

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní obor: Geologie



Bc. Vendula Natherová

Geochemie a mineralogie Cu-Co metalurgických strusek z lokality Luanshya, Copperbelt,
Zambie

Geochemistry and mineralogy of Cu-Co smelting slags from Luanshya, Zambian Copperbelt

Diplomová práce

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

Praha, 2021

Poděkování

Vzorkovací a analytické práce byly podpořeny granty Grantové agentury ČR (GAČR 16-13142S a 19-18513S), bez jejichž přidělení by práce nemohla být natolik rozsáhlá a musela by se omezit zejména v použitých analytických metodách.

Ráda bych poděkovala prof. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za odborné vedení, věcné připomínky a trpělivost při konzultacích a vypracování této diplomové práce.

Dála bych chtěla poděkovat všem, kdo se podíleli na vzorkovacích a analytických pracích zejména: ing. Věře Vonáskové a Lence Jílkové (silikátová analýza, analýza stopových prvků), doc. Petru Drahotovi (RTG difrakce), Dr. Radimu Jedličkovi (SEM, EPMA) a prof. Martinu Mihaljevičovi a kolegům z ČGS a ČZU, kteří prováděli sběr vzorků na studované lokalitě v roce 2017.

Prohlášení:

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

V Praze, 15. 8. 2021

Vendula Natherová

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá celkovým chemismem a mineralogickým složením moderních strusek z metalurgie mědi z lokality Luanshya v zambijském Copperbeltu. Cílem práce je popsat vznik strusek, distribuci stopových prvků a jejich vyluhovatelnost. Vzorky strusek byly charakterizovány pomocí kombinace analytických metod (optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, rentgenová difrