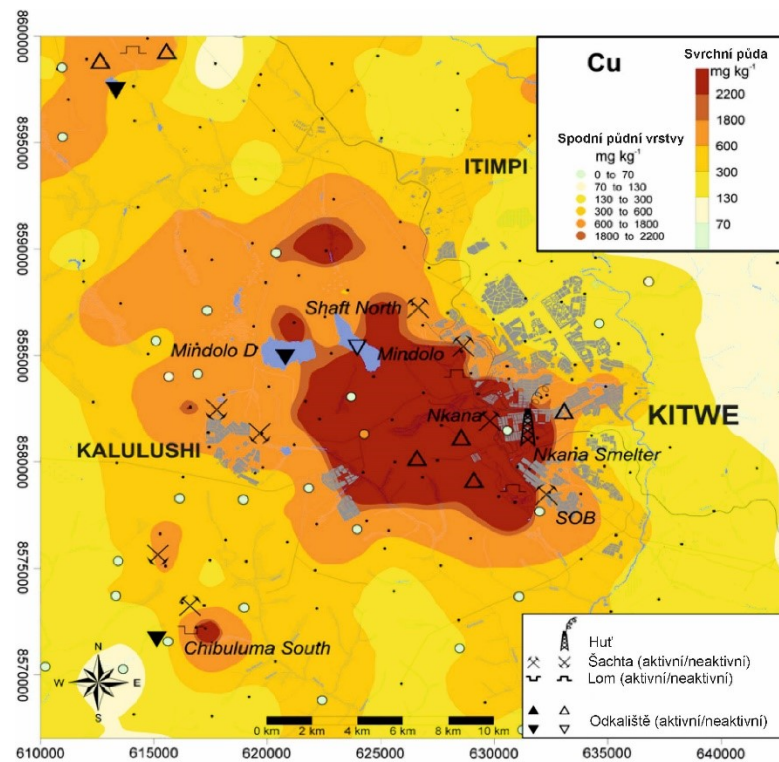
V blízkosti těžebních a hutních provozů je přírodní prostředí velmi často vysoce kontaminováno emitovanými částicemi (Nriagu a Pacyna, 1988; Dudka a Adriano, 1997; Beavington a kol., 2004; Ettler a kol. 2007; Chrástný a kol., 2012; Castillo a kol., 2013; Csavina a kol., 2014; Taylor a kol., 2014; Podolský a kol. 2015; Kříbek a kol. 2016; Harvey a kol. 2017). Zpravidla se jedná o kontaminaci částicemi velmi malých rozměrů (<10  $\mu\text{m}$ ) (Ettler a kol., 2005; Csavina a kol., 2014; Ettler a kol., 2016), což má za následek jejich zvýšenou mobilitu. V porovnání s ostatními transportními mechanismy je nejvýznamnějším transportním médiem vítr (Gregurek a kol., 1998; Kříbek a kol., 2010; Csavina a kol., 2012), který může v extrémních případech částice transportovat až na vzdálenosti přes 100 km (Hou a kol., 2006). Porovnání efektivity transportu jednotlivých médií je znázorněno na obrázku 4. Obecně platí, že čím dále jsme od zdroje znečištění, tím je míra kontaminace nižší (obrázky 5 a 6).



Obr. 4. Potenciál jednotlivých médií transportovat částice pocházející z úpravy a zpracování rudy (Csavina a kol., 2012).



Obr. 5. Pokles koncentrace Pb ve svrchních půdních horizontech v závislosti na vzdálenosti od hutního provozu v Port Kembla (Austrálie) (Martley a kol., 2004).



Obr. 6. Plošná distribuce Cu v povrchových půdách lokalitě Kitwe-Nkana (Zambie) (Ettler a kol., 2011), pomocí bodů jsou znázorněny analýzy podpovrchových půdních vrstev (Kříbek a kol., 2010).

V okolí hutních a těžebních závodů jsou hlavními kontaminanty emitovanými zpracováním rud Pb, Zn, Cu, Cd, As a Hg (Ettler a kol., 2007; Ettler a kol., 2016; Vítková a kol., 2011; Kříbek a kol., 2010; Podolský a kol., 2015; Castillo a kol., 2013). Nejvyšší míra znečištění je

nejčastěji pozorována v nejsvrchnějším půdním horizontu (obrázek 6) (Harvey a kol., 2017; Tyszka a kol., 2016; Ettler a kol., 2004; Kříbek a kol., 2010; Sterckeman a kol., 2000). V tabulce 1 je uvedeno srovnání maximálních koncentrací v půdách v blízkosti vybraných těžebních a hutních provozů.

Tab. 1. Maximální naměřené koncentrace kontaminantů ve vzorcích povrchových půd z vybraných lokalit znečištěných metalurgickými provozy (mg/kg).

Studovaná lokalita	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Reference
Monchegorsk, Rusko	41	1	4622	787	-	Barcan a Kovnatsky (1998)
Kitwe-Nkana, Zambie	255	-	27410	480	450	Ettler a kol. (2011)
Mufulira, Zambie	5	3	8980	42	63	Ettler a kol. (2016)
Tsumeb, Namibie	1450	97	4470	4640	2620	Ettler a kol. (2016)
Newcastle, Austrálie	380	16	1170	11600	12000	Harvey a kol. (2017)
Flin Flon, Kanada	558	43	2670	1692	7908	Henderson a kol. (1998)
Copperbelt, Zambie	255	-	41900	503	450	Kříbek a kol. (2010)
Copper Cliff, Kanada	29	-	826	75	-	Lanteigne a kol. (2012)
Mt. Isa, NSW, Austrálie	26	-	1597	295	180	Martley a kol. (2004)
Port Kembla, Austrálie	-	30	1117	628	3012	Shukurov a kol. (2014)
Příbram, ČR	-	96	2440	58500	21900	Rieuwerts a kol. (1999)
Legnica, Polsko	-	64	9243	140	3742	Tyszka a kol. (2016)

### 3.1.1 Znečištění pocházející z těžebních a metalurgických procesů

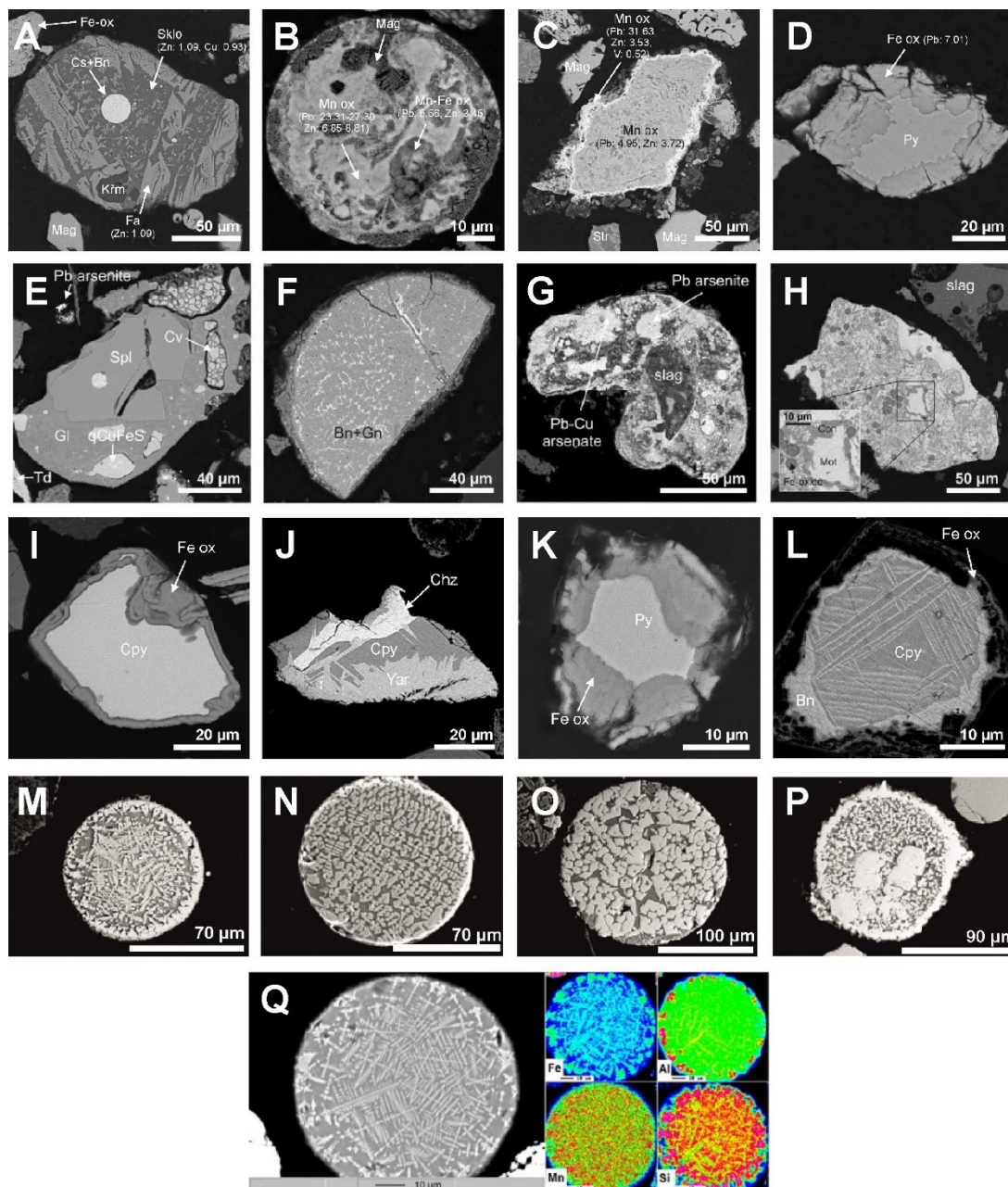
Z těžebních či úpravnických provozů a deponií důlních (flotačních) odpadů se může uvolňovat do prostředí celá řada minerálů s obsahem rizikových prvků. Ze skupiny sulfidů jsou to například pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), pyrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), galenit ( $\text{PbS}$ ), enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covellin ( $\text{CuS}$ ), yarrowit ( $\text{Cu}_9\text{S}_8$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) a jiné. Jako příklad oxidů můžeme uvést delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nebo kuprospinel ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) (Gregurek a kol., 1998; Gregurek a kol., 1999; Barcan, 2002; Kříbek a kol., 2010; Csavina a kol., 2012). Na lokalitě Tsumeb (Namibie) byly v půdách zjištěny také mnohé arseničnany a vanadičnany, které byly součástí rud na dané lokalitě např.: konichalcit [ $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ], duftit [ $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ], austinit [ $\text{CaZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ] a z vanadátů například mottramit  $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$  (Ettler a kol., 2016) (obrázky 7D, I, L).

Při pyrometalurgickém zpracování koncentráту vznikají spaliny o teplotě mezi 1100 °C až 1230 °C, které následně jsou při procesu čištění spalin rychle zchlazeny na teplotu 350–400 °C (Schlesinger a kol., 2011). Částice emitované metalurgickými provozy jsou často sférického tvaru s variabilními texturními charakteristikami (obrázek 7M-P), chemickým a mineralogickým složením (Gregurek a kol., 1998; Henderson a kol., 1998; Gregurek a kol., 1999; Knight a Henderson, 2006; Skeaff a kol., 2011; Shukurov a kol., 2014; Ettler, 2016; Tyszka a kol., 2016). Sférické částice představují drobné kapičky primárně roztaveného

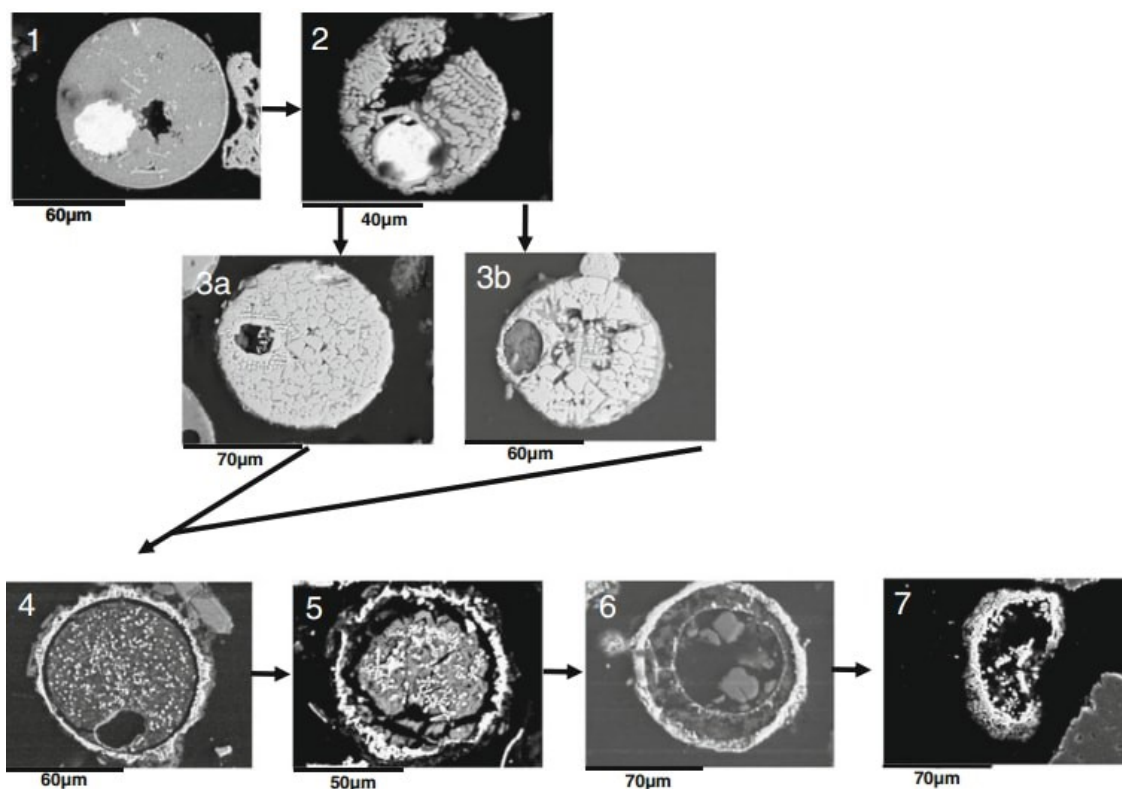
materiálu rychle zchlazeného při výstupu z pece (Ettler a kol., 2014) a jsou zpravidla polyfázové. Příklad kompoziční mapy sférické částice je znázorněn na obrázku 7Q.

Podle Knighta a Hendersona (2006) jsou tyto částice emitované a deponované průběžně v čase a tím pádem se v nejsvrchnějších horizontech vyskytují tyto částice v různých stádiích zvětrávacího procesu. Podobnou problematikou se zabývali Lanteigne a kol. (2012), kteří pozorovali tyto částice na lokalitě Sudbury v Kanadě a definovali postupná stadia alterace, kdy nejdříve intenzivně zvětrávají sulfidické fáze a teprve později Fe-silikáty a oxidy (obrázek 8).

V moderních metalurgických provozech jsou instalována filtrační zařízení na záchyt těchto částic, nejčastěji elektrostatické nebo tkaninové filtry. Efektivita filtrace u fungujícího zařízení přesahuje 99 % (Knight a Henderson, 2006). K úniku těchto částic však dochází například při spouštění pece po pravidelné technické odstávce nebo ke konci životnosti tkaninových filtrů používaných pro čištění spalin (Ettler, 2016).



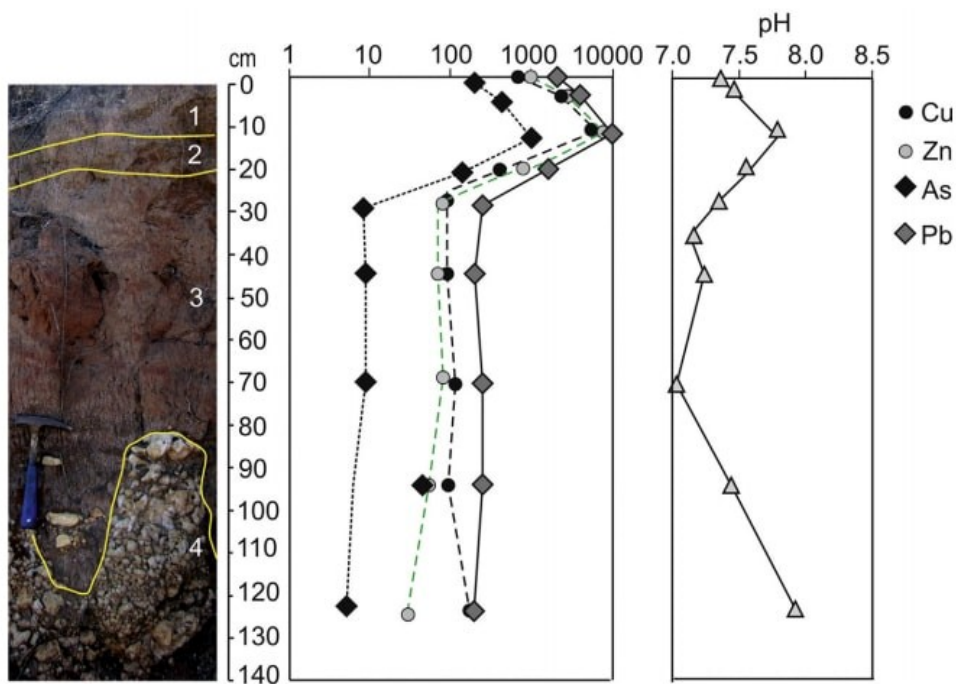
Obr. 7. Mikrofotografie částic vyseparovaných z půd kontaminovaných metalurgií a těžbou: Newcastle (Austrálie) (A-D) (Harvey a kol., 2017), Tsumeb (Namibie) (E-H) (Ettler a kol., 2016), Mufulira (Zambie) (I-L) (Ettler a kol., 2016); (Sudbury, Kanada) (M-P) (Lanteigne a kol., 2012), (Almalyk, Uzbekistán) (Q) (Shukurov a kol., 2014); A) Strusková částice tvořená fayalitem (Fa), sklem s vysokým obsahem kovů s kulovými inkluzemi chalkozínu (Cz) a bornitu (Bn); B) Strusková sférická částice tvořená submikrometrickými dendrity magnetitu (Mag) a novotvořenými Mn- a Mn,Fe-oxidy; C) Pedogenní oxidy manganu s obsahem kovů v asociaci se struskovými částicemi (str) a zrny magnetitu (Mag); D) Alterované zrno pyritu (Py) s lemem tvořeným Fe-oxidy; E) Strusková částice tvořena spinely (Spl) a sklem (Gl) s inkluzemi Cu-Fe-S fází a covellinem (Cv) spolu s novotvořeným todorokitem (Td); F) Původně sférická částice tvořená bornitem (Bn) a galenitem (Gn); G) Arseničnany olova a mědi v asociaci se struskou (slag); H) Fragment strusky (slag) a polyfázová částice tvořená mottramitem (Mot), konichalcitem (Con) a Fe-oxidy; I) Zrno chalkopyritu (Cpy) s alteračním lemem z Fe-oxidů; J) Částice tvořená chalkopyritem (Cpy) chalkozínem (Chz) a yarovitem (Yar); K) Zrno pyritu s alteračním lemem z Fe-oxidů; L) Částice tvořená chalkopyritem (Cpy) asociovaným s bornitem (Bn); M-P) nejčastější textury sférických částic metalurgického původu; M) dendritická textura (magnetit ve skle); N) Skeletická textura (Fe-oxidy ve skle); O) Tabulární textura (magnetit v silikátové matrix); P) Porfyrická textura (magnetit v silikátové matrix); Q) Kompoziční mapa sférické částice s patrnými Fe dendrity v silikátovém skle.



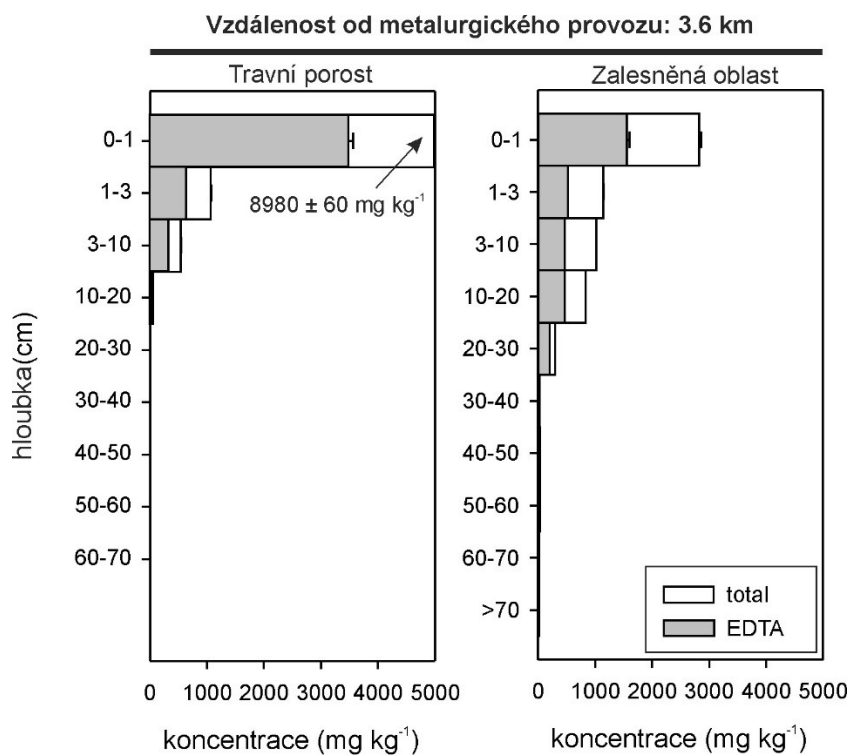
Obr. 8. Snímky pořízené elektronovým mikroskopem ve zpět odražených elektronech zachycující sekvenci postupného zvětrávání sférických částic se sulfidickými inkluzemi. Sekvence začíná od nealterované částice (1) přes zvětrávání sulfidů (2) a rozpouštění silikátové matrice (3) až po kolaps magnetit-hematitového zbytku (7). Částice pocházejí z půdního prostředí ovlivněného metalurgií Cu-Ni rud v Sudbury (Kanada) (Lanteigne a kol., 2012).

### 3.1.2 Migrace kontaminantů půdním prostředím

Po depozici částic do půdy může docházet k migraci kontaminantů profilem (Sterckeman a kol., 2000; Kříbek a kol., 2010; Ettler a kol., 2005; Ettler a kol., 2011; Chrastný a kol., 2012; Podolský a kol., 2015). Rychlosti vertikální mobility kontaminantů jsou závislé na více faktorech, přičemž hlavními jsou zejména srážkový úhrn a parametry půdy, do které jsou kontaminanty deponovány. Analýzou kontaminovaných profilů bylo zjištěno, že Zn a Cd vykazují vyšší vertikální mobilitu v půdním profilu než Pb (Ettler, 2016; Ettler a kol., 2005; Chrastný a kol., 2012). Rychlost vertikálního transportu Pb v půdním profilu byla spočtena Ettlerem a kol. (2011) na lokalitě Nkana (Zambie) na 1,36 cm/rok. Vertikální záznam koncentrace kontaminantů v půdním profilu z lokality Tsumeb jsou znázorněny na obrázku 9. Na některých lokalitách jsou překvapivě koncentrace kontaminantů vyšší v půdách s travním porostem než v půdách vyvinutých pod stromovým patrem (Ettler a kol., 2014) (obrázek 10). Autoři předpokládají, že tento fenomén může být způsoben požáry biomasy pod stromovým patrem a uvolněním kontaminantů do atmosféry (Ettler a kol., 2014; Mihaljevič a kol., 2011).



Obr. 9. Distribuce kovů a hodnoty pH v kontaminovaném půdním profilu v oblasti Tsumebu. Výrazný nárůst kontaminace v hloubce 10-20 cm odpovídá depozici materiálu z odkaliště v roce 1952 (Kříbek a kol., 2016).



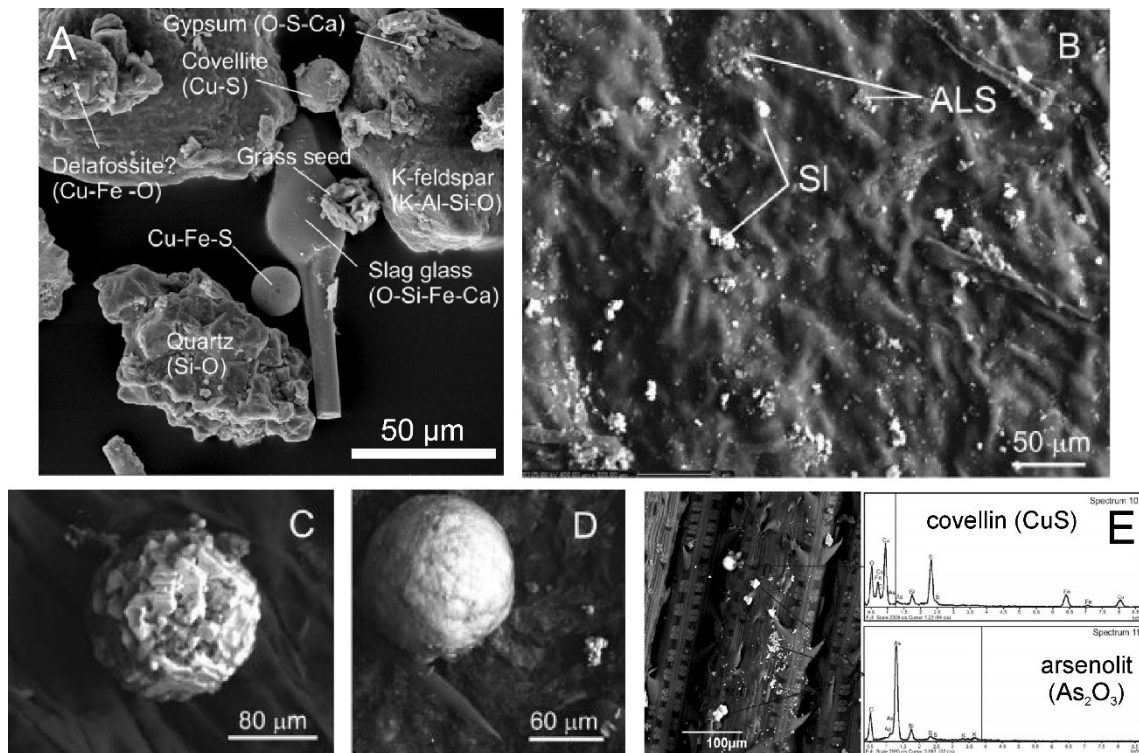
Obr. 10. Srovnání distribuce Cu v půdních profilech z oblasti ovlivněné metalurgií (Mufulira, Zambie) v místech s travním porostem a v oblastech zalesněných (Ettler a kol., 2014).

### 3.1.3 Kontaminace rostlinného materiálu

Charakter kontaminace rostlinného materiálu může být dvojitý. Kontaminanty se nejrozličnějšími mechanismy mohou dostat do vnitřních částí rostlin, například kořenovým systémem. Tím nám mohou poskytnout záznam vývoje kontaminace v čase, například v přírůstcích letokruhů, které jsou používány jako geochemický archiv (Garbe-Schönberg a kol., 1996; Hojdová a kol., 2011; Mihaljevič a kol., 2015). Případně může být jemný prach pocházející ze zpracování rudy deponovaný a pozorovaný přímo na jednotlivých částech rostlinného těla (Kříbek a kol., 2016).

V blízkosti důlních a hutních provozů jsou nejčastěji na povrchu rostlin pozorovány částice bez obsahu kontaminantů pocházející zejména z mechanické úpravy rudy minerály hlušiny jako křemen, živce, slídy a fáze metalurgického původu obsahující kontaminanty (např. Cu-S, Cu-Fe-S, Cu-Fe-O, pevné roztoky kovů a strusková skla) (obrázek 11). V práci Kříbka a kol. (2016) byly analyzovány traviny *Aristida cf. stipitata* z lokality Tsumeb (Namibie) a bylo prokázáno, že tyto rostlinné materiály vykazují vysoké koncentrace kontaminantů: As 18,1 ppm; Cd 3,3 ppm; Cu 36,3 ppm; Fe 190,9 ppm; Pb 51,7 ppm; Zn 73,1 ppm. Příklady částic z této oblasti jsou znázorněny na obrázcích 11A, E. Na obrázku 11B-D jsou pak znázorněny částice na povrchu kasavy (*Manihot esculenta* Crantz) z oblasti Copperbeltu v Zambii. V porovnání s nekontaminovanou oblastí vykazovaly vzorky kasavy výrazně vyšší koncentrace kontaminantů (např. Cu, As, Zn, Co) (Kříbek a kol., 2014).





Obr. 11. Mikrofotografie geogenních a antropogenních částic zachycených na povrchu biomasy; A) Strusková skla, sférické částice covellinu, Cu-Fe-S a Cu-Fe-S fáze, draselné živce, křemen a travní semeno zachycené na povrchu listu z oblasti ložiska Tsumeb (Kříbek a kol., 2016); B-D) Prachové částice na povrchu kasavy, alumosilikáty (ALS), struskové částice (SL) se zvýšeným obsahem kovů (Copperbelt, Zambie); C) Sférická polyfázová Cu-Fe-S částice (Copperbelt, Zambie); D) Částice chalkantitu ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na povrchu kasavy (Copperbelt, Zambie); E) Mikrofotografie částic zachycených na povrchu traviny *Aristida cf. stipilata* s odpovídajícími EDS spektry (Tsumeb, Namibie) (Kříbek a kol., 2016; Kříbek a kol., 2014).

## 4 POŽÁRY V SEMIARIDNÍCH OBLASTECH

### 4.1 Obecná definice

Požár lze definovat jako teplo, uvolněné v průběhu procesu spalování, kdy se neustále opakují procesy spalování, zapalování, doutnání, destilace a pyrolýzy (Greenberg a kol., 2009). Přírodní požár je podle National Wildfire Coordinating Group označován anglickým termínem “wildfire“ a definován jako každý neplánovaný, nechtěný a nekontrolovaný požár, který však nevyklučuje zapříčinění člověkem samotným (National Wildfire Coordinating Group, 2016). Při požárech biomasy se z požářiště uvolňují těkavé plyny, kapičky dehtu a saze a v samotném spáleníšti pak zůstává popel (Hartford a Frandsen, 1992). Bodí a kol. (2014) definuje tento přírodní popel jako jemnozrný zbytek po hoření přírodního materiálu, který se skládá z minerální fáze a spálených organických komponent. Vzniklý popel, který je považován za vysoce mobilní materiál, může být inkorporován do půdy či redistribuován během velmi krátkého časového horizontu vodou či větrem do okolí (Bodí a kol., 2014). Požářiště s patrným světlým popelem a rezidui rostlinných zbytků je zachyceno na obrázku 12.



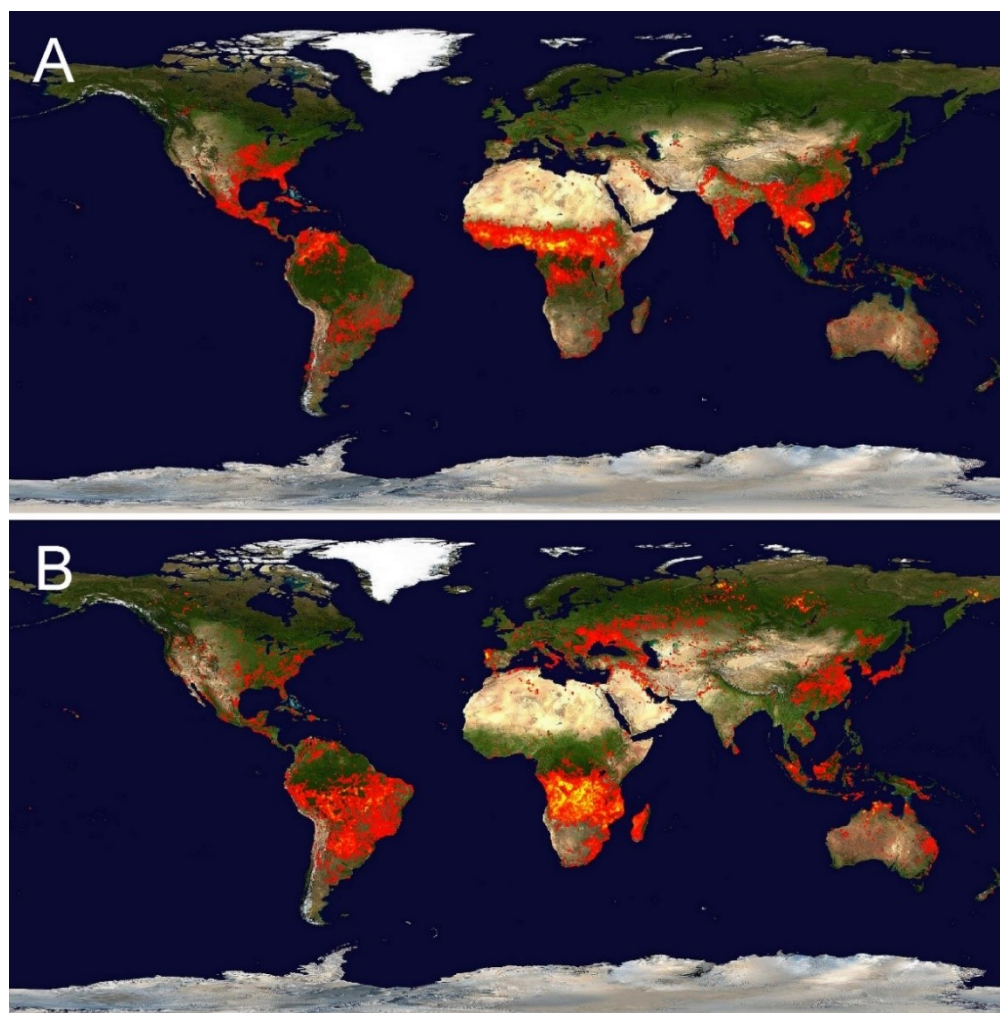
Obr. 12. Následek velmi intenzivního požáru s viditelným světlým popelem indikující dokonalé spalování částí borovice *Pinus ponderosa*. Snímek pořízen v oblasti Boulder v Coloradu, USA (Bento-Gonçalves a kol., 2012).

### 4.2 Role požárů v přírodě

Samotný vznik požáru je podle Flannigana a kol. (2009) ovlivněn zejména třemi faktory: klimatem, vegetací a člověkem. Z nasbíraných dat výskytů požárů na naší planetě vyplývá, že se jedná o jev stále častější a předpokládá se, že tento trend bude i nadále zachován (Flannigan a kol., 2009). Hořící biomasa má velký lokální i globální význam a s pravidelností postihuje až 30 % pevniny (Chuvieco a kol., 2008). Vliv požárů na vegetaci, půdu či atmosféru

je ovlivněn množstvím faktorů, jako jsou například intenzita, rozsah, sezónost, klima oblasti a jiné (Morgan a kol., 2001; Chuvieco a kol., 2008; Flannigan a kol., 2009). Základní pojmy charakterizující každý požár jsou “*fire severity*“ a “*fire intensity*“. “*Fire intensity*“ popisuje požár z hlediska uvolněné energie v podobě tepla (Deeming a kol., 1977). Jelikož celková uvolněná energie při požáru je *de facto* neměřitelná, častěji se používá termín “*fire severity*“, který porovnává závažnost či účinky požáru na celý ekosystém (Ryan, 2002; Neary a kol., 2005).

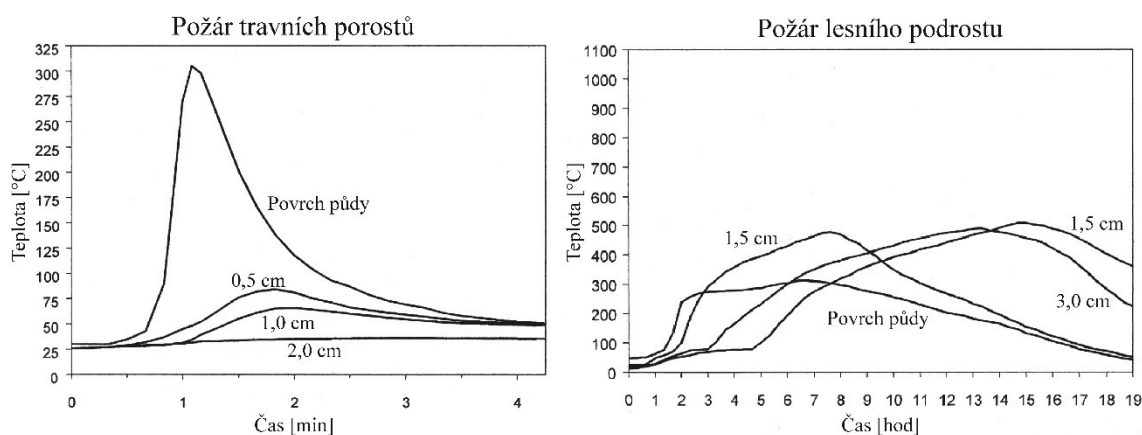
Četnost požárů v přírodě je zachycena na obrázku 13. Při jejich srovnání je patrné, že četnost požárů úzce koreluje s ročním obdobím v dané oblasti. Podle studovaných dat z přístroje MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) lze tedy určit, že zájmová území studovaná v této práci budou vystavena riziku požáru s větší pravděpodobností v měsících od května do října.



Obr. 13. Globální rozšíření požárů pro interval 10. - 19.2.2016 (A) a 8. - 17.8.2016 (B). Každý bod na mapě představuje požár detekovaný přístrojem MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) umístěným na satelitech Terra a Aqua. Snímek z MODIS Rapid Sensor System (<https://lance.modaps.eosdis.nasa.gov/firemaps/?2008011-2008020>) aktuální k 25.2.2017.

### 4.3 Teploty a produkty požárů

Teploty dosahované při požáru silně závisí na charakteru spalované biomasy a klimatických podmínkách. Obecně lze říci, že teploty dosahované při požárech mají široké rozpětí od 50 °C až do extrémních 1500 °C (Neary a kol., 1999). Z předchozích pozorování je patrné, že průběh hoření travních plání a lesního podrostu je velmi rozdílný, a to jak z hlediska dosahovaných teplot, tak z hlediska doby, po kterou je těchto teplot dosahováno. Pokud hoří travní porosty, požár dosahuje teplot okolo 300 °C a celý proces hoření trvá velmi krátkou dobu v řádu prvních minut. Oproti tomu lesní podrosty dosahují maximálních teplot okolo 500 °C pozvolna a podobným trendem teplotu ztrácí (Ryan, 2002; Hartford a Frandsen, 1992). Celý proces pak pozorujeme v řádu hodin. Porovnání obou událostí je znázorněno na obrázku 14.



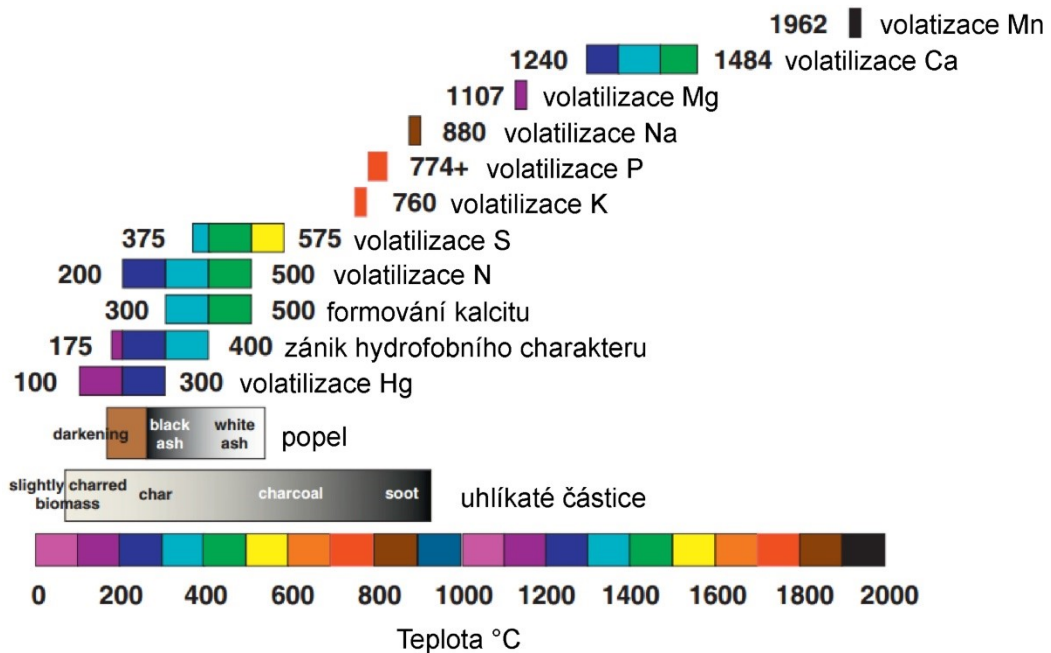
Obr. 14. Rozdílný vývoj teploty v čase u požárů travních porostů a organického povrchového horizontu lesní půdy (Ryan, 2002).

Vzorky opadu a odumřelé biomasy studované v této práci pocházejí z nejsvrchnější části půdního profilu, kde lze předpokládat, že destilace biomasy začíná při teplotách od 200 °C. V rozmezí teplot od 180 do 300 °C je spáleno cca 85 % organické hmoty. Pokud teploty přesáhnou hranici 300 °C, je zpravidla veškerá organická hmota opadové vrstvy spálena (Neary a kol., 1999). Bodí a kol. (2014) uvádějí jako hranici pro kompletní spálení organické hmoty teplotu 450 °C, kdy většina organického uhlíku je volatilizována a výpražek je z hlavní části tvořen minerálním světlým popelem (Lentile a kol., 2009; Pereira a kol., 2012). Teplo, vygenerované hořením, se podílí na celé řadě navazujících procesů, jako jsou volatilizace prvků (Raison, 1979) a mineralogické transformace. Při hoření se jen velmi málo uvolněné energie, přibližně 5 %, přenáší do spodnějších částí půdního profilu (Packham a Pompe, 1971).

### 4.4 Remobilizace prvků při požárech

Požáry mají velký vliv na mobilitu kovů (Pb, As, Hg, Co, Cu, Cd, Zn) a to buď při hoření samotném (Wiedinmeyer a Friedli, 2007; Odigie a kol., 2011; Odigie a kol., 2016), případně

jako výsledek zvýšené míry půdní eroze způsobené požárem (Warrick a kol., 2012; Odigie a kol., 2014). Při zvyšování teploty jsou za současného zesvětlování popelu volatilizovány prvky v následujícím pořadí: Hg, N, S, K, P, Na, Mg, Ca a Mn (obrázek 15).



Obr. 15. Volatilizace prvků v závislosti na teplotě v požářišti (Bodí a kol., 2014).

Část kovů je vázána na drobné částice unášené kouřem a část zůstává v popelu. Popel lze považovat za velmi snadno mobilizovatelný materiál s velkým měrným povrchem, což v kombinaci s vodou či větrem může způsobit zvýšenou mobilitu obsažených kontaminantů (Pereira a Úbeda, 2010; Stankov Jovanovic a kol., 2011; Betha a kol., 2013). Betha a kol. (2013) ukazují, že se při požáru dostává do atmosféry velké množství aerosolu o velikosti částic menších než 2,5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2,5</sub>), které jsou hlavními nosiči kontaminantů (tabulka 2).

Tab. 2. Koncentrace kontaminantů ve aerosolu PM<sub>2,5</sub> zachycené v kouři při požáru rašeliniště (Betha a kol., 2013).

Kovy [ng/m <sup>3</sup> ]	Pozadí (n = 2)	Kouř (n = 11)
Al	2156 ± 203	19,881 ± 10,802
Cd	7 ± 2	106 ± 70
Co	22 ± 9	237 ± 98
Cr	217 ± 16	1333 ± 718
Cu	872 ± 293	2465 ± 794
Fe	1381 ± 156	13,565 ± 1204
Mn	112 ± 20	826 ± 103
Ni	279 ± 133	3103 ± 304
Pb	260 ± 164	460 ± 238
Ti	953 ± 183	8209 ± 1006
V	129,1 ± 12	653 ± 288
Zn	247 ± 86	1788 ± 126

n = počet

U Hg jsou požáry druhým nejvýznamnějším procesem kontaminace atmosféry. Shrnující práce např. Navrátil a Rohovec (2016) ukazují, že hlavními přírodními emisními zdroji Hg jsou oceány (51 %), požáry (13%), emise z rudních ložisek (10%), vulkanická činnost (2%). Mezi antropogenní zdroje kontaminace patří zejména spalování fosilních paliv (36%), těžba zlata (17%), výroba neželezných kovů (13%), výroba cementu (10%), spalování odpadů (8%) chemická výroba louhů (7%) a další (Navrátil a Rohovec, 2016). Během požárů je dosahováno teplot, které jsou dostatečné na kompletní mobilizaci rtuti (Navrátil a kol., 2009; Friedli a kol., 2001; Campos a kol., 2015) a to převážně ve formě  $Hg^0$ . Při zpracování rud je do atmosféry uvolňována Hg. Za rok 1983 bylo pouze zpracováním Ni a Cu rud do atmosféry uvolněno 7,6 – 16 tun Hg z celkových antropogenních emisí 910 – 6 200 tun (Nriagu a Pacyna, 1988).

## 5 MATERIÁL A METODIKA

### 5.1 Odběr a charakteristika vzorků

#### 5.1.1 Lokalita Tsumeb

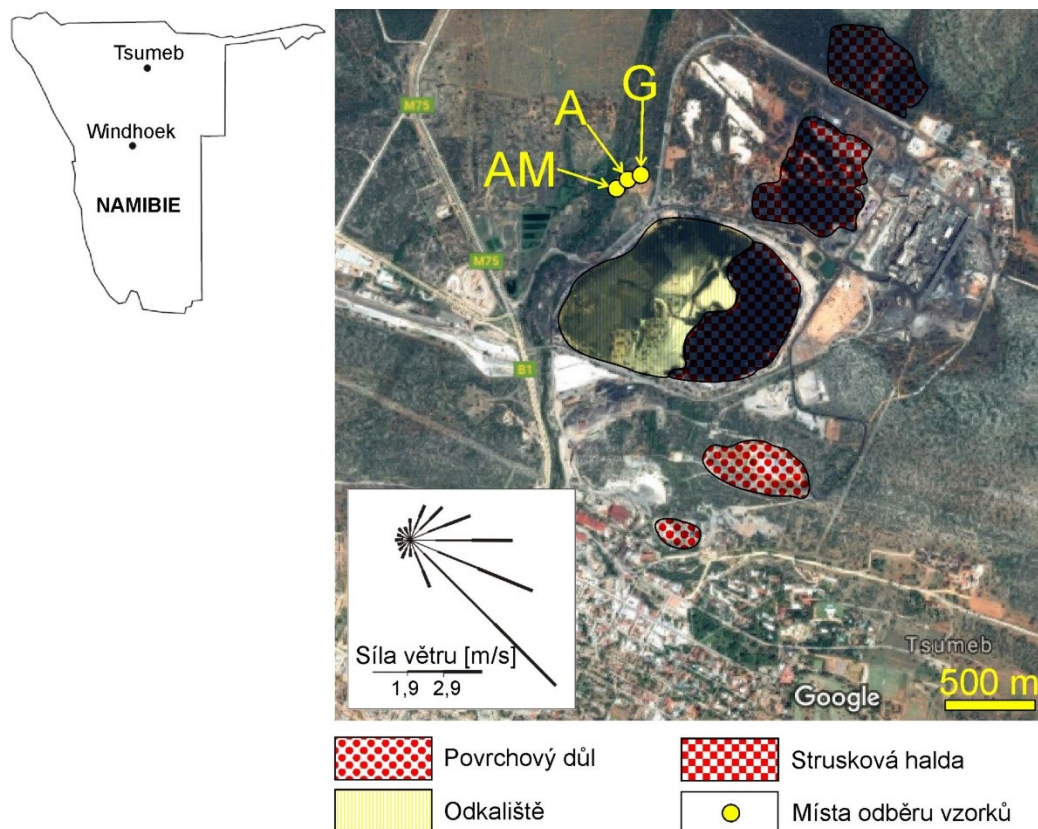
Zájmová oblast, kde byly odebírány vzorky, se nachází v blízkosti ložiska Tsumeb (19°15'S a 17°42'E). Samotné město Tsumeb se nachází v nadmořské výšce zhruba 1310 m přibližně 375 km vzdušnou čarou SSV od Windhoeku, hlavního města Namibie. Klima v oblasti je subtropického semiaridního charakteru (Köppen: BSh), s průměrnou roční teplotou 25 °C, průměrnými ročními srážkami 470 mm a průměrnou relativní vlhkostí 30 % (Kříbek a kol., 2016). Mapa lokality s vyznačenými odběrovými místy je znázorněna na obrázku 16.

Původní zpracovávaná ruda pocházející z ložiska Tsumeb obsahovala přibližně 11 hm. % Pb, 5 hm. % Cu a 4,3 hm. % Zn. Ruda nadále obsahovala ekonomicky zajímavé obsahy Ag, Cd, Ge, As. Svého času bylo ložisko Tsumeb s celkovou produkcí přesahující 3 mil. tun Pb jedním z největších producentů olova na celém africkém kontinentu (Schneider, 2016).

Ložisko Tsumeb je součástí geologického celku Otavi Mountains, který je součástí neoproterozoického damarského orogénu (Kamona a Günzel, 2007; Schneider, 2016; Minz, 2008). Jak vyplývá z radiometrického datování, ložisko Tsumeb (Pb-Cu-Zn-Ge) se formovalo v hlavní fázi damarské orogeneze (~530 Ma) (Kamona a Günzel, 2007) a je vázáno na oblast severo-namibijské sulfidické metalogenetické provincie. Ložisko je klasifikováno jako ložisko typu Mississippi Valley, kde jsou rudní minerály vázány na karbonátové horniny. V celém regionu Otavi Mountains se nachází přibližně 600 objevených ložisek, přičemž největšího významu dosáhlo právě ložisko Tsumeb a to nejen díky velkým zásobám, ale také z hlediska mineralogie. Lokalita Tsumeb je dodnes sběrateli považována za jednu z nejzajímavějších mineralogických lokalit na světě, poskytující přibližně 50 druhů primárních rudních minerálů. Podle serveru mindat.org bylo na lokalitě Tsumeb identifikováno 288 minerálních druhů (mindat.org). Na lokalitě bylo nalezeno také 38 neznámých minerálů, které stále čekají na identifikaci. Pro 50 minerálů je Tsumeb typovou lokalitou, z čehož 40 minerálů je zatím unikátních pouze pro tuto lokalitu (Schneider, 2016).

V roce 1906 byla dokončena výstavba železnice mezi Tsumebem a pobřežím a v tomtéž roce se datuje počátek těžby ložiska. Povrchová těžba byla ukončena v roce 1998 a poslední šachta byla uzavřena roku 2006. Za celou dobu těžby bylo vytěženo 27 milionů tun rudy, což odpovídá zhruba 1,9 Mt Cu, 3 Mt Pb, 1 Mt Zn (Schneider, 2016). V současné době se tedy na ložisku netěží, stále se však na lokalitě nachází Cu metalurgický závod provozovaný kanadskou společností Dundee Precious Metals Inc. (dundeeprecious.com), která zpracovává rudní koncentrát dovážený z celého světa. Provoz byl vybudován mezi lety 1961 a 1962. Původně zde

byly instalovány pouze nístějové pece, ale později, v osmdesátých letech, byla vystavěna pec typu Ausmelt. Obě linky jsou dodnes v provozu a jsou jedny z mála, které jsou schopné zpracovávat rudní koncentráty s vysokými obsahy As. Závod zahrnuje jednu pec typu Ausmelt TLS, dva Pierce Smith konvertory, provoz na výrobu kyseliny sírové, provoz na úpravu a flotaci strusky a provoz produkující oxid arsenitý ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (dundeeprecious.com).



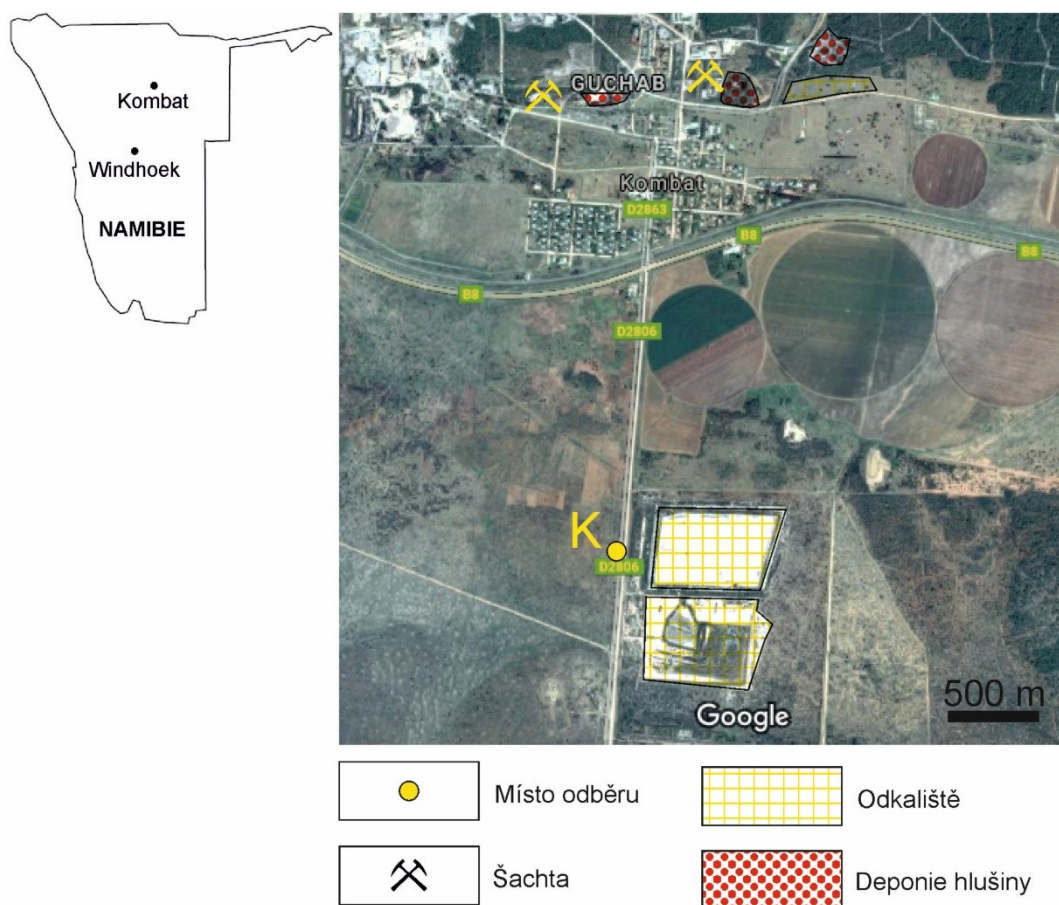
Obr. 16. Mapa tsumebského metalurgického provozu (Ettler a kol., 2009) s vyneseními směry a intenzitami větru (Kříbek a kol., 2016; Mihaljevič a kol., 2015). AM = svrchní půdní horizont s opadankou pod akácií a marulou; A = svrchní půdní horizont s opadankou pod akácií; G = svrchní horizont s travní biomasou. Zdroj: maps.google.com

### 5.1.2 Lokalita Kombat

Kombat se nachází na západním okraji pouště Kalahari v nadmořské výšce zhruba 1600 m. Podobně jako na nedaleké lokalitě Tsumeb je klima v oblasti semiaridního charakteru s ročním úhrnem srážek okolo 470 mm (Šrámek a kol., 2014). Ložisko Kombat Cu-Pb-(Ag) se nachází přibližně 50 km jižně od lokality Tsumeb. Je tvořeno množstvím čočkovitých rudních těles, které se vyskytují na kontaktech mezi fylity kombatské formace a dolomity tsumebské podskupiny. Hlavními rudní minerály na ložisku jsou bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) a chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), v menší míře pak galenit (PbS), sfalerit (ZnS) a tennantit ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ). V supergenních zónách se často vyskytuje chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), malachit ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), covellin (CuS), kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), ryzí Cu, wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ ), cerusit ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) a pyromorfit ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) (Minz, 2008; Šrámek a kol., 2014). Ložisko Kombat bylo těženo s přestávkami



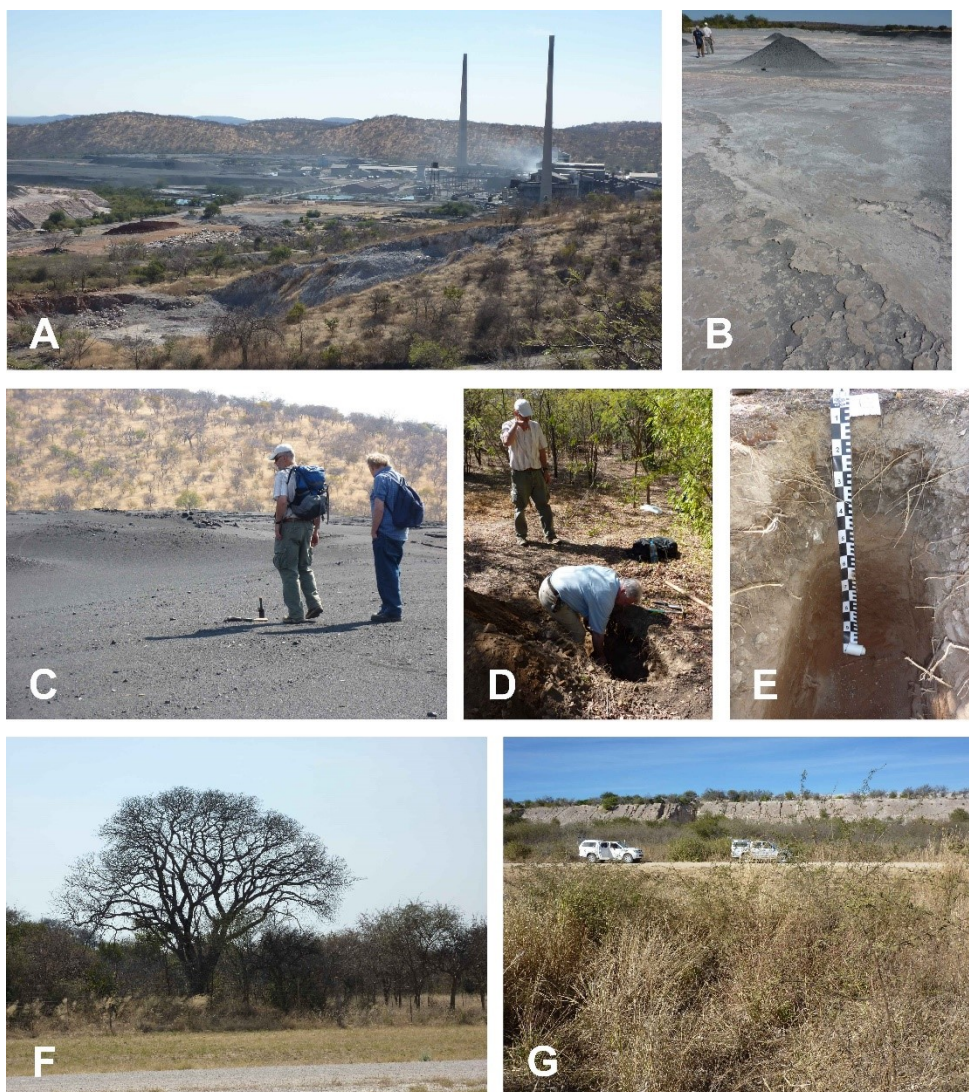
od roku 1911 do roku 2008, kdy byla ukončena těžba z důvodu zatopení dolu (mindat.org). V aktivních letech se zde vytěžilo 10 Mt rudy (Schneider, 2016). Mapa oblasti Kombat je znázorněna na obrázku 17.



Obr. 17. Mapa oblasti Kombat s vyznačeným místem odběru vzorků (K). Zdroj: maps.google.com

## 5.2 Odběr vzorků

Povrchové půdy s obsahem odumřelé biomasy na lokalitách Tsumeb a Kombat byly odebrány v červenci roku 2013. Fotografie z odběrových míst jsou uvedeny na obrázku 18. Souřadnice odběrových míst jsou uvedeny v tabulce 3.



Obr. 18. Snímky z oblasti Tsumeb a Kombat. A) Panoramatický snímek metalurgického provozu s přílehlými odkališti (Tsumeb); B) Odkaliště s patrnými jevy větrné eroze (Tsumeb); C) Halda granulované strusky (Tsumeb); D) Odběry půdních vzorků z profilu vyvinutého pod místní vegetací (marula) (Tsumeb); E) Detailní snímek profilu kontaminované půdy (Tsumeb); F) Pohled na porost s marulou poblíž místa odběru vzorků (Tsumeb); G) Charakteristický vegetační pokryv v místě odběru vzorků s výhledem na nedaleké odkaliště (Kombat). Foto: V. Ettler

Tab. 3. Souřadnice odběrových míst.

Lokalita	Název vzorku	Vzorek	GPS souřadnice odběru
Tsumeb	TU-A; TU-K	Akácie [ <i>Acacia spp.</i> ]	19°13'29,4"S 17°42'49,7"E
	TU-AM	Akácie [ <i>Acacia spp.</i> ] + Marula [ <i>Sclerocarya birrea</i> ]	19°13'30,6"S 17°42'48,3"E
	TU-G1	Travní porost	19°13'30,6"S 17°42'48,3"E
	TU-G2	Travní porost	19°13'30,6"S 17°42'48,3"E
	Kombat	K	Travní porost

### 5.3 Příprava vzorků

Vzorky opadu byly nejprve přesítovány pomocí ocelových sít (Retsch, Německo) na frakce >5 mm, 2-5 mm a <2 mm. Před samotným mletím bylo zapotřebí frakce >5 mm a 2-5 mm upravit v rotorovém rychlomlýnku Fritsch Pulverisette 14 (Fritsch Pulverisette, Německo) následně byla alikvotní část vzorku byla nadrcena v planetárním achátovém mlýnu (Fritsch Pulverisette, Německo) na analytickou jemnost. Z alikvotní části u zájmových vzorků byla RNDr. Františkem Veselovským v laboratořích separací České geologické služby vyseparována těžká frakce. Separace byla provedena pomocí 1,1,2,2-tetrabromethenu o hustotě 2,96 g/cm<sup>3</sup> a odstředěna pomocí centrifugy (Janetzki S70D, Německo) při otáčkách 1800 ot/min.

### 5.4 Stanovení kovů a polokovů

Pro stanovení kovů a polokovů bylo nejprve 0,2 ± 0,0005 g každého vzorku namletého na analytickou jemnost naváženo do platinových misek a vyžháno při teplotě 450 °C v muflové peci (Linn Elektro Therm GmbH, Německo). Dále byly vzorky rozpuštěny v 10 ml koncentrované kyseliny fluorovodíkové (HF) a 0,5 ml koncentrované kyseliny chloristé (HClO<sub>4</sub>). Roztoky byly následně odpařeny do vlhkých zbytků. V dalším kroku bylo přidáno 5 ml koncentrované kyseliny fluorovodíkové (HF) a 0,5 ml koncentrované kyseliny chloristé (HClO<sub>4</sub>). Výsledný roztok byl odpařen do sucha. Poté byly vzorky pomocí 2 ml koncentrované kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) převedeny do 100 ml odměrek, doplněny deionizovanou vodou a skladovány v polyethylenových lahvíčkách. Rozklady byly proveden za asistence Marie Fayadové (ÚGMNZ, PŘF UK). Stejná procedura byla aplikována pro rozklad těžkých frakcí ze vzorků půd.

Zájmové prvky (Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Ar, Cl, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Re, Tl, Pb, Bi, U) byly stanoveny pomocí kvadrupolového hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS; Thermo-Scientific Xseries<sup>II</sup>, USA, operátor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ, PŘF UK). Obsahy Fe a Ca v mineralizátech z těžkých půdních frakcí byly stanoveny pomocí atomové absorpční spektrofotometrie na přístroji VARIAN SpectrAA 280 FS (Varian, Austrálie, operátorka: Ing. Věra Vonásková, LGÚ PŘF UK).

Pro výpočet korelačních koeficientů byl použit statistický program R.

Správnost analytické procedury byla verifikována pomocí rozkladu certifikovaných referenčních materiálů (tabulka 4):

1. Biologických materiálů (Metranal <sup>TM</sup>3; NIST 1573a)
2. Půd (NIST 2710a; NIST 2711a)
3. Rudních koncentrátů (CZN-4; CCU-1e)

Ve většině případů byly měřené hodnoty blízké certifikovaným hodnotám (± 8,5 % RSD).

Tab. 4. Seznam používaných standardizovaných referenčních materiálů pro celkové analýzy (mg/kg) (n = 2).

Označení Popis	METRANAL™3 Jahodové listí		NIST 1573a Tomato Leaves	
	Měřená hodnota	Certif. hodnota	Měřená hodnota	Certif. hodnota
Na	-	-	156 ± 77	136 ± 4
Mg	3480 ± 25	4210 ± 420	9390 ± 1020	12000*
Al	863 ± 12	1120 ± 110	460 ± 22	598 ± 12
K	15900 ± 90	21200 ± 2100	2190 ± 171	27000 ± 500
Ca	12190 ± 41	15500 ± 1540	40600 ± 351	50500 ± 900
V	-	-	1,46 ± 4,63	0,835 ± 0,01
Cr	1,7 ± 0,29	1,7 ± 0,34	0,71 ± 0,25	1,99 ± 0,06
Mn	149,00 ± 0,70	185 ± 18	215 ± 2	246 ± 8
Fe	845 ± 5	912 ± 90	864 ± 10	368 ± 7
Co	-	-	0,65 ± 0,03	0,57 ± 0,02
Ni	3,64 ± 0,63	2,68 ± 0,16	6,69 ± 3,05	1,59 ± 0,07
Cu	7,94 ± 1,58	8,68 ± 0,76	3,7 ± 1,51	4,7 ± 0,14
Zn	21,9 ± 2,2	27,1 ± 1,8	27,4 ± 3,6	30,9 ± 0,7
As	0,34 ± 3,12	0,26 ± 0,06	-	0,112 ± 0,004
Cd	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,01	1,29 ± 0,01	1,52 ± 0,04
Sb	-	-	0,1 ± 0,2	0,063 ± 0,006
Ba	93,50 ± 0,5	124 ± 24	46,6 ± 4,5	63
Pb	1,6 ± 0,41	1,88 ± 0,22	-	-

Označení Popis	NIST 2710a Monatana I Soil		NIST 2711a Monatana II Soil	
	Měřená hodnota	Certif. hodnota	Měřená hodnota	Certif. hodnota
Na	6470 ± 48	8240 ± 190	8850 ± 55	12000 ± 100
Mg	6030 ± 85	7340 ± 380	9050 ± 110	10700 ± 600
Al	43900 ± 600	59500 ± 500	51000 ± 430	67200 ± 600
K	16400 ± 230	21700 ± 1300	19900 ± 290	25300 ± 1000
Ca	68800 ± 38	9640 ± 450	19300 ± 260	24200 ± 600
Cr	16,5 ± 0,2	23 ± 6	36 ± 1	52,3 ± 2,9
Fe	33600 ± 590	43200 ± 800	23500 ± 260	28200 ± 400
Co	4,64 ± 0,11	5,99 ± 0,14	8,41 ± 0,05	9,89 ± 0,18
Cu	2600 ± 50	3420 ± 50	123 ± 2	140 ± 2
Zn	3350 ± 65	4180 ± 150	362 ± 7	414 ± 11
As	1330 ± 33	1540 ± 100	87 ± 1	107 ± 5
Cd	10,8 ± 0,3	12,3 ± 0,3	48,8 ± 2	54,1 ± 0,5
Sb	45,3 ± 1	52,5 ± 1,6	20,8 ± 0,3	23,8 ± 1,4
Ba	681 ± 12	792 ± 36	624 ± 7	730 ± 15
Pb	5050 ± 86	5520 ± 300	1300 ± 21	1400 ± 10

Označení Popis	CZN-4 Zinc Concentrate		CCU-1e Copper Concentrate	
	Měřená hodnota	Certif. hodnota	Měřená hodnota	Certif. hodnota
Mg	-	-	7010	7060 ± 90
Al	521	715 ± 27	1390	1390 ± 40
Mn	-	-	96	96 ± 4
Fe	-	-	257000	307000 ± 3000
Co	85,2	93,5 ± 3,3	280	301 ± 6
Cu	3700	4030 ± 110	197000	23100 ± 400
Zn	506000	552400 ± 600	26600	30200 ± 300
As	441	356 ± 9	1010	1010 ± 30
Cd	2550	2604 ± 46	71	74,2 ± 1,9
Pb	1860	1861 ± 59	7100	7030 ± 90

## 5.5 Stanovení celkové síry, dusíku, organického a anorganického uhlíku

Celková síra, organický a anorganický uhlík byly stanoveny v Laboratořích geologických ústavů (LGÚ, PřF UK) na přístrojích značky ELTRA (ELTRA GmbH, Německo). Při současném stanovování celkového uhlíku a celkové síry na přístroji ELTRA CS 530 byl vzorek, namletý na analytickou jemnost, o průměrné navážce 150 mg spalován v odporové peci při teplotách okolo 1450 °C v proudu kyslíku. Kyslík je nejprve na vstupu přečištěn pomocí hydroxidu sodného (NaOH), kvůli odstranění oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>), a pomocí chloristanu hořečnatého (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), který z plynu odstraní vlhkost. Metoda je založená na principu spalování vzorku v kyslíkové atmosféře, kdy se všechny přítomný uhlík a síra oxidují na CO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>. Tyto plyny jsou následně detekovány spektrálně v infračervených celách a koncentrace jsou obsluhujícím softwarem vyjádřeny v procentech.

Anorganický uhlík byl stanoven na přístroji ELTRA CS 500 TIC, který je vybaven stejnou detekční jednotkou jako přístroj ELTRA CS 530, avšak vzorek není spalován, nýbrž rozkládán v Erlenmayerově baňce za stálého míchání a zvýšené teploty pomocí kyseliny fosforečné (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Kyselina fosforečná (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) rozloží karbonátové složky za současného uvolnění oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>), který je dále přečištěn a obdobně analyzován.

Nepřímé stanovení organického uhlíku vyplývá z odečtení hodnoty anorganického uhlíku od hodnoty celkového uhlíku. Správnost stanovení byla kontrolována pomocí certifikovaných referenčních materiálů (tabulka 5). Měření probíhala za asistence Lenky Jílkové (LGÚ, PřF UK).

Celkový obsah dusíku byl analyzován na přístroji ThermoScientific Flash 2000 vybaveným spektrometrem (IRMS, Isotope Ratio Mass Spectrometer) na katedře Pedologie a ochrany půd fakulty agronomie, potravinových a přírodních zdrojů České zemědělské univerzity v Praze.

Tab. 5. Přehled použitých certifikovaných materiálů při stanovení C a S.

Označení	Popis	Statut	Prvek	Měřená hodnota	Certif. hodnota
ELTRA 92510-27	Coal	certif.	C	59,5 ± 0,17	58 ± 0,6 %
NIST 2701	Hexavalent Chromium in Contaminated Soil (High Level)	orientační	C <sub>inorg</sub>	1,7 ± 0,17	1,64 %
NIST 2709	San Joaquin Soil	orientační	C	1,22 ± 0,03	1,2 %
		certif.	S	0,08 ± 0,0043	0,089 ± 0,002 %
NIST 1515	Apple Leaves	orientační	S	0,23 ± 0,02	0,18 %
NIST 1575	Pine Needles	orientační	S	0,179	0,09 %

## 5.6 Mineralogická analýza vzorků

### 5.6.1 RTG difrakční analýza

Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD) byla provedená z alikvotní části vyseparované těžké frakce, na přístroji PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Holandsko), s Bragg-Brentanovu geometrií, vybaveným měděnou rentgenovou lampou (CuK $\alpha$  záření,  $\lambda_{K\alpha 1}=1,540598$  Å) a detektorem X'Celerator. Měření probíhalo za následujících podmínek: 40 kV, 30 mA, úhlové rozpětí 4–80° 2 $\theta$ , krok 0,02° s načítacím časem 150 s (Operátor: doc. Mgr. Petr Drahota, Ph.D.).

Vybrané vzorky byly měřeny také na přístroji Bruker D8 Advanced (Bruker, Německo) vybaveným měděnou rentgenovou lampou (CuK $\alpha$  záření,  $\lambda_{K\alpha 1}=1,540598$  Å) a detektorem LynxEye XE v Bragg-Brentanově uspořádání za podmínek 40 kV a 40 mA. Měřeno bylo v úhlovém rozpětí 4–80° 2 $\theta$ . Krok byl definován 0,0154° s načítacím časem 0,8 s (Operátor: Mgr. Michal Čurda, laboratoř rentgenové difrakce České geologické služby).

### 5.6.2 Mikroskopie a elektronová mikroanalýza

Vzorky v podobě leštěných nábrusů byly pozorovány za pomoci mikroskopu Leica DM LP (Leica, Německo). Mikrofotografie ve zpět odražených elektronech (BSE) a mikroanalýzy byly pořízeny na elektronové mikrosondě JEOL JXA-8530F (JEOL Ltd., Japonsko), která je vybavena Shottkyho katodou (FEG – field emission gun) a vlnově a energiově disperzními spektrometry. Měření silikátů a oxidů probíhalo při urychlovacím napětí 15 kV a intenzitě proudu svazku 10 nA. Sulfidy byly měřeny při 20 kV a 4 nA. Parametry měření jsou uvedeny v tabulce 6 a 7..

Tab. 6. Standardy, detaily měření a detekční limity prvků u mikrosondových analýz oxidů a silikátů.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	DL[ppm]
Na	K $\alpha$	TAP	Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	125
Al	K $\alpha$	TAP	Oxid hlinitý	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106
As	L $\alpha$	TAP	Arsenid galia	GaAs	497
Ca	K $\alpha$	PETJ	Kalcit	CaCO <sub>3</sub>	143
V	K $\alpha$	PETJ	Vanadinit	Pb <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> )Cl	218
Sb	L $\beta$	PETJ	Antimonit	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	635
Pb	M $\alpha$	PETJ	Galenit	PbS	399
S	K $\alpha$	PETJ	Baryt	BaSO <sub>4</sub>	216
K	K $\alpha$	PETJ	Sanidin	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	132
Ti	K $\alpha$	PETJ	Rutil	TiO <sub>2</sub>	259
Cd	L $\alpha$	PETJ	Kadmium	Cd	276
Mn	K $\alpha$	LIFL	Rodonit	MnSiO <sub>3</sub>	223
Fe	K $\alpha$	LIFL	Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	233
Cu	K $\alpha$	LIFL	Kuprit	Cu <sub>2</sub> O	325
Zn	K $\alpha$	LIFL	Willemit	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	440
Mg	K $\alpha$	TAP	Oxid hořečnatý	MgO	95
Si	K $\alpha$	TAP	Křemen	SiO <sub>2</sub>	147
Cr	K $\alpha$	PETJ	Oxid chromitý	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	293
P	K $\alpha$	TAP	Apatit	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,Cl,OH)	231

Tab. 7. Standardy, detaily měření a detekční limity prvků u mikrosondových analýz sulfidů, sulfosolů a kovových fází.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	DL[ppm]
As	L $\alpha$	TAP	Arsenid galia	GaAs	266
S	K $\alpha$	PETJ	Markazit	FeS <sub>2</sub>	86
Ag	L $\alpha$	PETJ	Stříbro	Ag	200
Sb	L $\alpha$	PETJ	Antimonit	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	278
Pb	M $\alpha$	PETJ	Galenit	PbS	407
Fe	K $\alpha$	LIFL	Markazit	FeS <sub>2</sub>	117
Cu	K $\alpha$	LIFL	Kuprit	Cu <sub>2</sub> O	149
Zn	K $\alpha$	LIFL	Sfalerit	ZnS	191

### 5.7 Automatická skenovací elektronová mikroskopie (autoSEM)

Přístroj TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA) byl použit pro získání modálních analýz u vybraných vzorků těžké frakce (TU-AM <2 mm; TU-AM 2-5mm; TU-A 2-5mm; TU-A <2 mm). Parametry měření jsou shrnuty v tabulce 8. Měření probíhala na Geologickém ústavu Akademie věd České Republiky v.v.i. na zařízení TESCAN VEGA3 GMH (TESCAN, Česká Republika; Operátor: RNDr. Tomáš Hrstka, Ph.D.). Modální a texturní data byla pořizována pomocí nově patentovaného módu “*Dot mapping*“. Tato metoda využívá kombinace BSE snímání s vysokým rozlišením (0,4  $\mu$ m u našich vzorků) pro segmentaci jednotlivých přítomných fází a určení jejich středu a následné EDS analýzy (u našich vzorků s krokem 2  $\mu$ m) pro automatickou identifikaci minerálů/fází přítomných ve vzorku. Identifikace fází přítom

probíhá porovnáním sum spekter z homogenních oblastí jednotlivých zrn s databází. Pro sytké vzorky zalité v epoxidu v podobě leštěných nábrusů je v prvním kroku automaticky odstraněno pozadí tak, aby byly analyzovány pouze zájmové částice.

Tab. 8. Parametry měření vzorků pomocí autoSEM.

	TU-A<2 mm	TU-A 2-5 mm	TU-AM<2 mm	TU-AM 2-5 mm
Detektor	PulseTor 30	PulseTor 30	PulseTor 30	PulseTor 30
Energie svazku	25 kV	25 kV	25 kV	25 kV
Proud	6.02 nA	6.02 nA	6.02 nA	6.02 nA
Typ měření	Liberační	Liberační	Liberační	Liberační analýza
Režim pořízení	Dot mapping	Dot mapping	Dot mapping	Dot mapping
X-ray event per pixel [count]	1500	1500	1500	1500
Velikost snímané oblasti	600 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$
Velikost pixelu	0.4 $\mu\text{m}$	0.4 $\mu\text{m}$	0.4 $\mu\text{m}$	0.4 $\mu\text{m}$
Vzdálenost EDS analýz	2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
Povrch skenované oblasti	321750000	200250000	272250000	245250000
Povrch fázi [px]	75650205	31733691	59654311	57045707
Počet skenovaných částic	72359	26445	48545	18430
Počet analýz	74854587	26664731	59491288	56850940
Pořizovací čas	5:20:29	4:04:21	3:38:38	2:49:08

### 5.8 Stanování celkové Hg a termodesorpční test

Celkové obsahy Hg ve vzorcích byly měřeny na přístroji AMA 254 (Altec, ČR) v laboratoři Environmentální geochemie a geologie Geologického ústavu Akademie věd České Republiky v.v.i.. Namletý vzorek o navážce přibližně 0,025 g byl zaveden v niklové lodičce do křemenné trubice a v kyslíkové atmosféře vystaven teplotám okolo 650 °C po dobu 150 s. Výsledné spaliny procházejí filtrační trubicí s mechanickými a chemickými filtry. Samotná Hg je dále zachycena na zlatém amalgamátoru. Po uplynutí 45 s, což je doba potřebná k amalgamací veškeré Hg, dochází termálním uvolnění Hg z amalgamátoru a její migraci do měřících cel. V měřících celách je následně měřena absorbance Hg.

Termodesorpce Hg byla provedena na stejném přístroji. Navážený vzorek o hmotnosti zhruba 0,025 g byl zaveden do křemenné trubice. Následně probíhala kontinuální měření uvolněné rtuti za definovaných teplot 75 – 670 °C. Vzorek zůstává po celou dobu v křemenné trubicí a v definované atmosféře.

### 5.9 Loužící test pro zjištění mobilní frakce kovů ve vzorcích půd

Loužící test byl proveden na základě metodiky podle Svete a kol. (2000). K naváženému vzorku (2 g) bylo přidáno 20 ml deionizované vody a třepáno v polypropylenových (PP) centrifugačních zkumavkách po dobu 2 hodin. Poté byl vzorek pomocí centrifugy odstředěn a přefiltrován přes membránový filtr (Fisher Scientific 0,45  $\mu\text{m}$ ). Následně byly u výluhů



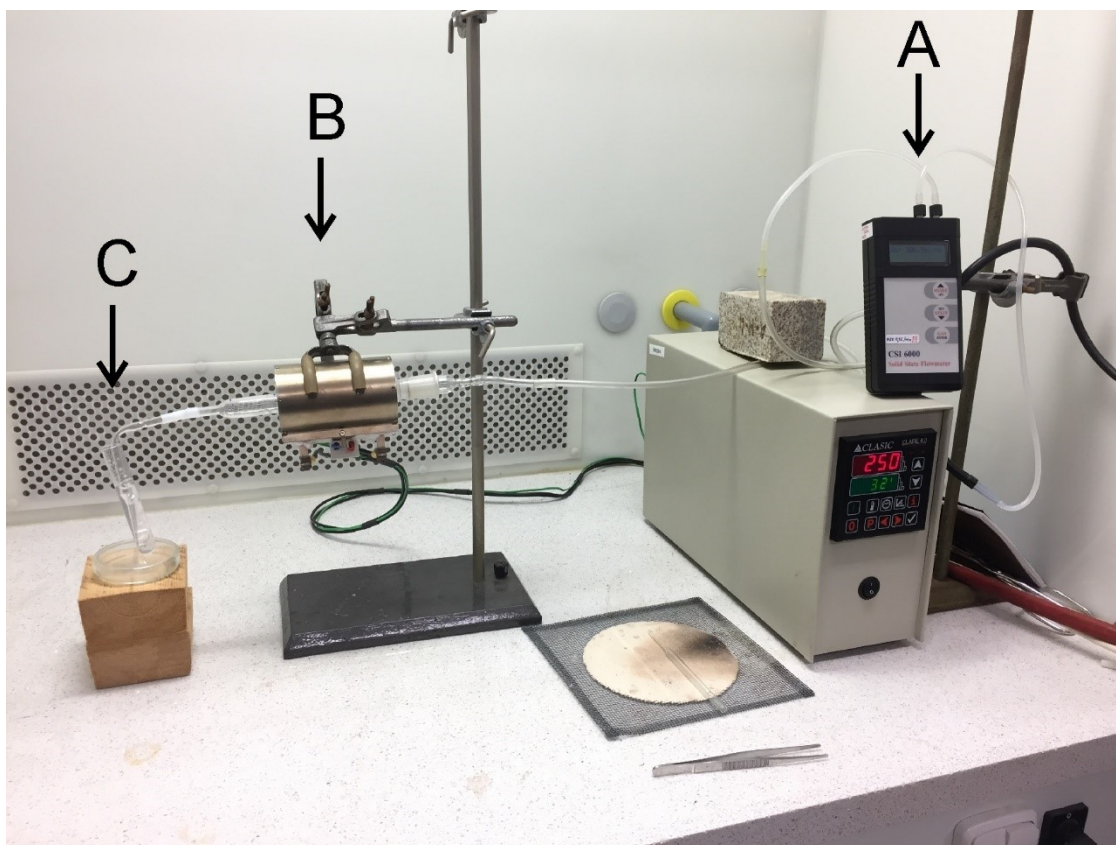
změřeny fyzikálně chemické parametry: pH, Eh, konduktivita a obsahy zájmových kontaminantů pomocí ICP-MS. Celý experiment probíhal za laboratorní teploty  $20 \pm 5$  °C.

### **5.10 Diferenční termická analýza**

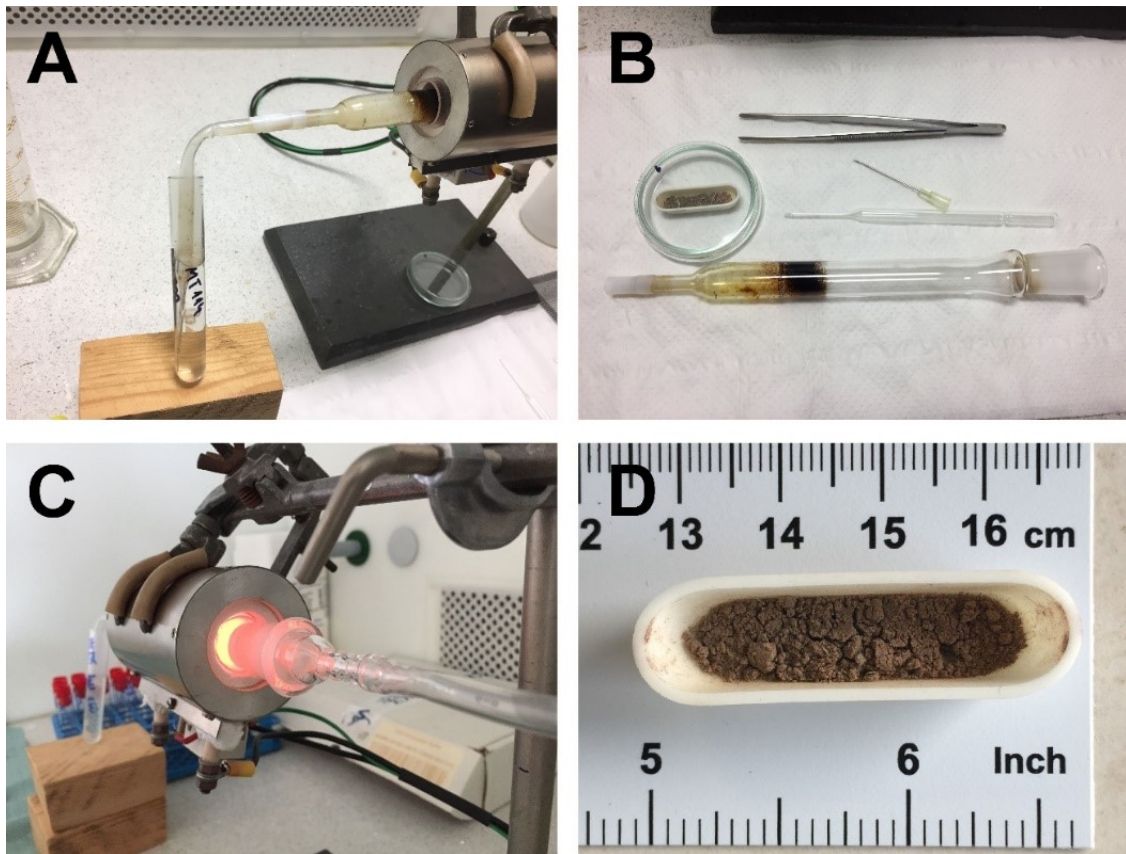
Diferenční termická analýza (DTA) byla u studovaného vzorku měřena v Centrálních laboratořích VŠCHT v laboratoři termických analýz na přístroji TG-DTA Setsys Evolution (Setaram, Francie). Vzorek TU-A <2 mm jako reprezentativní materiál byl po navážení (30 mg) kontrolovaně zahříván krokem 10 °C za minutu v atmosféře tvořené vzduchem. Společně se vzorkem je zahříván také referenční materiál, který se ohřevem nemění. Záznam o exotermních či endotermních dějích, které ve vzorku probíhaly, byl získán porovnáním naměřených hodnot referenčního materiálu a vzorku.

### **5.11 Simulace požárů**

Pro pochopení chování kontaminantů ve vzorcích organických půd s vysokým obsahem nekromasy vystavených požárům byla sestavena aparatura (obrázky 19 a 20) navržena pro simulaci jejich transformace při různých teplotách. Nejprve byl vzorek o hmotnosti 200 mg instalován v keramické lodičce do křemenné trubice v předehřáté trubicové peci. Samotné zahřívání probíhalo v kontrolované atmosféře tvořené syntetickým vzduchem. V tomto případě byl použit stlačený syntetický vzduch (PR Synthetic Air – X50S 200B). Průtok plynu byl nastaven na hodnotu 50 ml/s, což bylo průběžně monitorováno pomocí digitálního průtokoměru (CSI 6000, Ellutia, UK). Na výstupu byl plyn zaveden do zkumavky se 7 ml podvarově redestilované 2 % kyseliny chlorovodíkové (HCl), případně do 5 % kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>). Jednotlivá měření simulovala teploty v intervalu od 250 do 900 °C s krokem 50 °C. Vzorek byl temperován po dobu 25 minut. Poté byl vzorek vyjmut z aparatury, která byla následně omyta v 5 % kyselině dusičné (HNO<sub>3</sub>). V případě vzorků s vyšším podílem organické hmoty byla aparatura vyčištěna a dehty rozpuštěny v koncentrované HNO<sub>3</sub> za současného zahřívání. Z důvodu velkého podílu organických látek ve vzorcích z fáze mytí bylo nutné jímané vzorky s přidanou koncentrovanou HNO<sub>3</sub> zahřívát až do úplného rozložení organických zbytků. Poté byl roztok odkouřen do vlhkých zbytků a převeden do 25 ml baněk a doplněn po rysku deionizovanou vodou. Experimenty proběhly za asistence RNDr. Jana Rohovce, Ph.D. a RNDr. Šárky Matouškové, Ph.D. v laboratoři Environmentální geochemie a geologie Geologického ústavu Akademie věd České republiky v.v.i.. Měření výstupních roztoků probíhala na ICP-MS (Thermo-Scientific Xseries<sup>II</sup>, USA, Operátor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ, PřF UK), na optickém emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 5100 SVDV, USA, Operátor: RNDr. Jan Rohovec, Ph.D.) a na hmotnostním spektrometru ICP-MS ELEMENT 2 (ThermoFisher Scientific, USA, Operátorka: RNDr. Šárka Matoušková, Ph.D.).



Obr. 19. Aparatura simulující hoření. Plyn veden zprava, přes průtokoměr (A) do trubicové pece (B). Na výstupu je plyn zaveden do zkumavky se záchytovou kyselinou (C).



Obr. 20. Detaily aparatury simulující hoření. A) Detail experimentu při simulaci požáru s viditelně se uvolňujícími dehty; B) Detail trubice před mytím s nánosy dehtů; C) Pohled na pec při simulaci hoření za teploty 850 °C; D) Výsledný výpražek z experimentu při 850 °C.

Po každém experimentu byly popely (výpražky) váženy a z naměřených hodnot byly spočteny váhové rozdíly a procentuální úbytky. Popely byly následně rozkládány pomocí postupu uvedeného v kapitole 5.4. a získané minerálizáty byly analyzovány pomocí ICP-MS.

## 6 VÝSLEDKY

### 6.1 Celkové koncentrace hlavních prvků a kontaminantů

Z celkových chemických analýz odebraných půdních vzorků s obsahem nekromasy vyplývá, že prostředí v blízkosti těžebních a hutních areálů na studovaných lokalitách Tsumeb a Kombat je značně znečištěno, avšak vzorky z lokality Tsumeb vykazují výrazně vyšší míru znečištění než vzorky z lokality Kombat. Kontaminace je způsobena zejména následujícími prvky: Cu (575 – 5840 mg/kg), Zn (84 – 3310 mg/kg), As (20 – 1920 mg/kg), Cd (2 – 81 mg/kg), Sb (3 – 266 mg/kg), Pb (427 – 4880 mg/kg), Hg (51 – 7660 µg/kg) (tabulka 9). Nejvyšší hodnoty koncentrací vykazovala frakce <2 mm u vzorku TU-A. Kontrastním, nejméně znečištěným vzorkem je frakce <2 mm vzorku K z lokality Kombat (tabulka 9). Vzorky z lokality Tsumeb vykazují vyšší obsahy kovů a polokovů u frakce s nejmenší velikostí zrna; naopak u vzorků z lokality Kombat tento trend nepozorujeme (tabulka 9).

Na lokalitě Tsumeb byly zjištěny velmi vysoké koncentrace Hg (min 1367 µg/kg; max 7664 µg/kg). Koncentrace Hg byla nejvyšší ve frakcích <2 mm a nejnižší ve frakcích >5 mm. Podobný avšak nikoli tak markantní trend byl pozorován i u vzorků z lokality Kombat, které však dosahovaly výrazně nižších hodnot (max 61 µg/kg) oproti vzorkům z Tsumebu (tabulka 9). Korelace mezi obsahem organického uhlíku a koncentrací Hg však nebyla prokázána (Pearsonův korelační koeficient -0,15).

Stanovovaný byl také obsah Hg v koncentrátu zpracovávaném v místním hutním provozu, který pochází z lokality Chelopech v Bulharsku. Celkový obsah Hg byl  $20,0 \pm 0,5$  mg/kg.

Tab. 9. Porovnání celkového chemismu jednotlivých frakcí vzorků z lokalit Kombat a Tsumeb (mg/kg) (n = 2).

Vzorek	Frakce	As	Cd	Cu	Hg [µg/kg]	Pb	Sb	Zn
K	<2 mm	20 ± 0,5	1,5 ± 0,02	575 ± 3	51 ± 5	596 ± 1	3 ± 0,03	84 ± 1
	2-5 mm	23 ± 0,8	1,7 ± 0,01	600 ± 16	53 ± 4	679 ± 4	3 ± 0,2	97 ± 4
	>5 mm	27 ± 0,8	1,8 ± 0,05	588 ± 7	61 ± 3	688 ± 8	4 ± 0,06	100 ± 2
TU-A	<2 mm	1920 ± 28	81 ± 0,5	5840 ± 73	7660 ± 40	4880 ± 82	266 ± 3	3310 ± 52
	2-5 mm	1170 ± 14	69 ± 1,0	4650 ± 40	5770 ± 365	3440 ± 74	138 ± 2	2160 ± 18
	>5 mm	818 ± 11	51 ± 0,4	2910 ± 31	3160 ± 13	2450 ± 28	88 ± 1	1580 ± 13
TU-K	<2 mm	962 ± 47	31 ± 2,4	2360 ± 63	2080 ± 122	2300 ± 93	91 ± 6	1750 ± 64
	2-5 mm	1000 ± 24	32 ± 3,4	2390 ± 1	1850 ± 219	2330 ± 58	94 ± 2	1930 ± 49
	>5 mm	369 ± 41	9 ± 1,0	891 ± 89	1640 ± 49	515 ± 78	38 ± 4	397 ± 58
TU-G1	<2 mm	840 ± 22	27 ± 1,1	2200 ± 12	2730 ± 51	1810 ± 14	166 ± 5	1840 ± 39
	2-5 mm	407 ± 22	18 ± 1,0	1300 ± 57	1930 ± 57	975 ± 64	55 ± 4	771 ± 50
	>5 mm	215 ± 20	8 ± 0,9	600 ± 75	1370 ± 69	427 ± 63	29 ± 5	372 ± 60
TU-G2	<2 mm	1020 ± 12	57 ± 0,4	3900 ± 23	3880 ± 214	3290 ± 20	146 ± 3	2410 ± 5
	2-5 mm	827 ± 8	47 ± 0,4	2830 ± 5	2660 ± 90	2590 ± 12	97 ± 0,03	1880 ± 15
	>5 mm	550 ± 17	28 ± 0,2	1720 ± 49	1890 ± 65	1530 ± 30	79 ± 2	1180 ± 34
TU-AM	<2 mm	1650 ± 28	57 ± 0,9	4630 ± 78	6300 ± 156	3270 ± 12	243 ± 5	2610 ± 47
	2-5 mm	1240 ± 21	43 ± 0,4	3290 ± 3	4650 ± 386	2310 ± 10	165 ± 1	1790 ± 34
	>5 mm	648 ± 27	19 ± 1,1	1550 ± 61	2670 ± 165	1070 ± 75	87 ± 3	840 ± 49

## 6.2 Loužící experiment

Vyluhovatelnost jednotlivých kontaminantů je relativně nízká (Cu: 0,3 – 5,1 %, Zn: 0,2 – 5,2 %, As: 4,5 – 15,7 %, Cd: 0,2 – 4,8 %, Sb: 0,5 – 2,3 % z celkové koncentrace) (tabulka 10). Z naměřených dat však není zřejmá závislost uvolňování kontaminantů do roztoku na velikosti granulometrické frakce. Oproti ostatním kontaminantům je míra vyluhovatelnosti nižší u As a Cd u vzorku z lokality Kombat v porovnání se vzorky z lokality Tsumeb (tabulka 10). U vzorku TU-G1<2 mm jsou patrné mírně zvýšené hodnoty vyluhovatelnosti kontaminantů, což je způsobeno použitím namletého vzorku místo frakce <2 mm, která nebyla k dispozici v dostatečném množství (tabulka 10).

Tab. 10. Vyluhovatelnost jednotlivých kontaminantů (% z celkové koncentrace). \*U vzorku TU-G1<2 mm byla z důvodu nedostatku nasíťovaného vzorku použita namletá alikvotní část.

Vzorek	Frakce	As	Cd	Cu	Pb	Sb	Zn
K	<2 mm	4,1	0,3	1,1	0,2	0,9	0,4
	2-5 mm	2,3	0,2	1,3	0,3	1,0	0,3
	>5 mm	1,9	0,2	1,8	0,5	1,1	0,3
TU-A	<2 mm	4,5	0,2	0,3	0,0	0,5	0,2
	2-5 mm	8,2	0,4	0,6	0,1	1,1	0,5
	>5 mm	9,2	0,5	1,2	0,1	1,4	0,8
TU-K	<2 mm	9,4	1,2	3,2	0,2	1,0	1,4
	2-5 mm	7,8	1,6	3,2	0,2	0,8	1,7
	>5 mm	11,6	4,2	5,0	1,2	1,6	4,8
TU-G1	<2 mm*	16,2	3,7	3,9	0,7	1,2	2,4
	2-5 mm	15,7	4,8	5,1	1,1	2,3	5,2
	>5 mm	15,6	5,2	4,0	1,6	2,5	8,1
TU-G2	<2 mm	3,5	0,2	0,5	0,0	0,5	0,1
	2-5 mm	6,3	1,3	2,7	0,5	0,9	1,5
	>5 mm	8,2	1,4	3,7	1,8	1,0	1,5
TU-AM	<2 mm	6,6	0,2	0,3	0,0	0,5	0,1
	2-5 mm	7,7	0,3	0,4	0,1	0,7	0,3
	>5 mm	8,4	0,8	0,8	0,3	0,7	1,4

## 6.3 Koncentrace organického a anorganického uhlíku, síry a dusíku

Obsah celkového uhlíku ve vzorcích byl v rozmezí 15,2 – 41,1 %, z toho bylo 0,09 – 3,62 % anorganického a 12,69 – 41,03 % organického uhlíku. Obsah celkového uhlíku zpravidla roste se zvyšující se velikostí zrna u dané granulometrické frakce. U vzorku z lokality Kombat se obsah uhlíku mezi nejbohatším vzorkem a vzorkem s nejnižší koncentrací lišil jen o 2,4 %. Oproti tomu rozdíl u vzorku TU-K z lokality Tsumeb dosáhl 23 %. Obsah síry byl nejnižší u vzorků na lokalitě Kombat (0,06 – 0,1 %) oproti lokalitě Tsumeb (0,26 – 0,98 %), což pravděpodobně souvisí s emisemi SO<sub>2</sub> z metalurgie Cu. Obsahy dusíku ve vzorcích se pohybovaly v rozmezí 0,75 – 2,21 % (tabulka 11).

Tab. 11. Obsahy C, N a S ve studovaných vzorcích (%).

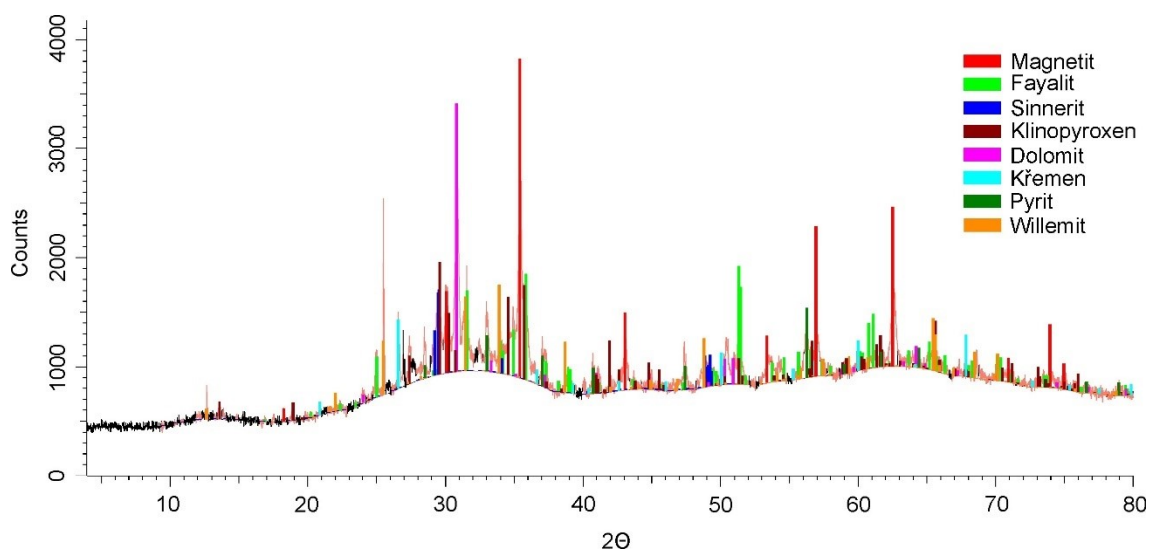
Vzorek	Frakce	Ccelkový	C <sub>anorganický</sub>	C <sub>organický</sub>	S	N
K	<2 mm	23,1 ± 0,12	2,89 ± 0,03	20,2	0,1 ± 0	1,2 ± 0,03
	2-5 mm	23,7 ± 0,09	3,47 ± 0,06	20,2	0,08 ± 0,01	1,1 ± 0,02
	>5 mm	21,3 ± 0,02	3,62 ± 0,01	17,7	0,06 ± 0	0,75 ± 0,02
TU-A	<2 mm	17,6 ± 0,03	2,67 ± 0,02	14,9	0,55 ± 0,01	1,14 ± 0,02
	2-5 mm	33,3 ± 0,01	1,22 ± 0,08	32,0	0,72 ± 0,02	2,21 ± 0,03
	>5 mm	34,8 ± 0,13	1,11 ± 0,01	33,7	0,55 ± 0,01	1,4 ± 0,03
TU-K	<2 mm	23,3 ± 0,59	1,3 ± 0,01	22,0	0,5 ± 0,04	1,64 ± 0,01
	2-5 mm	18 ± 0,01	1,39 ± 0,03	16,6	0,41 ± 0,01	0,98 ± 0,01
	>5 mm	40,9 ± 0,38	0,18 ± 0	40,7	0,98 ± 0	2,18 ± 0,04
TU-G1	<2 mm	28 ± 0,58	1,17 ± 0,03	26,9	0,44 ± 0,01	1,04 ± 0,07
	2-5 mm	37,8 ± 0,69	0,57 ± 0,02	37,2	0,42 ± 0,02	1,37 ± 0,01
	>5 mm	41,1 ± 1,5	0,09 ± 0,01	41,0	0,42 ± 0,02	1,18 ± 0
TU-G2	<2 mm	15,2 ± 0,12	2,49 ± 0,11	12,7	0,26 ± 0,01	0,78 ± 0,01
	2-5 mm	24,1 ± 0,35	2,04 ± 0,03	22,1	0,32 ± 0,02	1,05 ± 0,01
	>5 mm	33,8 ± 0,4	1,16 ± 0,02	32,6	0,32 ± 0,01	1,15 ± 0,02
TU-AM	<2 mm	22,5 ± 0,1	1,79 ± 0,02	20,7	0,61 ± 0,01	1,36 ± 0,01
	2-5 mm	30 ± 0,46	1,19 ± 0,1	28,8	0,59 ± 0	1,65 ± 0,02
	>5 mm	38 ± 1,01	0,48 ± 0,02	37,4	0,63 ± 0,02	1,67 ± 0,04

#### 6.4 Mineralogické složení částic vyseparovaných ze studovaných vzorků

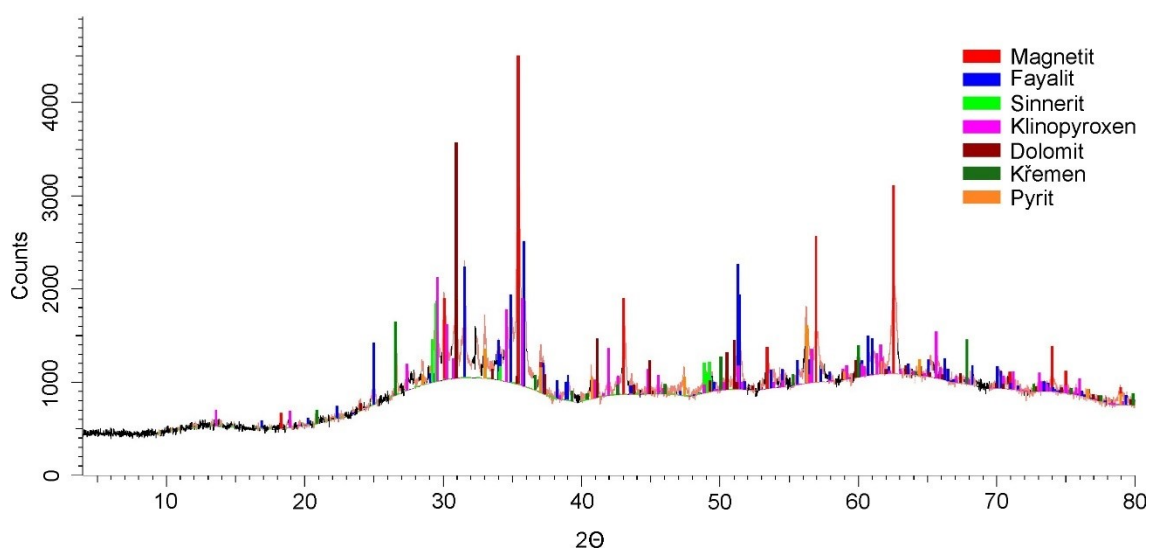
Podrobnější mineralogické analýzy byly provedeny na dvou reprezentativních vzorcích TU-A<2 mm a TU-AM<2 mm, které vykazovaly nejvyšší koncentrace kontaminantů a mají kontrastní zastoupení organického C (tabulky 9 a 11).

##### 6.4.1 RTG difrakce

Prášková difrakční analýza těžkých frakcí vyseparovaných ze zájmových vzorků ukázala, že hlavními složkami jsou magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), sinnerit ( $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ), dolomit  $[(\text{Mg},\text{Ca})(\text{CO}_3)_2]$ , fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), willemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), klinopyroxen ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ) a křemen ( $\text{SiO}_2$ ). U všech studovaných vzorků bylo na výsledných grafech patrné významně zvýšené pozadí mezi 20 a 40° úhlu 2theta způsobené vysokým podílem amorfni fáze ze struskových částic; difraktogramy zájmových vzorků byly vyhodnoceny pomocí softwaru DIFFRAC.EVA (obrázky 21 a 22).



Obr. 21. Difraktogram vzorku TU-A < 2 mm.



Obr. 22. Difraktogram vzorku TU-AM < 2 mm.

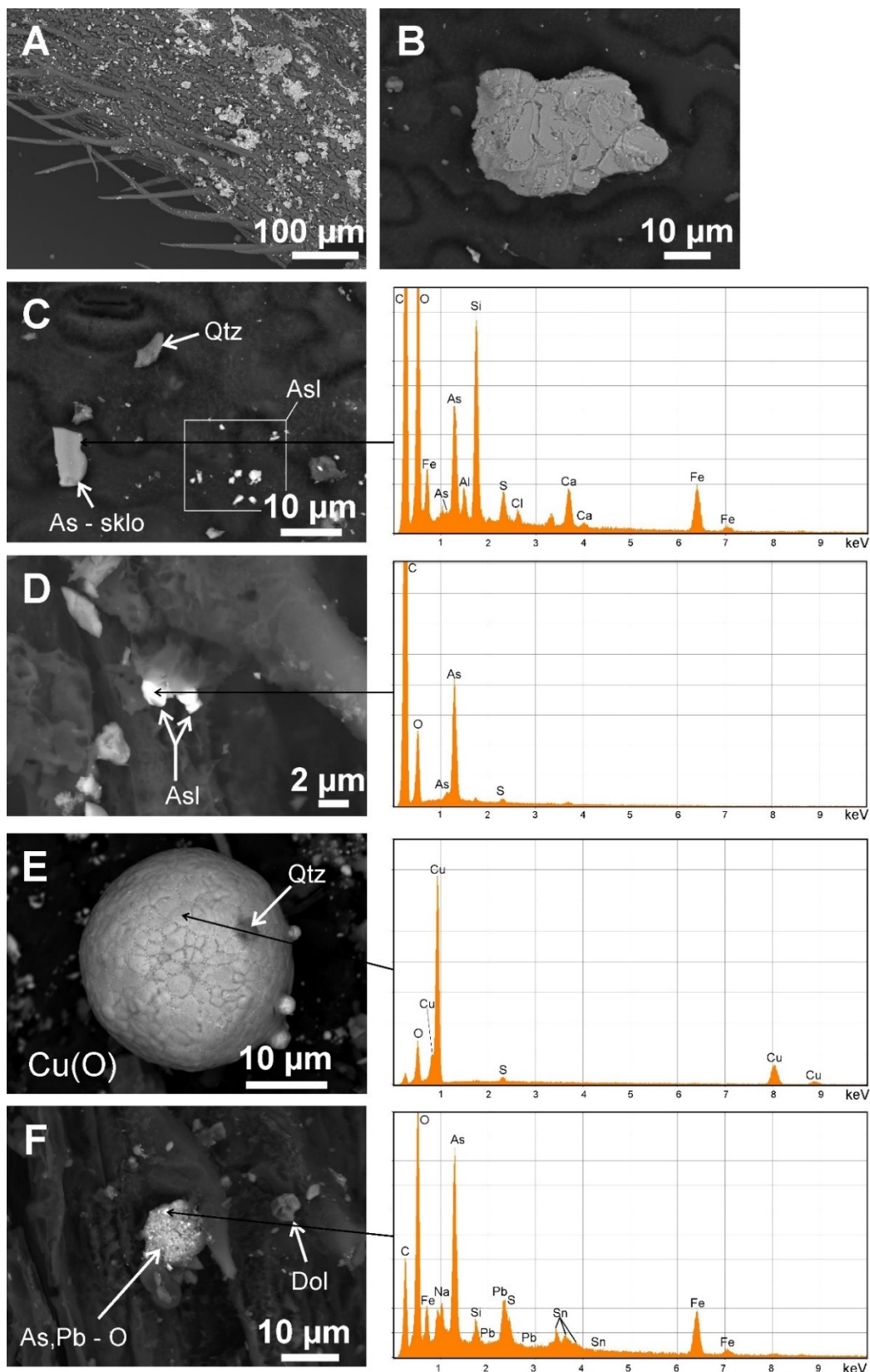
## 6.5 Částice zachycené na povrchu biomasy

Částice zachycené na rostlinných částech byly snímkovány pomocí FEG-EPMA a analyzované energiově disperzním spektrometrem. Kontaminace na povrchu rostlinného materiálu je značná, což ukazuje množství minerálních částic na detailním snímku (obrázek 23A). Při podrobnějším snímkování byly zájmové částice rozděleny do základních dvou skupin:

- i) Přírodní částice geogenního původu – minerály nerudní i rudní. Z nerudných minerálů jsou zastoupeny zejména křemen ( $\text{SiO}_2$ ), slídy, živce, dolomit [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) a jílové minerály. Z rudních minerálů byly pozorovány zejména chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), sfalerit ( $\text{ZnS}$ ) a karbonáty Cu. Všechny tyto částice mají velmi často ostrohranné tvary a velikosti do 20  $\mu\text{m}$ .

ii) Z částic emitovaných metalurgickým provozem byly detekovány sférické částice bohaté na Cu (obrázky 23E, F), struskové částice (obrázek 23B) a arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (obrázky 23D, C). Sférické částice vykazovaly různou velikost od 1  $\mu\text{m}$  do 30  $\mu\text{m}$  (obrázek 23E) a zpravidla se jednalo o polyfázové materiály. Struskové částice byly velmi heterogenního charakteru, přičemž hlavním podílem byly zastoupeny částice tvořené zrny fayalitu ( $\text{FeSiO}_4$ ) ve sklovité matrici (obrázek 23B). Vedlejším produktem při zpracovávání rudních koncentrátů s obsahem As je také arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), jehož zrna byla na biomase pozorována jako drobná, ve zpět odražených elektronech vysoce kontrastní zrna, která se často vyskytovala ve shlucích (obrázky 23C, D).





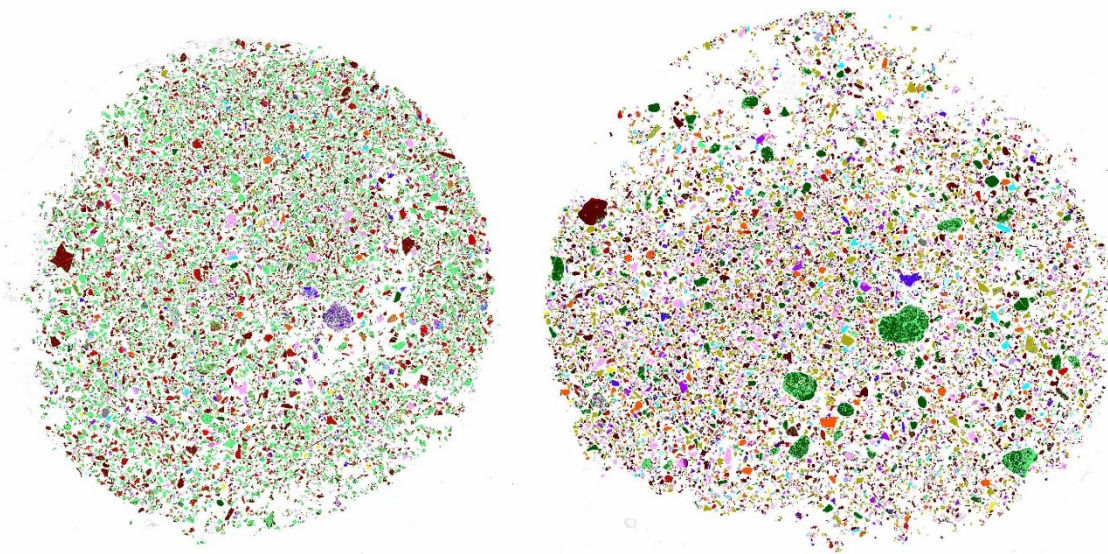
Obr. 23. BSE mikrofotografie částic zachycených na povrchu biomasy z lokality Tsumeb; A) Detail povrchu rostliny se zachycenými částicemi (TU-G2<2 mm); B) Strusková částice tvořená olivíny ve skle (TU-A>5 mm); C) Detail okolí rostlinného průduchu s částicemi arsenolitu (AsI) a křemene (Qtz) (TU-A>5 mm); D) Detail mikrometrických zrn arsenolitu (TU-G2<2 mm); E) Sférická Cu-bohatá částice s obsahem O a S (TU-A>5 mm); F) Sférická polyfázová (As, Pb-O)-částice (pravděpodobně arseničnan) v asociaci s dolomitem (Dol) (TU-G2<2 mm).

## 6.6 Chemismus fází v těžkých frakcích

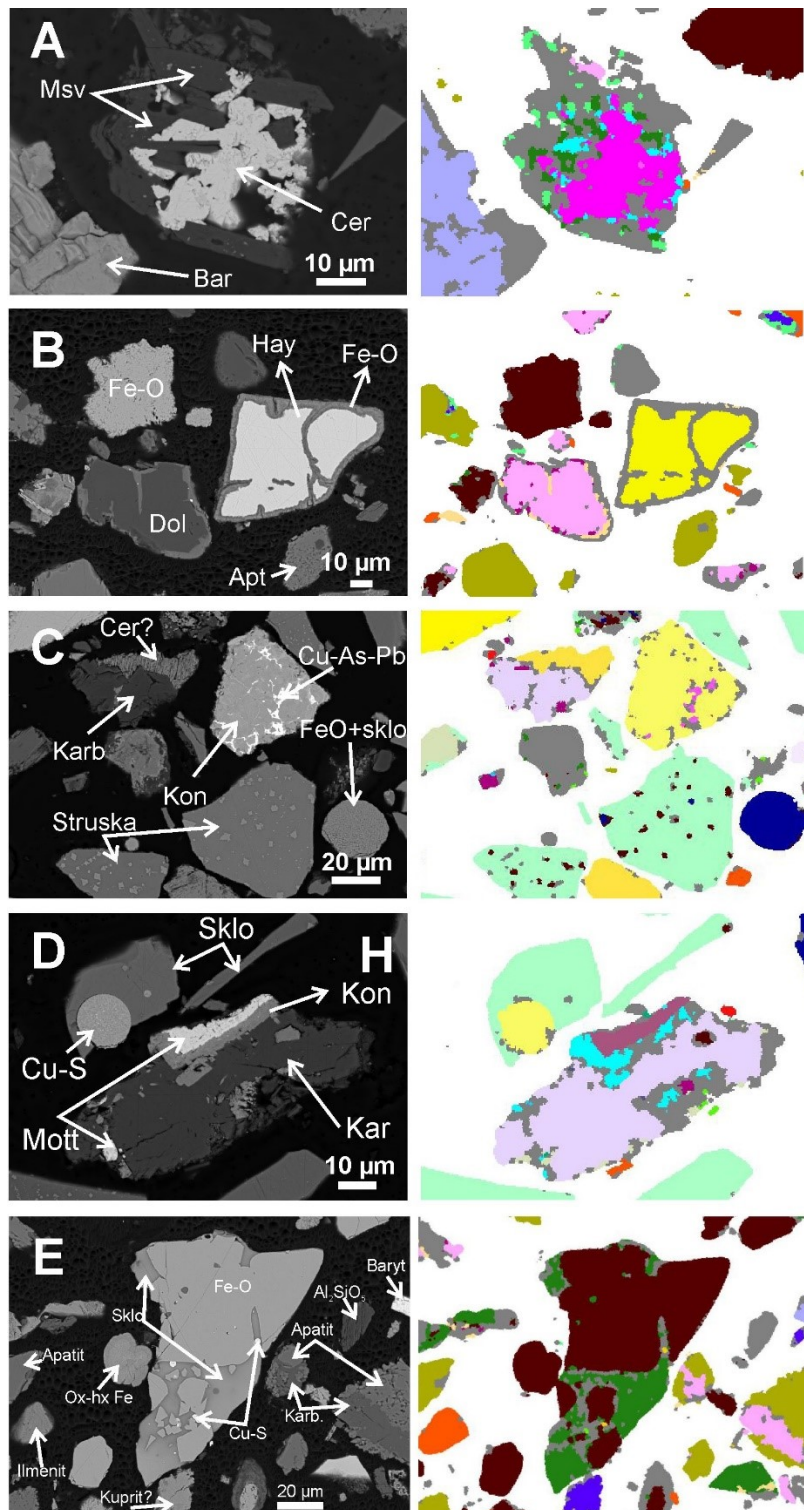
### 6.6.1 autoSEM – fázové mapy

Pomocí automatické skenovací elektronové mikroskopie (autoSEM) byly pořízeny fázové mapy celých nábrusů těžkých frakcí vyseparovaných ze zájmových reprezentativních vzorků TU-A<2 mm a TU-AM<2 mm (obrázek 24). Z analýz vyplývá, že ve vzorku TU-A<2 mm je nejvíce zastoupeno sklo (35,4 %), Fe-hydroxidy s obsahem kovů a polokovů (25,7 %), silikáty Fe-Si-Ca-O (10,1 %). Zbytek jsou fáze zastoupené pod 5 %. U vzorku TU-AM<2 mm je podstatně méně skla (4,32 %). Převažují Fe-oxidy a hydroxidy (28,1 %), minerály skupiny apatitu (12,4 %), blíže neidentifikované silikáty (10,8 %) a karbonáty (10,7 %). Zbýlých 33,6 % tvoří méně zastoupené fáze (tabulka 12).

Na obrázku 25 je patrné porovnání snímku vybraných fází v odražených elektronech a příslušné fázové mapy.



Obr. 24. Fázové mapy kompletních nábrusů vzorku TU-A<2 mm (vlevo) a TU-AM<2 mm (vpravo).



Obr. 25. Porovnání BSE mikrofotografií částic vyseparovaných z lokality Tsumeb a fázových map pořízené systémem autoSEM. A) Agregáty cerussitu (Cer) vyplňující prostor mezi muskovitem (Msv) v asociaci s barytem (Bar) (TU-AM<2 mm); B) Alterované zrno haycockitu (Hay) v asociaci s pravděpodobně pedogenní blíže nespecifikovanou Fe-O fází, dolomitem (Dol) a apatitem (Apt) (TU-AM<2 mm); C) Detail struskových částic v asociaci s karbonátem (Karb), pravděpodobným cerusitem (Cer?), sférickou částicí složenou z Fe-O fáze a struskového skla, konichalcitem (Kon) s intermetalickými Cu-As-Pb inkluzemi (TU-A<2 mm); D) Detail polyfázové sférické (Cu-S) částice v matrici ze struskového skla společně s částicí mottramitu (Mott), konichalcitu (Kon) a karbonátu (Kar) (TU-A<2 mm); E) strusková částice tvořená FeO v skelné matrici společně s inkluzemi Cu-S fáze v asociaci s apatitem, ilmenitem, kupritem?, barytem, karbonáty a  $Al_2SiO_5$  fází (TU-A<2 mm).

Tab. 12. Zastoupení fází ve vzorcích těžké půdní frakce získané pomocí autoSEM (%).

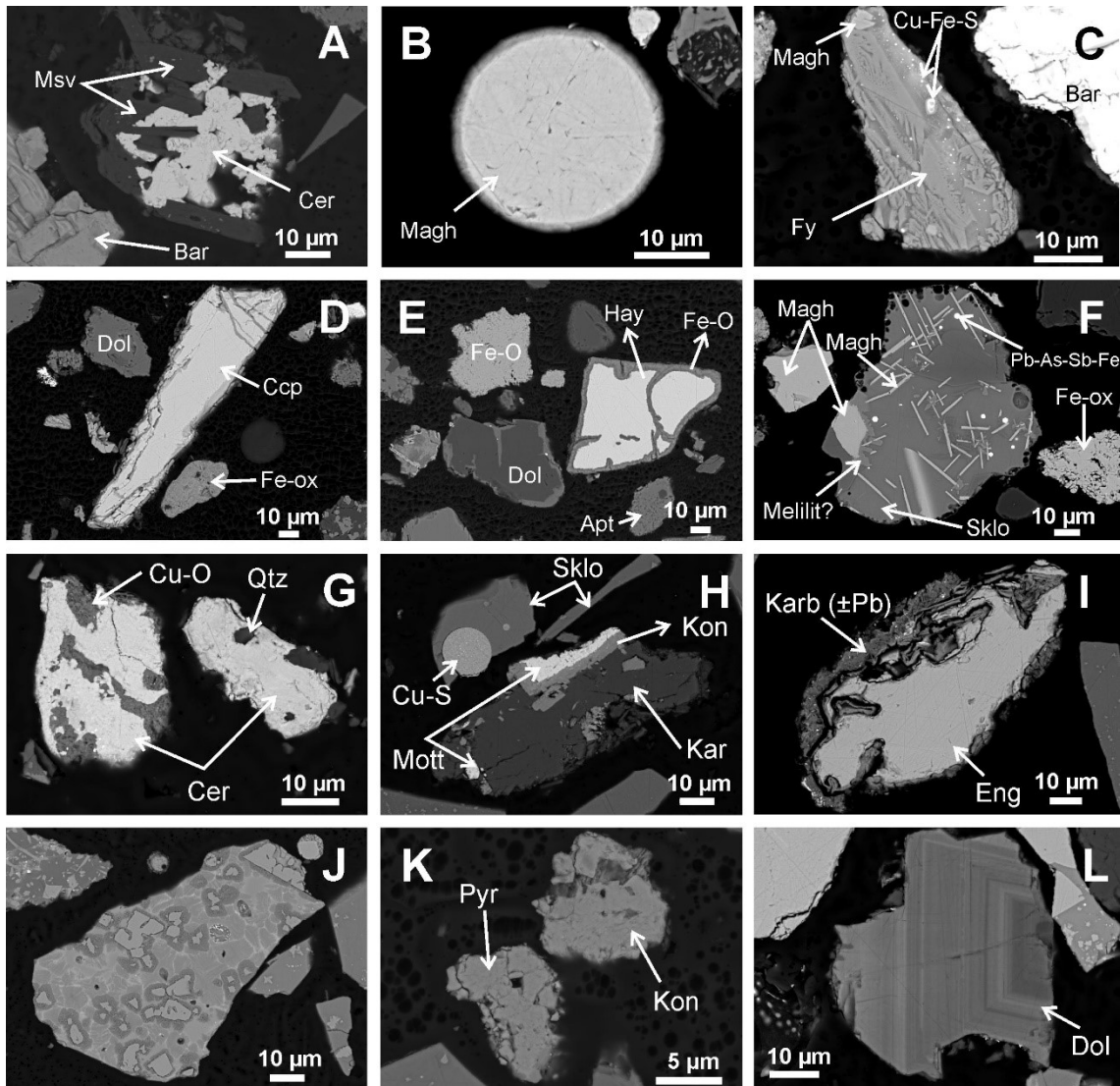
Fáze	TU-A<2 mm	TU-AM<2 mm
Baryt	0,02	1,61
Cerusit	0,57	0,98
Cu-sulfidy	1,27	1,02
Dufit	0,56	0,19
Enargit	0,49	0,03
Fe-oxidy, hydroxidy	2,95	28,33
Fe-hydroxidy (kovy bohaté)	25,74	8,2
Galenit	0,15	0,12
Karbonáty (kalcit, dolomit)	4,21	10,71
Konichalcit	0,35	0,01
Křemen	1,1	1,72
MnO	0,04	3,54
Monazit	0,05	0,1
Mottramit	0,22	0,71
Olivín	0,47	0,42
Pyrit	1,61	0,41
Sfalerit	0,19	0
Silikáty	13,93	11,19
Sklo	35,54	4,34
Skupina apatitu	0,86	12,37
Smithsonit	0,81	0,05
Ti-oxidy	1,78	5,02
Willemit	0,16	0
Zirkon	0,22	1,09
Ostatní	3,93	3,39
Suma	97,22	95,55

#### 6.6.2 Sulfidy, sulfáty a sulfosole

V obou vzorcích (TU-AM <2 mm, TU-A <2 mm) byly nejčastěji pozorovány fáze ze skupiny sulfidů a sulfosolí. Jediným pozorovaným zástupcem sulfátů byl poměrně hojný baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) (obrázek 26A, C). Často zastoupena byla xenomorfní zrna enargitu ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) odpovídající strukturnímu vzorci  $[\text{Cu}_{3,047}\text{Fe}_{0,127}\text{Zn}_{0,003}\text{Pb}_{0,001}](\text{As}_{0,976}\text{Sb}_{0,048})\text{S}_4$  (obrázek 26I), pyritu ( $\text{FeS}_2$ ) s častými alteračními lemy tvořenými oxyhydroxidy Fe (obrázek 26K), chalkopyritu ( $\text{CuFeS}_2$ ) (obrázek 26D), sfaleritu ( $\text{ZnS}$ ) a bornitu ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), které pocházejí z úpravy rudy. Vzácněji se vyskytovala idiomorfní nealterovaná zrna pyritu. Jako deriváty metalurgických procesů byly pozorovány kapičky Cu-Fe sulfidů a Cu-Fe-S fází ve struskovém materiálu jako drobné sulfidické inkluze (obrázky 26C, H, F).

Analyzovány byly také fáze Cu-Fe-S systému: zrna digenitu (ideálně:  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ) odpovídající strukturnímu vzorci  $[(\text{Cu}_{8,207}\text{Fe}_{0,303}\text{Zn}_{0,02}\text{Ag}_{0,002}\text{Pb}_{0,035})(\text{As}_{0,017}\text{S}_{4,983})]$  a covellinu ( $\text{CuS}$ ) odpovídající strukturnímu vzorci  $(\text{Cu}_{1,077}\text{Fe}_{0,023}\text{Ag}_{0,002})\text{S}_{1,000}$ , které vznikají při metalurgických procesech a čištění spalin. V tabulce 13 jsou shrnuty analýzy vybraných reprezentativních fází ze skupiny sulfidů a sulfosolí. Některé analýzy fází v systému Cu-Fe-S nebyly stechiometrické

a jednalo se pravděpodobně i rychle zchlazené fáze typu ISS (intermediate solid solution) (Cu: 23,2 - 43,6 at. %; Fe: 12,8 - 28,9 at. %; S: 41,4 - 49,5 at. %).



Obr. 26. Mikrofotografie částic vzorku TU-AM <2 mm (A-F) a TU-A <2 mm (G-L); A) Krystaly muskovitu (Msv) spolu s agregáty cerusitu (Cer); B) Sférická částice tvořená maghemitem (Magh); C) Strusková částice tvořená krystaly olivínu (Fa) ve skle společně se sulfidickými inkluzemi a maghemitem; D) Zrno chalkopyritu (Ccp) v asociaci s primárním dolomitem (Dol) a oxidem Fe; E) Alterovaná fáze ze systému Cu-Fe-S, stechiometricky odpovídající haycockitu ( $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ ) společně s dolomitem apatitem (Apt) a oxidy Fe; F) Strusková částice tvořená krystaly melilitu a maghemitu ve struskovém skle s intermetalickými inkluzemi Pb-As-Sb-Fe; G) Zrna cerusitu společně s Cu-O fází a křemenem (Qtz); H) Částice skla se sulfidickými sférickými inkluzemi (Cu-S) a zrno karbonátu (Kar) společně s konichalcitem (Kon) a mottramitem (Mott); I) Zrno enargitu (Eng) s alteračním lemem tvořeným Pb bohatými karbonáty; J) Polyfázová strusková částice s typickou texturou maghemitů v kovy bohatém skle; K) Zrno pyritu (Pyr) v asociaci s konichalcitem; L) Zonální zrno Zn-bohatého dolomitu.

Tab. 13. Mikrosondové analýzy sulfidů a sulfosolů (v hm. a at. %) u vzorků TU-AM<2 mm (TUAM) a vzorku TU-A<2mm (TUA) přepočtené na strukturální vzorce.

<b>Vzorek</b>	<b>TUAM</b>	<b>TUA</b>	<b>TUAM</b>	<b>TUA</b>	<b>TUA</b>	<b>TUAM</b>	<b>TUA</b>	<b>TUA</b>
<b>Analýza</b>	<b>S02</b>	<b>S41</b>	<b>S45</b>	<b>S14</b>	<b>S03</b>	<b>S46</b>	<b>S30</b>	<b>S31</b>
<b>Fáze</b>	<b>Pyrit</b>	<b>Sfalerit</b>	<b>Covellin</b>	<b>Digenit</b>	<b>Bornit</b>	<b>Chalkopyrit</b>	<b>Idait</b>	<b>Enargit</b>
<b>Vzorec</b>	<b>FeS<sub>2</sub></b>	<b>ZnS</b>	<b>CuS</b>	<b>Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub></b>	<b>Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub></b>	<b>CuFeS<sub>2</sub></b>	<b>Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub></b>
<b>hm. %</b>								
<b>Cu</b>	0,10	0,31	66,66	73,10	57,93	33,84	45,93	47,41
<b>Fe</b>	45,56	1,75	1,24	2,37	13,85	29,48	16,42	1,73
<b>Zn</b>	0,08	64,51	-	0,18	0,99	-	1,46	0,05
<b>Ag</b>	-	-	0,17	0,04	0,09	-	-	-
<b>Pb</b>	0,07	0,10	-	1,03	1,02	0,07	1,82	0,08
<b>As</b>	-	0,07	-	0,18	0,05	-	0,24	17,91
<b>Sb</b>	-	-	-	-	-	-	0,04	1,43
<b>S</b>	53,73	32,30	31,24	22,40	25,76	34,21	31,26	31,40
<b>Suma</b>	99,54	99,04	99,31	99,30	99,69	97,61	97,16	100,00
<b>at. %</b>								
<b>Cu</b>	0,06	0,24	51,24	60,49	45,94	25,03	35,67	0,75
<b>Fe</b>	32,70	1,54	1,08	2,23	12,50	24,80	14,51	0,03
<b>Zn</b>	0,05	48,56	0,00	0,15	0,76	0,00	1,10	0,00
<b>Ag</b>	0,00	0,00	0,08	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00
<b>Pb</b>	0,01	0,02	0,00	0,26	0,25	0,02	0,43	0,00
<b>As</b>	0,00	0,05	0,00	0,12	0,04	0,00	0,16	0,24
<b>Sb</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
<b>S</b>	67,18	49,59	47,59	36,73	40,48	50,15	48,11	0,98
<b>apfu</b>								
<b>Cu</b>	0,002	0,005	1,077	8,207	4,535	0,998	2,955	3,047
<b>Fe</b>	0,973	0,031	0,023	0,303	1,234	0,989	1,202	0,127
<b>Zn</b>	0,001	0,978	0,000	0,020	0,075	0,000	0,091	0,003
<b>Ag</b>	0,000	0,000	0,002	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000
<b>Pb</b>	0,000	0,000	0,000	0,035	0,024	0,001	0,036	0,001
<b>As</b>	0,000	0,001	0,000	0,017	0,004	0,000	0,013	0,976
<b>Sb</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,048
<b>S</b>	2,000	0,999	1,000	4,983	3,996	2,000	3,986	4,000
<b>n<sup>a</sup></b>	8	2	1	6	1	10	1	7

<sup>a</sup> počet analýz

### 6.6.3 Silikáty a oxidy

Fáze skupiny silikátů byly pozorovány zpravidla v asociaci se struskovými částicemi. Z olivínového typu fází byl pozorován zejména fayalit a tefroit, které vytvářely dobře ohraničená kompaktní zrna ve struskových částicích (obrázky 26C, J). V polyfázových struskových částicích byl také zjištěn nestechiometrický melilit (obrázek 26F) (tabulka 14). Původně jsme se domnívali, že Fe-O fáze jsou typické spinelidy (např. magnetit) pozorované v tsumebských struskových materiálech (Ettler a kol., 2009; Jarošíková a kol., 2017). Z rozpočtu dvojmocného a trojmocného Fe však bylo zřejmé, že u řady fází se jedná o maghemity (tabulka 14), což může například indikovat vyšší parciální tlak  $O_2$  v systému čištění spalin, kde dochází ke zchlazení kapek struskové taveniny emitovaných z metalurgické pece.

Tab. 14. Mikrosondové analýzy silikátů a oxidů (v hm. %) přepočtené na strukturální vzorce (TUAM = TU-AM<2 mm).

Vzorek	TUAM	TUAM	TUAM	TUAM	TUAM
Analýza	10	59	42	58	51
Fáze	Maghemit	Magnetit	Tefroit <sup>a</sup>	Fayalit <sup>b</sup>	Melilit <sup>c</sup>
Vzorec	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
<b>hm. %</b>					
SiO <sub>2</sub>	1,11	3,63	29,95	32,33	29,08
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,08	0,29	-	1,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,18	-	0,07	10,14
FeO	-	28,36	0,44	60,89	38,98
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,86	62,92	-	-	-
MnO	0,10	0,08	65,13	0,41	0,30
MgO	-	0,05	3,08	0,25	2,27
ZnO	1,14	2,35	-	4,86	1,79
CuO	0,07	0,05	0,06	-	0,08
CdO	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,16	0,02	0,38	0,81
K <sub>2</sub> O	-	0,03	-	0,06	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,11	-	0,31
CaO	0,18	0,12	0,36	0,44	12,16
PbO	-	-	-	0,21	-
<b>Suma</b>	<b>99,94</b>	<b>98,00</b>	<b>99,44</b>	<b>99,88</b>	<b>97,31</b>
<b>apfu</b>					
Si	0,029	0,137	0,989	1,069	1,562
Ti	0,004	0,002	0,007	0,000	0,052
Al	0,009	0,008	0,000	0,000	0,000
Al <sup>IV</sup>	0,000	0,000	0,000	0,003	0,386
Al <sup>VI</sup>	0,000	0,000	0,000	0,003	0,256
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,893	0,012	1,684	1,751
Fe <sup>3+</sup>	1,910	1,782	0,000	0,000	0,000
Mn	0,004	0,005	1,821	0,012	0,014
Mg	0,000	0,005	0,152	0,012	0,182
Zn	0,044	0,130	0,000	0,119	0,071
Cu	0,003	0,003	0,001	0,000	0,003
Cd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,001	0,009	0,002	0,029	0,100
K	0,000	0,001	0,000	0,003	0,007
P	0,000	0,000	0,003	0,000	0,014
Ca	0,005	0,005	0,013	0,015	0,700
Pb	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
S	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O	3,000	4,000	4,000	4,000	7,000
<i>n</i>	12	5	1	5	1

<sup>a</sup> složení odpovídá: Fe<sub>7,6</sub>Fa<sub>0,6</sub>Te<sub>9,7</sub>

<sup>b</sup> složení odpovídá: Fe<sub>0,7</sub>Fa<sub>98,6</sub>Te<sub>0,7</sub>

<sup>c</sup> nestechiometrická fáze melilitového typu (Ca,Fe,Al,Zn)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



#### 6.6.4 Arseničnany a vanadičnany

Velmi často pozorovanými arseničnany byly duftit  $[\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$  a konichalcit  $[\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})]$  (tabulka 15). Tyto minerály patří do skupiny adelitu s obecným vzorcem  $\text{AB}(\text{OH})\text{AsO}_4$ , kde  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Pb}$ ;  $\text{B} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}$  (Majzlan a kol., 2014). Jediný pozorovaný zástupce skupiny vanadičnanů byl mottramit  $[(\text{Cu},\text{Zn})\text{Pb}(\text{VO}_4)(\text{OH})]$ . Analýzy mottramitu vykazují nižší sumy ( $\pm 92,5 \%$ ) (tabulka 15), což koresponduje s analýzami mottramitů z půd ze stejné lokality (Ettler a kol., 2016).

Tab. 15. Mikrosondové analýzy arseničnanů a vanadičnanů (v hm. %) přepočtené na strukturální vzorce.

<b>Vzorek</b>	<b>TU-A&lt;2 mm</b>	<b>TU-A&lt;2 mm</b>	<b>TU-A2&lt;2 mm</b>
<b>Analýza</b>	<b>28</b>	<b>34</b>	<b>31*</b>
<b>Fáze</b>	<b>Duffit</b>	<b>Konichalcit</b>	<b>Mottramit</b>
<b>Vzorec</b>	<b>PbCuAsO<sub>4</sub>(OH)</b>	<b>CaCuAsO<sub>4</sub>(OH)</b>	<b>PbCuVO<sub>4</sub>(OH)</b>
<b>hm. %</b>			
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,05	0,17	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	0,15	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	0,23	-
<b>FeO</b>	1,18	1,80	1,27
<b>MnO</b>	-	-	-
<b>ZnO</b>	0,97	2,98	0,22
<b>CuO</b>	19,37	25,96	20,47
<b>CdO</b>	0,24	0,14	0,07
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,04	0,18	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	0,02	-
<b>CaO</b>	1,62	21,14	2,34
<b>PbO</b>	47,97	1,04	48,42
<b>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	26,29	43,10	2,75
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,20	-	-
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,00	0,21	20,90
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	0,49	0,12
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,13	-	-
<b>H<sub>2</sub>O<sup>a</sup></b>	2,15	3,58	2,30
<b>Suma</b>	100,21	101,19	98,86
<b>apfu</b>			
<b>Si</b>	0,003	0,007	0,000
<b>Ti</b>	0,000	0,005	0,000
<b>Al</b>	0,000	0,011	0,000
<b>Cr</b>	0,000	0,000	0,000
<b>Fe</b>	0,069	0,063	0,069
<b>Mn</b>	0,000	0,000	0,000
<b>Mg</b>	0,000	0,000	0,000
<b>Zn</b>	0,050	0,092	0,011
<b>Cu</b>	1,021	0,821	1,005
<b>Cd</b>	0,008	0,003	0,002
<b>Na</b>	0,007	0,018	0,000
<b>K</b>	0,000	0,001	0,000
<b>Ca</b>	0,121	0,948	0,163
<b>Pb</b>	0,901	0,012	0,847
<b>As</b>	0,988	0,972	0,096
<b>Sb</b>	0,005	0,000	0,000
<b>V</b>	0,000	0,007	0,897
<b>P</b>	0,000	0,017	0,006
<b>S</b>	0,007	0,004	0,000
<b>A (velké kat.)</b>	1,03	0,98	1,01
<b>B (malé kat.)</b>	1,15	0,98	1,09
<b>T (As tetraedr)</b>	1,00	1,00	1,00
<b>n</b>	9	7	4

<sup>a</sup> dopočteno

### 6.6.5 Karbonáty

Z karbonátů se ve vzorcích zejména vyskytují primární minerály pocházející z těžby a úpravy rudy, jako jsou kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) a dolomit [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]. Oba tyto nerudní karbonáty se velmi často vyznačovaly ostrohrannými tvary, vzácněji pak zonálním vývinem (obrázek 26L). Ze skupiny karbonátů byly méně často pozorovány sekundární fáze Cu, Zn a Pb: azurit [ $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ], malachit [ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ], smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) s obsahem Cd (až 1,62 hm. % CdO) a hojnější cerusit ( $\text{PbCO}_3$ ) (obrázky 26A, G) (tabulka 16).

Tab. 16. Mikrosondové analýzy vybraných karbonátů (v hm. %).

Vzorek	TU-A<2 mm	TU-AM<2 mm	TU-A<2 mm
Analýza	35*	9	34*
Fáze	Cerusit	Azurit	Smithsonit
Vzorec	$\text{PbCO}_3$	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	$\text{ZnCO}_3$
hm. %			
SiO <sub>2</sub>	-	0,05	0,07
TiO <sub>2</sub>	-	0,10	-
FeO	0,68	1,81	1,64
MnO	-	0,11	-
MgO	-	-	0,16
ZnO	3,33	-	55,54
CuO	0,08	64,78	-
CdO	0,11	-	1,62
CaO	0,79	0,16	0,11
PbO	75,42	-	0,11
Na <sub>2</sub> O	-	-	3,12
K <sub>2</sub> O	-	-	0,04
CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	17,82	24,81	37,28
H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	-	10,13	-
<b>Suma</b>	<b>98,23</b>	<b>101,95</b>	<b>99,69</b>

<sup>a</sup> dopočteno

### 6.6.6 Strusková skla

Sklo patří mezi poslední silikátové fáze, které solidifikují z taveniny a zpravidla vyplňuje prostory mezi dříve vykrystalovanými fázemi. Strusková skla ve studovaných vzorcích měla velmi variabilní chemické složení včetně koncentrací kontaminantů (FeO: 2,05 – 44,22 %; PbO: 0,16 – 33,90 %; ZnO: 0,34 – 6,61 %; CuO: 0,06 – 3,20 %; CdO: 0,05 – 0,26 %; As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,09 – 2,18 %). Strusková skla zpravidla tvořila matici, ve které byly vyvinuté krystaly maghemitu (nebo spinelidů), olivínu a v některých případech melilitu, případně se vyskytovaly sulfidické inkluze. Reprezentativní analýzy skel a variabilita koncentrací hlavních prvků i kontaminantů jsou uvedeny v tabulce 17.

Tab. 17. Reprezentativní mikrosondové analýzy struskových skel a rozptyl koncentrací (min. - max.; hm. %) (TUA = TU-A<2 mm; TUAM = TU-AM<2 mm).

Vzorek Analýza	TUAM	TUAM	TUAM	TUAM	TUA	Rozptyl (n=23)	
	8	12	20	50	3	min	max
hm. %							
SiO <sub>2</sub>	59,30	50,15	37,89	41,11	35,32	34,49	59,30
TiO <sub>2</sub>	-	0,06	-	-	0,22	0,06	1,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61	0,72	0,32	8,85	1,92	0,32	30,28
FeO	13,63	26,57	30,57	19,30	42,45	2,05	44,22
MnO	0,20	0,11	0,29	0,55	0,13	0,04	0,79
MgO	0,21		0,15	0,59	0,64	0,10	9,43
CaO	1,82	6,18	1,24	11,44	11,45	0,12	23,36
Na <sub>2</sub> O	2,33	1,69	2,72	5,83	0,14	0,10	5,83
K <sub>2</sub> O	0,64	0,69	0,29	1,66	0,22	0,02	1,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	1,66	0,16	0,06	1,66
PbO	16,93	6,80	18,74	1,01	0,16	0,16	33,90
ZnO	3,79	3,06	5,76	4,73	2,09	0,34	6,61
CuO	0,19	0,21	0,30	0,06	0,25	0,06	3,20
CdO	0,06	-	-	-	-	0,05	0,26
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,88	0,12	0,32	2,18	0,09	2,18
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62	0,96	0,61	-	0,49	0,12	3,32
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,06	-	0,06	0,04	0,11
SO <sub>3</sub>	-	1,24	0,07	0,56	2,39	0,07	2,77
<b>Suma</b>	<b>100,33</b>	<b>99,32</b>	<b>99,13</b>	<b>97,67</b>	<b>100,27</b>		

### 6.7 Rozdělení minerálních fází z hlediska obsahu kontaminantů (autoSEM)

Rozpočet distribuce jednotlivých kontaminantů mezi hostitelské fáze byl proveden pomocí softwarového nástroje autoSEM pro hlavní kontaminanty (As, Cu, Pb, Zn). Toto rozdělení nebylo provedeno pro Cd a Sb, které se ve vzorcích vyskytují v koncentracích o několik řádů nižších.

Ve vzorku TU-A<2 mm je As vázán převážně v minerálech skupiny apatitu (20,9 %), ve struskovém skle (16,7 %) a v samotných As fázích, zejména duftitu (12,3 %) a konichalcitu (11,1 %). Oproti tomu u vzorku TU-AM<2 mm je nejvíce As přítomno v Fe-oxidech a hydroxidech (25,8 %), ve struskovém skle (15,3 %), v duftitu (14,2 %) a mottramitu (11,2 %) (tabulka 18).

Tab. 18. Rozdělení As do příslušných minerálních fází [%].

As	TU-A<2 mm	TU-AM<2 mm
Dufit	12,30	14,20
Enargit	6,75	1,38
Fe-hydroxidy (kovy bohaté)	10,70	14,40
Fe-oxidy, hydroxidy	0,33	11,40
Galenit	0,79	2,10
Karbonáty (kalcit, dolomit)	2,43	4,15
Konichalcit	11,10	1,00
MnO	0,04	6,59
Mottramit	1,07	11,20
Sklo	16,70	15,30
Skupina apatitu	20,90	5,56
Ostatní	16,9	12,81
Suma	100,00	100,00

Zásadní kontrast obou vzorků byl pozorovaný v případě porovnání hlavních nositelů Cu. U vzorku TU-A<2 mm jsou to Cu sulfidy (35,0 %), u vzorku TU-AM<2 mm jsou zhruba 2/3 Cu vázány ve fázích ve formě oxidu (66,4 %); lze však v této kategorii též počítat s Cu-karbonáty typu azuritu nebo malachitu. U vzorku TU-A<2 mm je velká část Cu vázaná na struskové sklo (12,7 %) a enargit (10,9 %), přičemž u vzorku TU-AM<2 mm je ve skle vázáno jen 1,36 % Cu a v enargitu 0,59 % celkové Cu (tabulka 19).

Tab. 19. Rozdělení Cu do příslušných minerálních fází [%].

Cu	TU-A<2 mm	TU-AM<2 mm
Cu-oxidy <sup>a</sup>	18,80	66,40
Cu-sulfidy	35,00	17,70
Dufit	4,30	1,43
Enargit	10,90	0,60
Fe-hydroxidy (kovy bohaté)	7,68	2,60
Karbonáty (kalcit, dolomit)	1,89	0,92
Konichalcit	3,90	0,10
Metalická Cu	1,37	1,14
MnO	0,05	2,02
Mottramit	1,82	5,49
Sklo	12,70	1,36
Skupina apatitu	1,32	0,09
Ostatní	0,37	0,15
Suma	100,00	100,00

<sup>a</sup> pravděpodobná přítomnost Cu karbonátů (azuritu a malachitu)

Hlavními fázemi s obsahem Pb jsou u vzorku TU-A<2 mm struskové sklo (24,2 %), Fe-hydroxidy s obsahem kovů a polokovů (21,6 %), cerusit (18,5 %) a dufit (10,1 %). U vzorku

TU-AM<2 mm je nejvíce Pb vázáno právě v cerusitu (39,7 % celkového Pb) a mottramitu (tabulka 20).

Tab. 20. Rozdělení Pb do příslušných minerálních fází [%].

<b>Pb</b>	<b>TU-A&lt;2 mm</b>	<b>TU-AM&lt;2 mm</b>
Cerusit	18,50	39,70
Cu-oxidy	0,12	0,56
Duftit	10,10	4,23
Enargit	2,15	0,13
Fe-hydroxidy (kovy bohaté)	21,60	8,51
Galenit	2,00	2,09
Karbonáty (kalcit, dolomit)	2,95	2,60
MnO	0,17	9,26
Mottramit	4,41	16,80
Sklo	26,20	6,90
Skupina apatitu	1,30	0,10
Ostatní	10,54	9,00
Suma	100,00	100,00

Hlavním nositelem Zn v obou vzorcích jsou strusková skla s obsahy 22,9 % Zn u vzorku TU-A<2 mm a 32,5 % u vzorku TU-AM<2 mm. Velmi významnou fází bohatou na Zn jsou Fe-oxidy a hydroxidy (u vzorku TU-A<2 mm: 23,1 %, TU-AM<2 mm: 39,2 % celkového Zn). U vzorku TU-A<2 mm bylo 18,7 % celkového Zn vázáno v smithsonitu, což je kontrastní se vzorkem TU-AM<2 mm, kde bylo ve smithsonitu detekováno pouze 6,1 % Zn (tabulka 21).

Tab. 21. Rozdělení Zn do příslušných minerálních fází [%].

<b>Zn</b>	<b>TU-A&lt;2 mm</b>	<b>TU-AM&lt;2 mm</b>
Cerusit	0,29	3,36
Duftit	0,42	0,80
Fe-hydroxidy (kovy bohaté)	22,90	32,50
Fe-oxidy, hydroxidy	0,12	6,78
Karbonát (kalcit, dolomit)	3,50	10,40
Sfalerit	5,41	0,09
Sklo	33,90	28,90
Skupina apatitu	2,43	0,94
Smithsonit	18,70	6,06
Willemit	4,17	0,46
Zn-oxidy	1,47	0,18
Ostatní	6,70	9,56
Suma	100,00	100,00

Vypočítané koncentrace hlavních prvků a kontaminantů systémem autoSEM na základě distribuce kontaminantů v jednotlivých fázích byly velice podobné výsledkům celkových chemických analýz vyseparovaných těžkých frakcí (tabulka 22). U vzorku TU-AM<2 mm

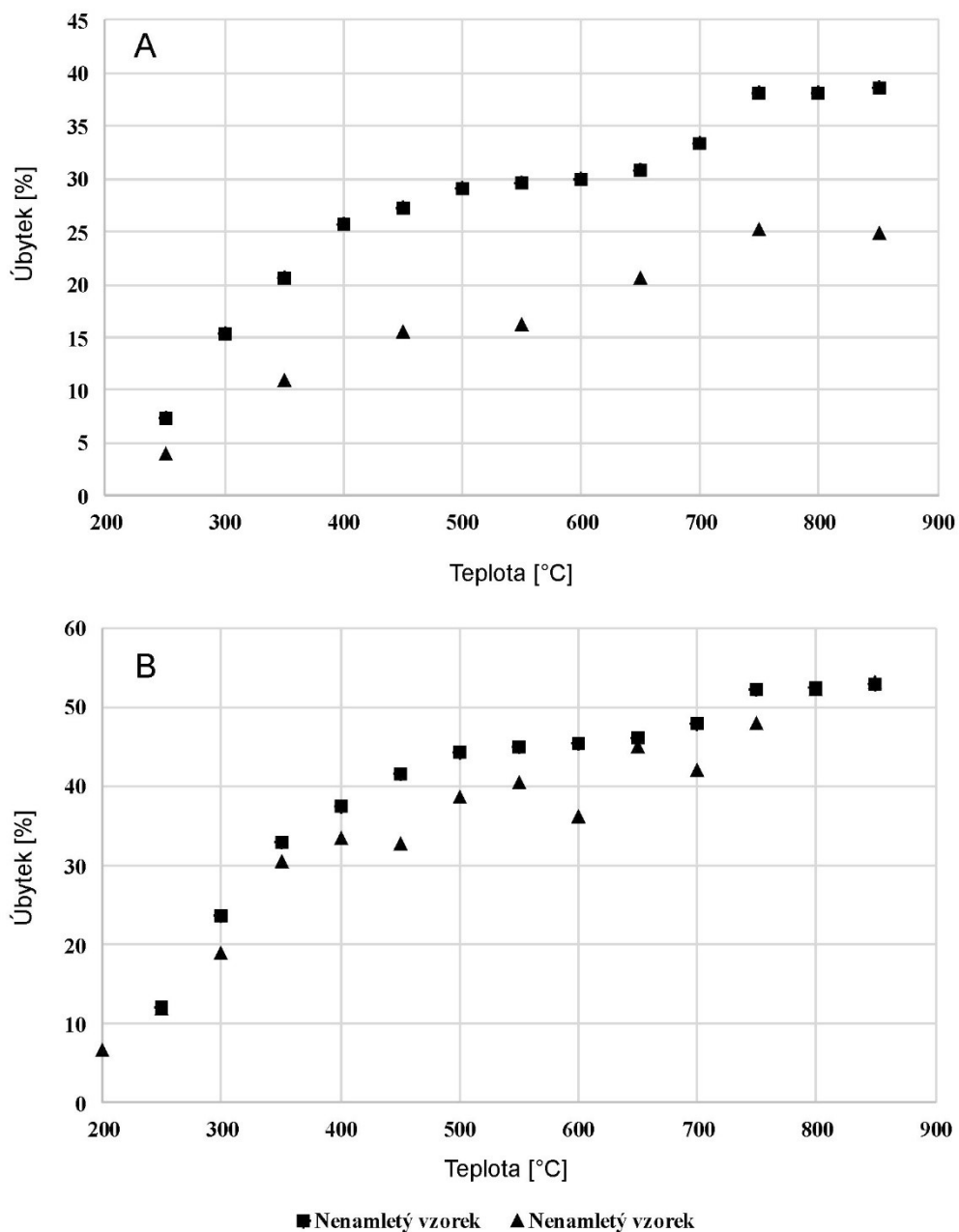
však byly zjištěny mírně vyšší hodnoty pro Pb (autoSEM: 2,01 %; rozklad: 1,41 %) a nižší pro As (autoSEM: 0,22 %; rozklad: 0,88 %). U vzorku TU-A< 2mm byly vypočítány mírně nižší hodnoty pro As (autoSEM: 0,74 %; rozklad: 1,11 %) (tabulka 22).

Tab. 22. Porovnání koncentrací kontaminantů získaných z celkového rozkladu těžké frakce a vypočtených hodnot systémem autoSEM (%).

Prvek	TU-AM<2 mm		TU-A<2 mm	
	Celkový rozklad	Vypočet autoSEM	Celkový rozklad	Vypočet autoSEM
Al	1,02	1,10	1,03	0,85
As	0,88	0,22	1,11	0,74
Ba	0,25	0,98	0,23	0,01
Ca	5,49	6,74	5,80	4,27
Cr	0,09	0,05	0,08	0,09
Cu	1,74	1,97	2,38	1,82
Fe	29,10	28,10	27,1	30,10
K	0,12	0,12	0,12	0,21
Mg	0,83	0,68	1,05	1,27
Ni	0,01	0,00	0,01	0,00
Pb	1,41	2,01	2,12	2,21
V	0,03	0,09	0,04	0,03
Zn	2,01	0,43	2,29	2,25

## 6.8 Simulace požárů

Při požárech dochází k hmotnostnímu úbytku spalovaného vzorku. Celkový úbytek závisí na charakteru vzorku a úzce koreluje s obsahem organického uhlíku. U vzorku TU-A<2 mm obsahem organického uhlíku 14,9 % byl při 850 °C úbytek 38,6 %. Oproti tomu u vzorku TU-AM<2 mm s vyšším obsahem organického uhlíku (20,68 %) dosáhl úbytek při stejné teplotě až 53 %. Strmý nárůst úbytku byl pozorován od 250 do 450 °C (obrázek 27). Za vyšších teplot docházelo již pouze k mírnému nárůstu úbytku s výraznějším skokovým nárůstem při teplotách nad 750 °C a to jak u jen sítovaných i namletých vzorků. Porovnání ukazuje stejný průběh, u namletých vzorků jsou úbytky vyšší pravděpodobně díky menší granulometrické frakci (obrázek 27).



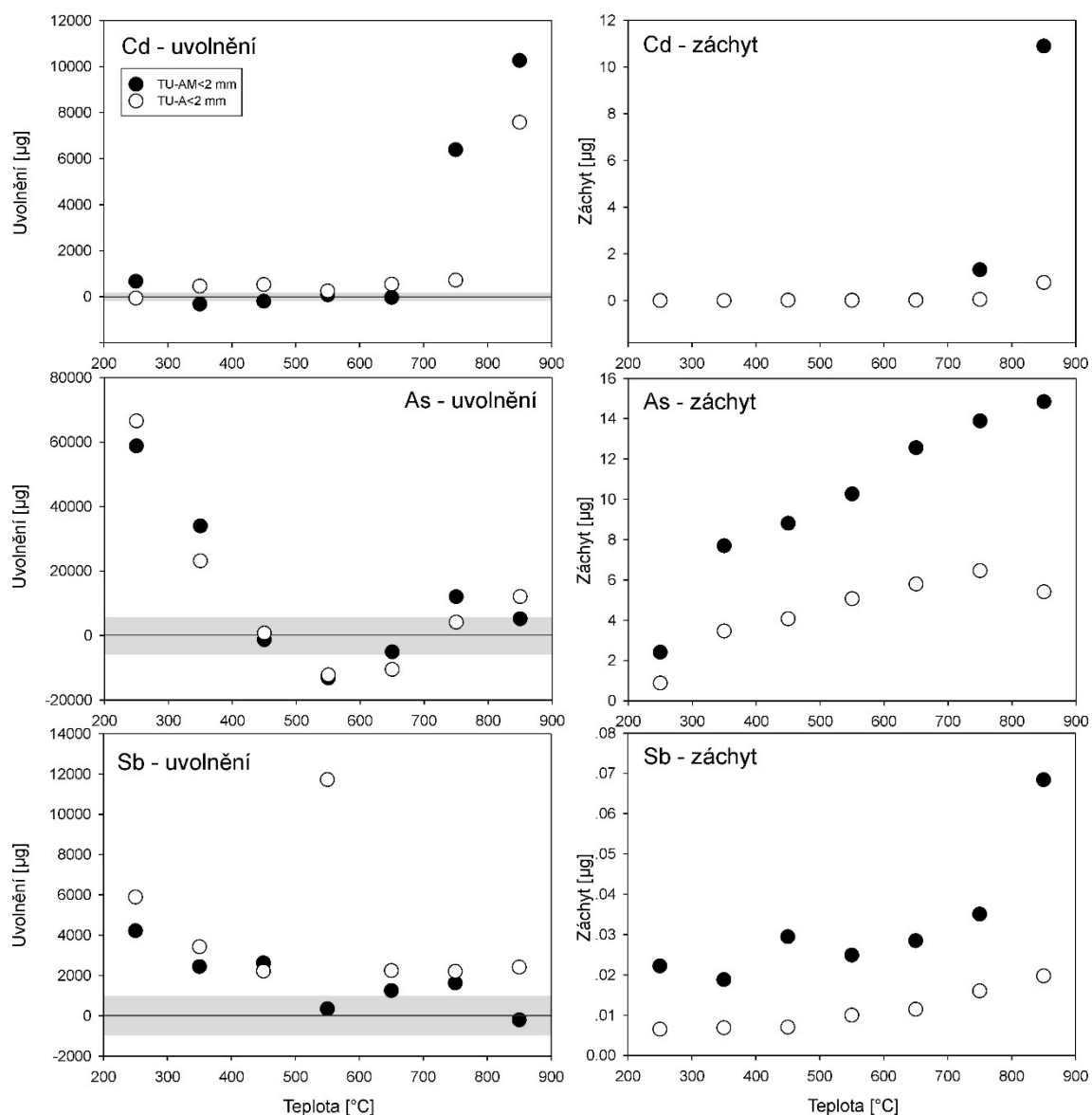
Obr. 27. Porovnání hmotnostních úbytků při simulovaných požárech v závislosti na teplotě u vzorků: A) TU-A<2 mm; B) TU-AM<2 mm.

Z naměřených dat je patrné, že u námi navrženého experimentu je efektivita záchytu kontaminantů při spalování vzorku poměrně nízká, a to jak do záchytové kyseliny, tak v roztoku získaného z omývání aparatury (příloha 1). Tato efektivita se pohybuje okolo 0,02 % a zvyšuje se u každého ze zkoumaných kontaminantů s rostoucí teplotou s výrazným nárůstem při 850 °C (obrázek 28, 29). Přesné množství mobilizovaného kontaminantu a výslednou bilanci lze však dopočítat z předem známé koncentrace kontaminantu v původním vzorku a změřené výsledné koncentrace prvku v reziduálním popelu získaném po experimentu.



### 6.8.1 Chování Cd, As a Sb během simulovaných požárů

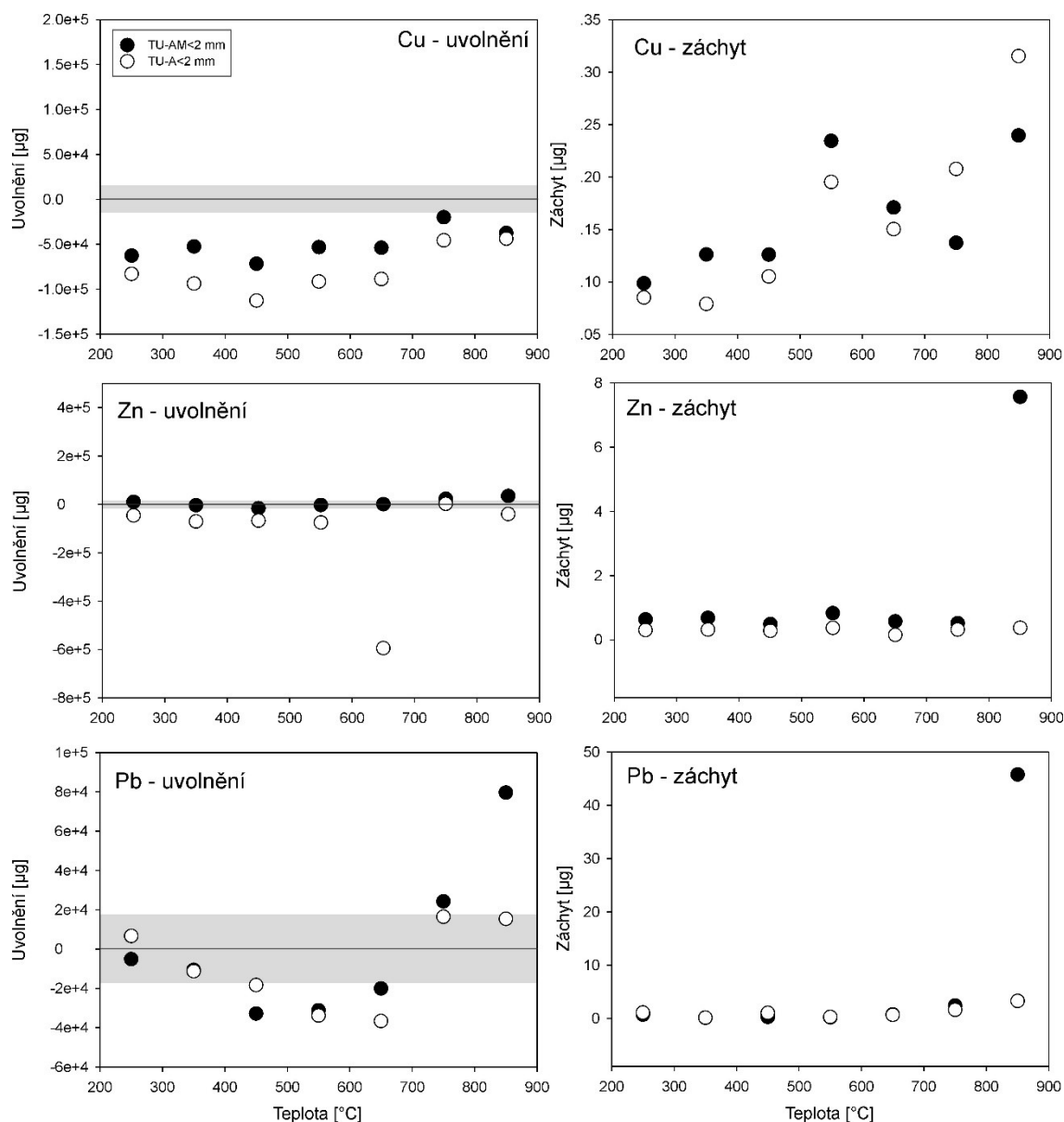
Chování Cd bylo rozdílné u obou zkoumaných vzorků. U vzorku TU-AM<2 mm se Cd začalo uvolňovat ve větší míře při dosažení teploty 750 °C a u vzorku TU-A<2 mm až při teplotě 850 °C (obrázek 28). Oproti tomu Sb a As se nejvíce uvolňovaly při nejnižších teplotách 250 - 350 °C. Efektivita záchytu byla velmi nízká, avšak s patrným nárůstem za vyšších teplot (obrázek 29). Z výsledků je také patrný rozdíl mezi oběma zkoumanými vzorky. Množství zachycených kontaminantů bylo u Cd, Sb i As vyšší u vzorku TU-AM<2 mm. Největší rozdíl byl patrný za teploty 850 °C, kdy bylo zachyceno u vzorku TU-AM<2 mm 14,9 µg As ( $4 \cdot 10^{-3}$  % z celku), 10,9 µg Cd ( $10^{-1}$  % z celku) a 0,07 µg Sb ( $10^{-4}$  % z celku). U vzorku TU-A<2 mm záchyt činil pouze 5,41 µg As ( $10^{-3}$  % z celku); 0,77 µg Cd ( $5 \cdot 10^{-3}$  % z celku) a 0,02 µg Sb ( $4 \cdot 10^{-5}$  % z celku) (obrázek 29; příloha 1).



Obr. 28. Trendy v uvolňování Cd, As a Sb v závislosti na teplotě (vlevo) (maximální směrodatná odchylka stanovení u původního vzorku je zobrazena šedým pásem) a množství kontaminantu zachyceného při experimentu za dané teploty (vpravo).

### 6.8.2 Chování Cu, Zn a Pb během simulovaných požárů

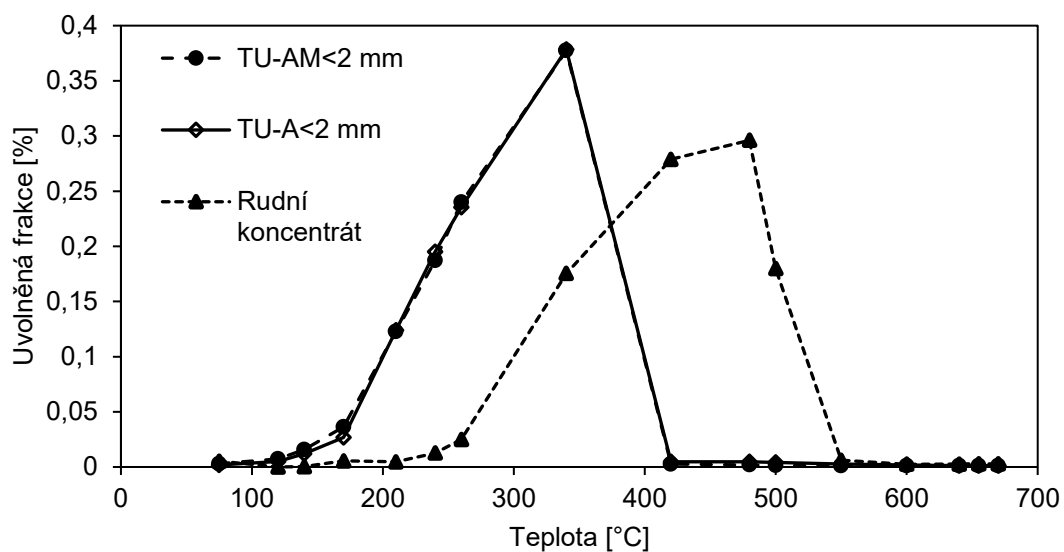
U Cu, Zn, a Pb docházelo k velmi malému, obtížně detekovatelnému úbytku, který v některých případech (Cu) kolidoval s přesností experimentu a vyžadoval by provedení doplňujících analytických prací (např. rozklady a analýzy popelu) i v replikovaných vzorcích. Z naměřených hodnot záchytu je patrné, že k malému uvolňování kontaminantů však dochází a efektivita záchytu roste s teplotou (obrázek 29). Největší rozdíl je patrný za teploty 850 °C, kdy bylo zachyceno u vzorku TU-AM < 2 mm 0,24 µg Cu ( $3 \cdot 10^{-5}$  % z celku), 7,57 µg Zn ( $10^{-3}$  % z celku) a 45,8 µg Pb ( $7 \cdot 10^{-3}$  % z celku). U vzorku TU-A < 2 mm odpovídal záchyt 0,32 µg Cu ( $3 \cdot 10^{-5}$  % z celku), 0,37 µg Zn ( $6 \cdot 10^{-5}$  % z celku) a 3,3 µg Pb ( $3 \cdot 10^{-4}$  % z celku) (obrázek 29; příloha 1).



Obr. 29. Trendy v uvolňování Cu, Zn a Pb v závislosti na teplotě (vlevo) (maximální směrodatná odchylka stanovení u původního vzorku je zobrazena šedým pásem) a množství kontaminantu zachyceného při experimentu za dané teploty (vpravo).

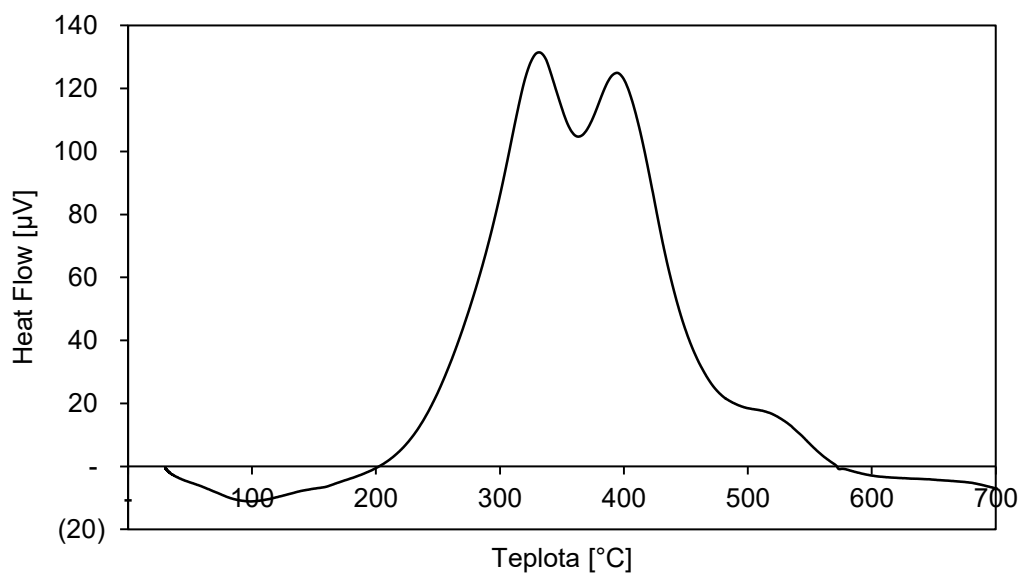
### 6.8.3 Chování Hg při simulovaných požárech

Z dat získaných termodesorpčními experimenty je patrné, že za zvýšených teplot dochází k prakticky stejnému uvolňování Hg u obou zkoumaných vzorků (TU-AM<2 mm; TU-A<2 mm) (obrázek 30). Při zahřívání vzorků dochází okolo 140 °C k postupnému uvolňování Hg s ostrým nástupem od 170 °C. Maxima bylo dosaženo při 340 °C a následoval ostrý pokles na téměř nulové hodnoty. Podobné chování, avšak posunuté do vyšších teplot, bylo zaznamenáno u rudního koncentráту. K prvnímu uvolňování Hg docházelo za teplot blízkým 210 °C, ostrý nárůst byl detekován v rozmezí 260–340 °C, poté následoval ostrý pokles na téměř nulové hodnoty.



Obr. 30. Trendy v uvolňování Hg v závislosti na teplotě získané pomocí Hg-termodesorpčního experimentu.

Diferenční termická analýza provedená na reprezentativním vzorku TU-A<2 mm (obrázek 31) ukázala, že maximální exotermické děje byly detekovány při 330 °C a při 395 °C.



Obr. 31. DTA křivka pro vzorek TU-A<2 mm.

## 7 DISKUZE

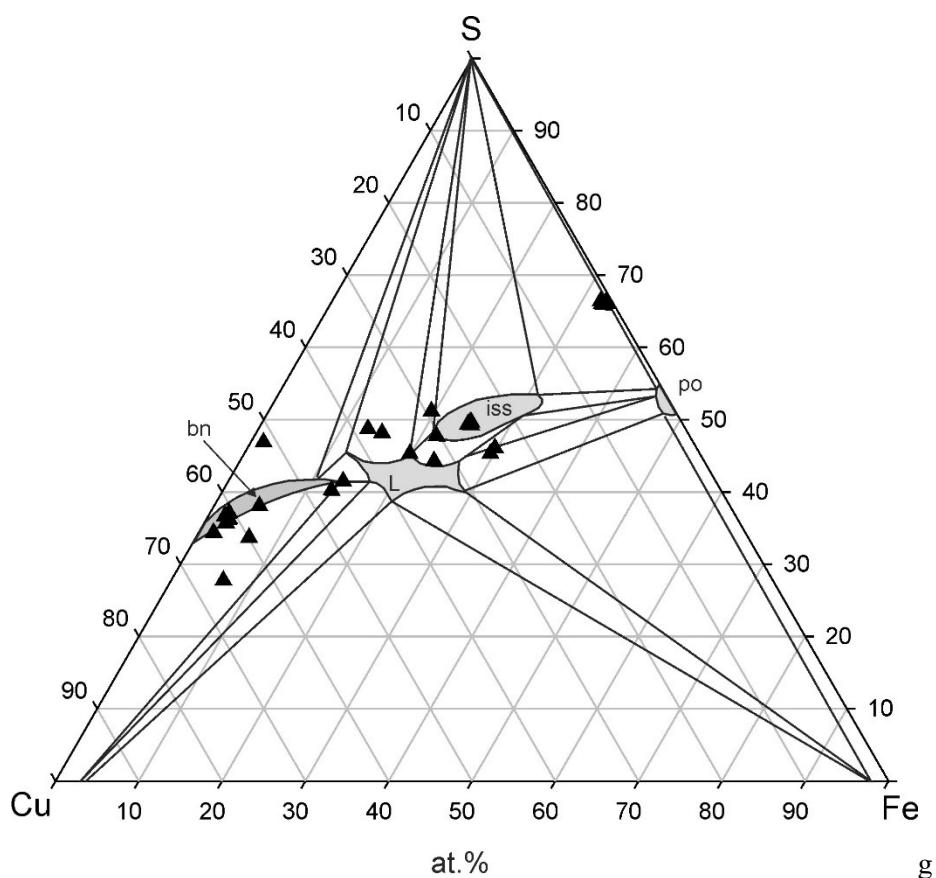
### 7.1 Distribuce kovů a polokovů ve vzorcích půd

Kontaminace prostředí v okolí těžebních a zpracovatelských závodů částicemi emitovanými z těžebních a hutních provozů je dlouhodobý a trvalý problém, jehož studium je nedílnou součástí výzkumu vlivu člověka na životní prostředí. Charakter kontaminace na zájmových lokalitách Tsumeb i Kombat byl již dříve intenzivně studován. Z hlediska koncentrací a typů kontaminantů deponovaných v prostředí v blízkém okolí těchto lokalit jsme v této práci došli k podobným výsledkům jako předchozí práce: Ettler a kol. (2016); Podolský a kol. (2015). Naměřené koncentrace Ettlerem a kol. (2016) na lokalitě Tsumeb (As: 1450 mg/kg; Cd: 96,7 mg/kg; Pb: 4640 mg/kg; Sb: 95,7 mg/kg; Zn: 2620 mg/kg) jsou velmi blízké našim výsledkům (As: 1920 mg/kg; Cd: 81 mg/kg; Pb: 4880 mg/kg; Sb: 266 mg/kg; Zn: 3310 mg/kg). Podolský a kol. (2015) se ve své práci zabývali stanovením koncentrace Hg v půdách ( $n = 91$ ) z oblasti Tsumebu s maximální naměřenou koncentrací 4,39 mg/kg Hg. V našem případě byl počet vzorků podstatně nižší ( $n = 15$ ) a nejvyšší naměřené koncentrace dosahovaly 7,66 mg/kg Hg.

Z výsledků loužicího experimentu však vyplývá, že v případě interakce vody a kontaminované svrchní vrstvy půdy dochází pouze k omezenému uvolňování kontaminantů do prostředí (As: 1,9 - 16,2 %; Cd: 0,2 - 4,8 %; Cu: 0,3 - 5,1 %; Pb: 0,03 - 1,8 %; Sb: 0,5 - 2,5 %; Zn: 0,1 - 8,1 %). Zvýšený potenciál As k vyluhování je pravděpodobně způsoben obsahem arsenolitu ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (obrázek 23C, D), který je vodou částečně rozpouštěn (Pokrovski a kol., 1999). Vyluhovatelnost byla stanovena pomocí EDTA extrakce půdních vzorků z lokality Tsumeb také v práci Ettlera a kol. (2016), kteří došli k velmi podobným výsledkům: As: 1,7 %; Cd: 3,5 %; Cu: 3,5 %; Pb: 4,3 %; Sb: 0,3 %; Zn: 1,8 %. Autoři vysvětlují nižší potenciál Cd, Cu, Pb, Zn k vyluhování, který byl pozorován i v této práci, vazba těchto kontaminantů ve stabilních nealterovaných struskových částicích, které byly transportovány větrnou erozí z nedalekých struskových hald.

Výsledky RTG difrakční analýzy ukázaly, že ve vzorcích je obsažen magnetit, fayalit, klinopyroxen, dolomit, křemen, pyrit, sinnerit a willemit. Avšak v žádném ze studovaných vzorků nebyly willemit ani sinnerit detekovány pomocí elektronové mikrosondy. Je tomu s největší pravděpodobností kvůli překryvu hlavních difrakčních linií (např. s olivínem) nebo podobností difrakčního záznamu s příbuznými fázemi (např. enargitem) v kombinaci s obtížností vyhodnocení difrakčních záznamů s velkým množstvím různých fází. Vyhodnocení bylo komplikováno i faktem, že vzorky obsahují poměrně značné množství amorfní sklovité fáze, která deformuje samotný difrakční záznam.

Stejně jako v předchozích pracích zabývajících se mineralogickým složením částic emitovaných hutnickými provozy (Gregurek a kol., 1998; Gregurek a kol., 1999; Knight a Henderson, 2006; Skeaff a kol., 2011; Ettlér a kol., 2014; Shukurov a kol., 2014; Ettlér, 2016; Tyszka a kol., 2016) byly pozorovány sférické částice velmi variabilního texturního a chemického složení. Přesná detekce jednotlivých komponent však nebyla vždy možná; jednotlivé polyfázové Cu sférické částice s obsahem Cu byly často tvořeny velmi drobnými prorostlicemi velikostí okolo 1  $\mu\text{m}$ . Identifikované sférické Cu-Fe-S fáze nebyly viditelně alterované a byly zpravidla tvořeny vysokoteplotními formami digenitu, covellinu a nestechiometrickými fázemi Cu-Fe-S, které vznikají při odmíšení z původní taveniny a následným prudkým zchlazením (obrázek 32), což bylo na lokalitě Tsumeb popisováno i Ettlérem a kol. (2016).



Obr. 32. Ternární diagram složení Cu-Fe-S fází pro 800 °C podle Tsujimura a Kitakaze (2004) s vnesenými analýzami fází.

Minerální fáze zachycené na povrchu biomasy odpovídaly fázím, které byly pozorované při studiu nábrusů těžkých frakcí. Jednalo se zejména o rudní a nerudní minerály pocházející z úpravy rudy a v menší míře byly zastoupeny také částice emitované hutním provozem. Při analýzách částí biomasy byl také poměrně často detekován arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), který je součástí popílku z čištění spalin v hutním provozu. Jednalo se o mikrometrická, v BSE velmi kontrastní zrna, tvořící shluky či agregáty. Stejně tomu bylo v práci Křibka a kol. (2016), kteří

popisují kontaminaci travin z lokality Tsumeb (*Aristida cf. Stipitata*). Při EDS/WDS analýzách leštěných nábrusů vyseparovaných těžkých frakcí jsme však arsenolit nebyli schopni detekovat; s největší pravděpodobností došlo k jeho rozpuštění a odplavení při přípravě samotných leštěných nábrusů, jelikož arsenolit je fáze ve vodě relativně rozpustná (Pokrovski a kol., 1999). Stejně vysvětlení se nabízí i u autoSEM analýz, kde vycházela nižší koncentrace As než z chemických analýz, které byly na základě verifikace pomocí standardizovaných referenčních materiálů správné (tabulka 22).

Hutnictví neželezných kovů je hned po spalování fosilních paliv druhým největším zdrojem kontaminace prostředí rtuť (Pacyna a Pacyna, 1995). Z naměřených dat vyplývá, že na obou lokalitách je koncentrace Hg v půdách s obsahem nekromasy vysoká. Zejména na lokalitě Tsumeb je koncentrace Hg vysoká, což koresponduje s daty naměřenými v půdách této oblasti Podolským a kol. (2015). Naměřené hodnoty v opadových vzorcích dosahují hodnot až 7 660 µg/kg Hg. Navrátil a kol. (2016) a Podolský a kol. (2016) ukázali, že obsah organického C úzce koreluje s obsahem Hg ve vzorku, což je způsobeno značnou afinitou Hg a organické hmoty; tento trend se u našich vzorků nepotvrdil, což může být zapříčiněno malým počtem vzorků, a tím pádem menší statistickou vypovídací hodnotou. Případně by to mohl být ukazatel, že rtuť není v našem případě vázána přímo na organickou hmotu, ale je spíše inkorporována v sulfidických fázích. Tyto sulfidy pravděpodobně pocházejí ze zpracování rudního koncentráту, který obsahuje 20 mg/kg Hg.

## **7.2 Mobilizace kontaminantů při simulovaných požárech**

Jak již bylo experimentálně pozorováno v jiných pracích (Friedli a kol., 2001; Navrátil a kol. 2009; Campos a kol., 2015), při požárech je dosahováno teplot, které způsobí téměř kompletní uvolnění Hg do atmosféry, kde má Hg dobu setrvání 1-2 roky (Navrátil a Rohovec, 2016) a poté je deponována do půd (sedimentů).

Při našich experimentech jsme se zaměřili jak na celkovou koncentraci Hg, tak na popis chování Hg ve vzorcích za postupně se zvyšující teploty. U vzorků z lokality Tsumeb jsme očekávali uvolňování Hg za vyšších teplot z důvodu pravděpodobné vazby na minerály ze skupiny sulfidů. K hlavní desorpci Hg docházelo od 140 °C do 340 °C. Podle Reis a kol. (2015) dochází k termodesorpci organicky vázané Hg z půdních vzorků za teplot 146–320 °C; v dřívější práci Bodí a kol. (2014) uvádějí rozmezí teplot 100 - 300 °C. V našem případě jsme detekovali za teploty 340 °C výrazné maximum následované téměř nulovými hodnotami za teplot vyšších. Lze tedy předpokládat, že právě při teplotách blízkých 340 °C zahoří organická hmota ve vzorku obsažená a lokálně nekontrolovaně zvýší teplotu a zapříčiní kompletní uvolnění Hg. Jelikož tyto termické změny však není přístroj AMA 254 schopen detekovat, pokusili jsme se teorii ověřit pomocí diferenční termické analýzy. Z výsledků vyplývá, že právě za teplot blízkým 330 °C dochází k výrazným exotermickým dějům, které by mohly odpovídat hoření

biomasy. Tato hypotéza by mohla být podpořena také faktem, že při teplotě 350 °C jsme při experimentech simulujících hoření detekovali hmotnostní úbytek 20,6 %, což je výrazné navýšení oproti 7,35 % úbytku za teploty 250 °C, které by mohlo souviset s samotným efektem zahoření. Pokud by tato hypotéza byla správná, znamenalo by to, že v přírodních prostředích kontaminovaných Hg je termo-desorpce tohoto kontaminantu kontrolována jak teplotou, tak obsahem a charakterem organické hmoty, která může Hg nejen vázat, ale při svém zahoření i mobilizovat z jiných forem speciace (např. sulfidů). Lze tedy předpokládat, že při potenciálních požárech v těchto oblastech s převážně travním porostem bude veškerá Hg mobilizována, protože teploty požárů dosahují teplot okolo 300 °C (Hartford a Frandsen, 1992; Ryan, 2002).

Podle prací Kerchera a Nagle (2001) a Cuypere a kol. (2009) arsenolit sublimuje již při teplotách pod 200 °C, ale k maximálnímu uvolňování dochází při teplotě 271 °C a ke kompletní sublimaci  $As_2O_3$  dojde při 350 °C. Právě toto chování bylo pozorováno u našich vzorků z lokality Tsumeb (obrázek 29). V první fázi se ve zvýšené míře As uvolňoval za teplot mezi 250-350 °C. Následovala druhá fáze uvolňování As v rozmezí teplot 750 – 850 °C, které by mohlo souviset se sublimací As přímo ze struktury některých arseničnanů. Frost a kol. (2003) ve své experimentální práci uvádějí, že k hlavní sublimaci As ve formě  $As_2O_5$  z arseničnanů dochází právě v teplotním rozmezí 750-800 °C. Podobné trendy byly pozorovány u Sb, což je nejspíše způsobeno izomorfním zastupováním As a Sb ve struktuře této fáze (Jarošíková a Ettler, nepublikované výsledky). Oproti tomu u Pb, Cu a Zn dochází pouze k velmi nízkým mobilizacím, což pravděpodobně úzce souvisí se zastoupením těchto prvků ve struskovém skle, které je termálně stabilní. Mírný nárůst mobilizace za 850 °C souviset právě s narušením struktury sklovité matrice nebo termálním rozkladem arseničnanů. Výsledky pro Pb souhlasí s prací Odigie a kol. (2011), která řeší mobilizaci Pb při lesních požárech. Autoři pomocí výpočtu faktorů obohacení, kdy porovnávali koncentrace Pb s Al a Fe, došli k závěru, že Pb se v průběhu požáru výrazně koncentruje popelu.

### 7.3 Perspektivy

Pro budoucí výzkum v této oblasti bude bezesporu nutné provést více replikací experimentů simulující hoření (zejména rozklad a analýza chemismu popelů), což pro svou časovou náročnost nebylo v této práci možné. Výpovědní hodnota naměřených údajů je v současném stavu spíše indikativní a nejsme schopni eliminovat náhodnou variabilitu způsobenou (ne)homogenitou vzorku. Ta sice byla ověřována pomocí opakovaných měření úbytků, ale při takto nízkém zastoupení klíčových fází, které jsou hlavními nosiči kontaminantů, by mohl být rozdíl při experimentálních simulacích požárů zásadní.

Za úvahu také stojí otázka efektivity záchytu kontaminantů, která je při současném experimentálním uspořádání velmi nízká. Při pozorování průběhu experimentu bylo zřejmé,



že ze zkumavky se záchytovou kyselinou se masivně uvolňuje viditelný kouř, který odchází do digestoře. Za úvahu by stálo vylepšení aparatury při použití kapiláry, která by vedla ke zmenšení bublin a nárůstu interakce s kyselinou. Výsledná konfigurace by mohla společně s použitím výrazně delší záchytné zkumavky vést k interakci většího povrchu bublin s kyselinou po delší dobu, po kterou je možný přechod kontaminantů do roztoku. Veškerá tato vylepšení v kombinaci s vyladěním průtoku nosného plynu by mohla výrazně vylepšit výslednou bilanci zkoumaných kontaminantů. Vhodné by bylo také provést záchyt a mineralogickou a chemickou analýzu aerosolů uvolňovaných při experimentu.

Pro změny ve fázových transformacích bude nutné se zabývat též bilancí hlavních prvků (např. Fe, Ca), které sice ve vzorcích byly měřeny, ale z časových důvodů nebyly integrovány do výsledků a interpretací.

Při vysokoteplotních procesech, například metalurgii nebo spalovacích dochází k frakcionaci izotopů u celé řady kovů, např. Zn (Mattielli a kol., 2009; Shiel et al., 2010, Yin a kol., 2016), Tl (Vaněk a kol., 2016), Hg (Estrade a kol., 2011; Sun a kol., 2013). Z toho důvodu by bylo vhodné doplnit stávající výsledky o studium frakcionace netradičních izotopů (Cd, Cu, Hg, Zn) při procesech simulujících požáry v kontaminovaných oblastech.

## 8 ZÁVĚR

Kontaminované vzorky svrchních půdních horizontů s obsahem biomasy a pocházející z oblasti těžby a zpracování rud v severní Namibii byly zkoumány z hlediska mineralogického složení a obsahu kovů a polokovů. Zjištěné koncentrace kontaminantů byly vyšší na lokalitě Tsumeb (Cu: 5840 mg/kg; Pb: 4880 mg/kg; Zn: 3310 mg/kg; As: 1920 mg/kg; Cd: 81 mg/kg; Sb: 266 mg/kg; Hg: 7660 µg/kg) než na lokalitě Kombat (Cu: 600 mg/kg; Pb: 688 mg/kg; Zn: 99 mg/kg; As: 27 mg/kg; Cd: 2 mg/kg; Sb: 4 mg/kg; Hg: 61 µg/kg). AutoSEM v kombinaci s mikrosondovými analýzami umožnily kvantitativně rozpočítat kontaminanty mezi jednotlivé minerální fáze. Velká část kontaminantů byla vázána zejména ve skle struskových částic (As: 16,7 %; Cu: 12,7 %; Pb: 26,2 %; Zn: 33,9 % z celkové koncentrace) a v hydroxidech Fe bohatých na kovy a polokovy (As: 14,4 %; Cu: 7,7 %; Pb: 21,6 %; Zn: 32,5 %).

Z experimentálních výsledků vyplývá, že požáry mohou mít zásadní vliv na remobilizaci kontaminantů v prostředích znečištěných těžebními a metalurgickými procesy. Míra mobilizace zkoumaných prvků při požáru je závislá na teplotách v požářišti. Z termodesorpčních experimentů je zřejmé, že ke kompletní remobilizaci Hg dojde již za poměrně nízkých teplot (~ 300 °C). Zároveň v tomto teplotním rozmezí dojde také k zásadnímu uvolnění As a Sb, souvisejícím se sublimací arsenolitu ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Oproti tomu při dosažení teplot vyšších než 700 °C byla pozorována mobilizace Cd společně s druhou fází uvolňování As z minerálů ze skupiny arseničnanů. Oproti tomu Pb, Cu a Zn se koncentrují v popelu a jsou mobilizovány velmi málo, pravděpodobně díky vazbě ve struskových částicích, které jsou termálně stabilní. V prostředích s převážně travním porostem jsou teploty dosahované při požárech blízké 300 °C, a lze tedy předpokládat, že požáry v okolí lokalit Tsumeb a Kombat mohou výrazně ovlivňovat zejména koloběh Hg, As a Sb.

## 9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Bag, B., Das, B., Mishra, B.K., 2011. Geometrical optimization of xanthate collectors with copper ions and their response to flotation. *Minerals Engineering* 24: 760-765.
- Barcan, V., 2002. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper-nickel smelter complex. *Environment International* 28: 451-456.
- Barcan, V., Kohnatsky, E., 1998. Soil surface geochemical anomaly around the copper-nickel metallurgical smelter. *Water, Air and Soil Pollution* 103: 197-218.
- Beavington, F., Cawse, P.A., Wakenshaw, A., 2004. Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near copper smelter. *Science of the Total Environment* 332: 39-49.
- Bento-Gonçalves, A., Viera, A., Úbeda, X., Martín, D., 2012. Fire and soils: key concepts and recent advances. *Geoderma* 191: 3-13.
- Beránek, M., Šebková, J., Pedlík, M., 1984. *Technologie kovových materiálů*. SNTL-Nakladatelství technické literatury n.p., Praha, 330 str.
- Betha, R., Pradani, M., Lestari, P., Joshi, U.M., Reid, J.S., Balasubramanian, R., 2013. Chemical speciation of trace metals emitted from Indonesian peat fires for health risk assessment. *Atmospheric Research* 122: 571-578.
- Bodí, M.B., Martín, D.A., Balfour, V.N., Santín, C., Doerr, S.H., Pereira, P., Cerdà, A., Mataix-Solera, J., 2014. Wildland fire ash: production, composition and eco-hydro-geomorphic effects. *Earth-Science Reviews* 130: 103-127.
- Campos, I., Vale, C., Abrantes, N., Keizer, J.J., Pereira, P., 2015. Effects of wildfire on mercury mobilisation in eucalypt and pine forest. *Catena* 131: 149-159.
- Castillo, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Science of the Total Environment* 449: 363-372.
- Chrastný, V., Vaněk, A., Teper, L., Cabala, J., Procházka, J., Pechar, L., Drahotka, 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.
- Chuvieco, E., Giglio, L., Justice, C., 2008. Global characterization of fire activity: toward defining fire regimes from Earth observation data. *Global Change Biology* 14: 1488-1502.

- Csavina, J., Taylor, M.P., Félix, O., Rine, K.P., Sáez, A.E, Betterton, E.A., 2014. Size-resolved dust and aerosol contaminants associated with copper and lead smelting emissions: Implications for emission management and human health. *Science of the Total Environment* 493: 750-756.
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment* 433: 58-73.
- Cubukcu, A., Tüysüz, N., 2007. Trace element concentrations of soils, plants and waters caused by a copper smelting plant and other industries, Northeast Turkey. *Environmental Geology* 52: 93-108.
- Cuypers, F., De Dobbelaere, C., Hardy A., Van Bael, M.K, Helsen, L., 2009. Thermal behaviour of arsenic trioxide adsorbed on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 166: 1238-1243.
- Deeming, J.E., Burgan, R.E., Cohen, J.D., 1977. The national fire-danger rating system - 1978. USDA, Forest Service, General Tech. Rep. INT-39, Intermountain Forest and Range Experiment Station, Ogden, UT, 63 stran.
- Dimitrijević, M., Kostov, A., Tasić, V., Milosević, N., 2009. Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. *Journal of Hazardous Materials* 164: 892-899.
- Dudka, S., Adriano, D.C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A Review. *Journal of Environment Quality* 26: 590-602.
- Dundee Precious Metals Inc.: <http://www.dundeeprecious.com>. Navštíveno 21.01.2016.
- Estrade, N., Carignan, J., Donard, O.F.X., 2011. Tracing and quantifying anthropogenic mercury sources in soils of northern France using isotopic signatures. *Environmental Science & Technology* 45: 1235-1242.
- Ettler, V., 2016. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. *Applied Geochemistry* 64: 56-74.
- Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Veselovský, F., Mihaljevič, M., Vaněk, A., Penížek, V., Majer, V., Šrámek, O., Mapani, B., Kamona, F., Nyambe, I., 2016. Composition and fate of mine- and smelter-derived particles in soils of humid subtropical and hot semi-arid areas. *Science of the Total Environment* 563-564: 329-339.
- Ettler V., Konečný L., Kovářová L., Mihaljevič M., Šebek O., Kříbek B., Majer V., Veselovský F., Penížek V., Vaněk A., Nyambe I., 2014. Surprisingly contrasting metal distribution and

- fractionation patterns in copper smelter-affected tropical soils in forested and grassland areas (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Science of the Total Environment*, 473-474: 117–124.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Kříbek, B., Majer, V., Šebek, O., 2011. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma* 164: 74-84.
- Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Nolte, H., 2009. Mineralogy of primary phases in slags and mattes from the Tsumeb mine. *Communs geol. Surv. Namibia* 14: 3-14.
- Ettler V., Rohovec J., Navrátil T., Mihaljevič M., 2007. Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 78: 12–16.
- Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P., 2005. Constrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58: 1449–1459.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Komárek, M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378: 311-317.
- Flannigan, M.D., Krawchuk, M.A., de Groot, W.J., Wotton, B.M., Gowman, L.M., 2009. Implications of changing climate for global wildland fire. *International Journal of Wildland Fire* 18: 483-507.
- Friedli, H.R., Arellano, A.F., Cinnirella, S., Pirrone, N., 2009. Initial estimates of mercury emission into the atmosphere from global biomass burning. *Environmental Science & Technology* 43: 3507-3513.
- Friedli, H.R., Radke, L.F., Lu, J.Y., 2001. Mercury in smoke from biomass fires. *Geophysical Research Letters* 28: 3223-3226.
- Frost, R.L., Weier, M.L., Martens, W., Klopogge, J.T., Ding, Z. 2003. Thermal decomposition of the vivianite arsenates – implications for soil remediation. *Thermochemica Acta* 403: 237-249.
- Garbe-Schönberg, C.D., Reinmann, C., Pavlov, V.A. 1996. Laser ablation ICP-MS analyses of tree-ring profiles in pine and birch from N Norway and NW Russia – a reliable record of the pollution history of the area? *Environmental Geology* 32: 9-1.
- Greenberg, J.P., Friedli, H., Guenther, A.B., Hanson, D., Harley, P., Karl, T., 2006. Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 81-91.

- Gregurek, D., Melcher, F., Pavlov, V.A., Reimann, C., Stumpfl, E.F., 1999. Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Mineralogy and Petrology* 65: 87-111.
- Gregurek, D., Reimann, C., Stumpfl, E.F., 1998. Mineralogical fingerprints of industrial emission – an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia. *The Science of the Total Environment* 221: 189-200.
- Habashi, F., 2007. Copper metallurgy at the crossroads. *Journal of Mining and Metallurgy* 43: 1-19.
- Hartford, R.A., Frandsen, W.H., 1992. When it's hot, it's hot... or maybe it's not! (Surface flaming may not portend extensive soil heating. *International Journal of Wildland Fire* 2: 139-144.
- Harvey, P.J., Rouillon, M., Dong, C., Ettler, V., Handley, H.K., Taylor, M.P., Tyson, E., Tennant, P., Telfer, V., Trinh, R., 2017. Geochemical sources, forms and phases of soil contamination in an industrial city. *Science of the Total Environment* (V tisku, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.053>).
- Henderson, P.J., McMartin, I., Hall, G.E., Percival, J.B., Walker, D.A., 1998. The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. *Environmental Geology* 34: 39-58.
- Hogue, B.A., Inglett, P.W., 2012. Nutrients release from combustion residues of two contrasting herbaceous vegetation types. *Science of the Total Environment* 431: 9-19.
- Hojdová, M., Navrátil, T., Rohovec, J., Žák, K., Vaněk, A., Chrástný, V., Bače, R., Svoboda, M., 2011. Changes in mercury deposition in a mining and smelting region as recorded in tree rings. *Water Air and Soil Pollution* 216: 73-82.
- Hou, X., Parent, M., Savard, M.M., Tasse, N., Bégin, C., Marion, J., 2006. Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6: 229-236.
- Jarošíková, A., Ettler, V., Mihaljevič, M., Kříbek, B., Mapani, B., 2017. The pH-dependent leaching behavior of slags from various stages of a copper smelting process: Environmental implications. *Journal of Environmental Management* 187: 178-186.
- Kamona A.F. a Günzel A., 2007. Stratigraphy and base metal mineralization in the Otavi Mountain Land Northern Namibia—a review and regional interpretation. *Gondwana Research* 11: 396-413.

- Kercher, A.K., Nagle, D.C., 2001. TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste. *Wood Science and Technology* 35: 325-341.
- Knight, R.D., Henderson, P.J., 2006. Smelter dust in hummus around Rouyn-Noranda, Québec. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6: 203-214.
- Konečný, L., Ettler, V., Kristiansen, S.M., Amorim, M.J.B., Kříbek, B., Mihaljevič, M., Šebek, O., Nyambe, I., Scott-Fordsmand, J.J., 2014. Response of *Enchytraeus crypticus* worms to high metal levels in tropical soils polluted by copper smelting. *Journal of Geochemical Exploration* 144: 427-432.
- Kříbek, B., Majer, V., Knésl, I., Keder, J., Mapani, B., Kamona, F., Mihaljevič, M., Ettler, V., Penížek, V., Vaněk, A., Šráček, O., 2016. Contamination of soil and grass in the Tsumeb smelter area, Namibia: Modeling of contaminants dispersion and ground geochemical verification. *Applied Geochemistry* 64: 75-91.
- Kříbek, B., Majer, V., Knésl, I., Nyambe, I., Mihaljevič, M., Ettler, V., Sracek, O., 2014. Concentrations of arsenic, copper, cobalt, lead and zinc in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) growing on uncontaminated and contaminated soils of the Zambian Copperbelt. *Journal of African Earth Sciences* 99: 713-723.
- Kříbek B., Majer V., Veselovský F., Nyambe I., 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemical Exploration* 104: 69-89.
- Kříbek, B., Majer, V., Pašava, J., Knésl, I., Konopásek, J., Mwiya, S., Kawali, L., Kandjii, I., Kamona, F., Mapani, B., Keder, J., Ettler, V., 2004. Zhodnocení vlivu těžby a úpravy rud na životní prostředí v hornických oblastech Namibie. Konečná zpráva projektu RP/20/2004 Ministerstva životního prostředí České republiky za rok 2004.
- Lanteigne, S., Schindler, M., McDonald, A.M., Skeries, K., Abdu, Y., Mantha, N.M., Murayama, M., Hawthorne, F.C., Hochella, M.F. Jr., 2012. Mineralogy and weathering of smelter-derived spherical particles in soils: implications for the mobility of Ni and Cu in the surficial environment. *Water and Soil Pollution* 223: 3619-3641.
- Lentile, L.B., Smith, A.M.S., Hudak, A.T., Morgan, P., Bobbitt, M.J., Lewis, S.A., Robichaud, P.R., 2009. Remote sensing for prediction of 1-year post-fire ecosystem condition. *International Journal of Wildland Fire* 18: 594-608.
- Majzlan, J., Drahot, P., Filippy, M., 2014. Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 77: 17-184.

- Martley, E., Gulson, B.L., Pfeifer, H.R., 2003. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. *Science of the Total Environment* 325: 113-127.
- Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix., E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmospheric Environment* 43: 1265-1272.
- Miettinen, T., Ralston, J., Fornasiero, D., 2010. The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering* 23: 420-437.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Vaněk, A., Penížek, V., Svoboda, M., Kříbek, B., Šrámek, O., Mapani, B.S., Kamona, A.F., 2015. Trace elements and lead isotopic record in marula (*Sclerocarya birrea*) tree rings and soils near Tsumeb smelter, Namibia. *Water and Soil Pollution* 226: 177.
- Mindat.org, 2016. Tsumeb Mine (Tsumcorp Mine), Tsumeb, Otjikoto Region (Oshikoto), Namibia. <https://www.mindat.org/loc-2428.html>, Navštíveno 2.1.2017.
- Mindat.org, 2016. Kombat Mine (Klein Otavi; Asis), Kombat Grootfontein, Otjozondjupa Region, Namibia. <https://www.mindat.org/loc-2427.html>, Navštíveno 2.4.2017.
- Minz F., 2008. The Kombat ore deposit, Otavi Mountainland (Northern Namibia). [http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Friederike\\_minz.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Friederike_minz.pdf), Navštíveno 24.04.2014.
- Morgan, P., Hardy, C.C., Swetnam, T.W., Rollins, M.G., Long., D.G., 2001. Mapping fire regimes across time and space: understanding coarse and fine-scale fire patterns. *International Journal of Wild-land Fire* 10: 329-342.
- Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M., 2003. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals Engineering* 16: 893-919.
- NASA Earth Data, LANCE-MODIS data system, Global fire maps. <https://lance.modaps.eosdis.nasa.gov/firemaps/?2008011-2008020>, Navštíveno 25.2.2017.
- National Wildfire Coordinating Group, 2016. Glossary of Wildland Fire Terminology, <https://www.nwccg.gov/term/glossary/wildfire>, Navštíveno 22.1.2016.
- Navrátil, T., Rohovec, J., 2016. *Rtuť v životním prostředí*. 1st ed. Středisko společenských činností AV ČR, v.v.i., ISBN: 978-80-200-2573-9.
- Navrátil, T., Hojdová, M., Rohovec, J., Penížek, V., Vařilová, Z., 2009. Effect of fire on pools of mercury in forest soil, central Europe. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83: 269-274.



- Neary, D.G., Klopatek, C.C., DeBano, L.F., Fjolliot, P.F., 1999. Fire effects on below ground sustainability: a review and synthesis. *Forest Ecology and Management* 122: 51-71.
- Neary, D.G., Ryan, K.C., DeBano, L.F., 2005. (revize 2008). *Wildland fire in ecosystems: effects of fire on soils and water. General Technical Report RMRS-GTR-42 4*. Ogden, UT: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station. 250 str.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134-139.
- Odige, K.O., Khanis, E., Hibdon, S.A., Jana, P., Araneda, A., Urrutia, R., Flegal, R., 2016. Remobilization of trace elements by forest fire in Patagonia, Chile. *Regional Environmental Change* 16: 1089-1096.
- Odige, K.O., Flegal, A.R., 2014. Trace metal inventories and lead isotopic composition chronicle a forest fire's remobilization of industrial contaminants deposited in the angeles national forest. *PLoS ONE* 9: e107835.
- Odige, K.O., Flegal, A.R., 2011. Pyrogenic remobilization of historic lead depositions. *Environmental Science & Technology* 45: 6290-6295.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., 2002. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air and Soil Pollution* 137: 149-165.
- Packham, D.R., Pompe, A., 1971. Radiation temperatures of forest fires. *Australian Forest Research* 5: 1-8.
- Pereira, P., Úbeda, X., Martin, D.A., 2012. Fire severity effects on ash chemical composition and water-extractable elements. *Geoderma* 191: 105-114.
- Pereira, P., Úbeda, X., 2010. Spatial distribution of heavy metals released from ashes after a wildfire. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 18: 13-22.
- Podolský, F., Ettler, V., Šebek, O., Ježek, J., Mihaljevič, M., Kříbek, B., Šráček, O., Vaněk, A., Penížek, V., Majer, V., Mapani, B., Kamona, F., Nyambe, I., 2015. Mercury in soil profiles from metal mining and smelting areas in Namibia and Zambia: distribution and potential sources. *Journal of Soils and Sediments* 15: 648-658.
- Pokrovski, G.S., Bény, J.M., Zotov, A.V., 1999. Solubility and Raman spectroscopic study of As(III) speciation in organic compound-water solutions. A hydration approach for aqueous arsenic in complex solutions. *Journal of Solution Chemistry* 28: 1307-1327.
- Raison, R.J., 1979. Modification of the soil environment by vegetation fires, with particular reference to nitrogen transformations: a review. *Plant and Soil* 51: 73-108.

- Reis, A.T., Coelho, J.P., Rucandio, I., Davidson, C.M., Duarte, A.C., Pereira, E., 2015. Thermo-desorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments? *Geoderma* 237-238: 98-104.
- 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.
- Ryan, K.C., 2002. Dynamic interactions between forest structure and fire behavior in boreal ecosystems. *Silva Fennica* 36: 13-39.
- Schiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the Total Environment* 408: 2357-2368.
- Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G., 2011. Extractive metallurgy of copper. 5th ed. Elsevier, Oxford. ISBN 978-008-0967-899, 472 stran.
- Schneider, G. 2016. The wonders of the Otavi Mountainland of Namibia. In: Anhaeusser, C.R., Viljonen, M.J. & Viljoen, R.P. (eds) *Africa's Top Geological Sites*. Struik Nature. Cape Town. pp. 151-155.
- Shukurov, N., Kodirov, O., Peitzch, M., Kersten, M., Pen-Mouratov, S., Steinberger, Y., 2014. Coupling geochemical, mineralogical and microbiological approaches to assess the health of contaminated soil around the Almalyk mining and smelter complex, Uzbekistan. *Science of the Total Environment* 476-477: 447-459.
- Skeaff, J.M., Thibault, Y., Hardy, D.J., 2011. A new method for the characterisation and quantitative speciation of base metal smelter stack particulates. *Environmental Monitoring Assessment* 177: 165-192.
- Stankov Jovanovic, V.P., Ilic, M.D., Markovic, M.S., Mitic, V.D., Nikolic Mandic, S.D., Stojanovic, G.S., 2011. Wild fire impact on copper, zinc, lead and cadmium distribution in soil and relation with abundance in selected plants of *Lamiaceae* family from Vidlic Mountain (Serbia). *Chemosphere* 84: 1584-1591.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the north of France. *Environmental Pollution* 107: 377-389.
- Sun, R., Heimbürger, L.E., Sonke, J.E., Liu, G., Amouroux, D., Berail, S., 2013. Mercury stable isotopes fractionation in six utility boilers of two large coal-fired power plants. *Chemical Geology* 336: 103-111.

- Svete, P., Milačič, R., Pihlar, B., 2000. Optimization of an extraction procedure for determination of total water-soluble Zn, Pb and Cd and their species in soils from a mining area. *Annali di Chimica* 90: 323-334.
- Šrāček, O., Mihaljevič, M., Křibek, B., Majer, V., Filip, J., Vaněk, A., Penížek, V., Ettler, V., Mapani, B., 2014. Geochemistry of mine tailings and behavior of arsenic at Kombat, northeastern Namibia. *Environmental Monitoring and Assessment* 186: 4891-4903.
- Šrāček, O., Veselovský, F., Křibek, B., Malec, J., Jehlička, J., 2010. Geochemistry, mineralogy and environmental impact of precipitated efflorescent salts at the Kabwe Cu–Co chemical leaching plant in Zambia. *Applied Geochemistry* 25: 1815-1824.
- Taylor, M.P., Davies, P.J., Kristensen, L.J., Csavina, J.L., 2014. Licenced to pollute but not to poison: The ineffectiveness of regulatory authorities at protecting public health from atmospheric arsenic, lead and other contaminants resulting from mining and smelting operations. *Aeolian Research* 14: 35-52.
- Tsujimura, T., Kitakaze, A., 2004. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800 degrees C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid. *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 10: 433-444.
- Tyszka, R., Pietranik, A., Kierczak, J., Ettler, V., Mihaljevič, M., Medyńska-Juraszek, A., 2016. Lead isotopes and heavy minerals analyzed as tools to understand the distribution of lead and other potentially toxic elements in soils contaminated by Cu smelting (Legnica, Poland). *Environment Science and Pollution Research* 23: 24350-24363.
- Vaněk, A., Grösslová, Z., Mihaljevič, M., Trubač, J., Ettler, V., Teper, L., Cabala, J., Rohovec, J., Zádorová, T., Penížek, V., Pavlů, L., Holubík, O., Němeček, K., Houška, J., Drábek, O., Ash, C., 2016. Isotopic tracing of thallium contamination in soils affected by emissions from coal-fired power plants. *Environmental Science & Technology* 50: 9864-9871.
- Vítková, M., Ettler, V., Hyks, J., Astrup, T., Křibek, B., 2011. Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Applied Geochemistry* 26: 263-266.
- Warrick J.A., Hatten, J.A., Pasternack, G.B., Gray, A.B., Goni, M.A., Wheatcroft, R.A., 2012. The effect of wildfire on the sediment yield of a coastal California watershed. *Geological Society of America Bulletin* 124: 1130-1146.
- Wiedinmyer C., Friedli H., 2007. Mercury emission estimates from fires: an initial inventory for the United States. *Environmental Science & Technology* 41: 8092-8098.
- Yin, N.H., Sivry, Y., Benedetti, M.F., Lens, P.N.L., van Hullebush, E.D., 2016. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review. *Applied Geochemistry* 64: 128:135.

## 10 PŘÍLOHY

Príloha 1. Naměřená data k experimentům simulujících požáry pro As, Cd, Cu, Pb, Zn a Sb.

### TU-AM<2 mm - As

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	330391 ± 5500	330391 ± 5500	330391 ± 5500	330391 ± 5500	330391 ± 5500	330391 ± 5500	330391 ± 5500
Záchyt	0,18	0,53	0,46	0,61	0,74	0,78	0,69
Mytí	2,23	7,17	8,36	9,67	11,83	13,11	14,16
Popel	271562	296364	331682	343562	335425	318333	325182
Uvolněno	58829	34027	-1291	-13171	-5034	12057	5209

### TU-A<2 mm - As [µg]

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	384041 ± 5550	384041 ± 5550	384041 ± 5550	384041 ± 5550	384041 ± 5550	384041 ± 5550	384041 ± 5550
Záchyt	0,09	0,15	0,19	0,26	0,37	0,40	0,48
Mytí	0,79	3,31	3,88	4,80	5,42	6,06	4,94
Popel	317461	360852	383268	396259	394570	379883	371948
Uvolněno	66580	23189	772	-12218	-10529	4158	12092

### TU-AM<2 mm - Cd

Teplota	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	11411 ± 170	11411 ± 170	11411 ± 170	11411 ± 170	11411 ± 170	11411 ± 170	11411 ± 170
Záchyt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Mytí	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	1,32	10,86
Popel	10737	11727	11603	11327	11436	5020	1133
Uvolněno	674	-315	-192	84,6	-24,7	6391	10279

Příloha 1. pokračování

**TU-A<2 mm - Cd [μg]**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	16201 ± 90	16201 ± 90	16201 ± 90	16201 ± 90	16201 ± 90	16201 ± 90	16201 ± 90
Záchyt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mytí	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,77
Popel	16255	15738	15667	15946	15656	15475	8621
Uvolněno	-54,2	463	535	255	546	726	7580

**TU-AM<2 mm - Cu**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	924988 ± 15550	924988 ± 15550	924988 ± 15550	924988 ± 15550	924988 ± 15550	924988 ± 15550	924988 ± 15550
Záchyt	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
Mytí	0,08	0,11	0,10	0,20	0,15	0,13	0,23
Popel	987465	977366	996562	978095	978683	944827	962282
Uvolněno	-62476	-52378	-71574	-53106	-53694	-19838	-37294

**TU-A<2 mm - Cu [μg]**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	1167438 ±	1167438 ± 14500	1167438 ± 14500	1167438 ± 14500	1167438 ± 14500	1167438 ± 14500	1167438 ± 14500
Záchyt	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mytí	0,08	0,07	0,10	0,19	0,14	0,19	0,30
Popel	1250358	1261087	1279975	1258821	1256041	1213002	1211100
Uvolněno	-82920	-93648	-112536	-91383	-88602	-45564	-43662

Příloha 1. pokračování

**TU-AM<2 mm - Pb**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	653438 ± 2400	653438 ± 2400	653438 ± 2400	653438 ± 2400	653438 ± 2400	653438 ± 2400	653438 ± 2400
Záchyt	0,03	0,01	0,14	0,03	0,03	0,01	0,43
Mytí	0,71	0,12	0,16	0,19	0,73	2,42	45,35
Popel	658546	664022	686223	684578	673437	629156	573795
Uvolněno	-5108	-10584	-32785	-31140	-19999	24282	79643

**TU-A<2 mm - Pb [μg]**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	976888 ± 16450	976888 ± 16450	976888 ± 16450	976888 ± 16450	976888 ± 16450	976888 ± 16450	976888 ± 16450
Záchyt	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Mytí	1,12	0,16	1,06	0,30	0,70	1,63	3,29
Popel	970213	988159	995166	1010650	1013462	960407	961500
Uvolněno	6675	-11271	-18278	-33762	-36575	16481	15388

**TU-AM<2 mm - Sb**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	48552 ± 1040	48552 ± 1040	48552 ± 1040	48552 ± 1040	48552 ± 1040	48552 ± 1040	48552 ± 1040
Záchyt	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mytí	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,07
Popel	44328	46105	45927	48207	47296	46923	48754
Uvolněno	4224	2446	2625	344	1256	1629	-202

Příloha 1. pokračování

**TU-A<2 mm - Sb [μg]**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	53247 ± 545	53247 ± 545	53247 ± 545	53247 ± 545	53247 ± 545	53247 ± 545	53247 ± 545
Záchyt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mytí	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Popel	47353	49818	51025	41521	51005	51039	50827
Uvolněno	5894	3428	2221	11726	2242	2208	2419

**TU-AM<2 mm - Zn**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	521033 ± 9450	521033 ± 9450	521033 ± 9450	521033 ± 9450	521033 ± 9450	521033 ± 9450	521033 ± 9450
Záchyt	0,13	0,12	0,08	0,26	0,10	0,06	0,06
Mytí	0,50	0,57	0,41	0,57	0,48	0,45	7,51
Popel	510196	524128	536826	523702	519952	497372	486033
Uvolněno	10837	-3095	-15792	-2669	1081	23661	35001

**TU-A<2 mm - Zn [μg]**

Teplota [°C]	250	350	450	550	650	750	850
Původní vzorek	661933 ± 10450	661933 ± 10450	661933 ± 10450	661933 ± 10450	661933 ± 10450	661933 ± 10450	661933 ± 10450
Záchyt	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,05	0,05
Mytí	0,26	0,28	0,25	0,34	0,14	0,27	0,32
Popel	707347	732280	728601	736652	1256041	659197	701531
Uvolněno	-45414	-70346	-66668	-74718	-594107	2736	-39598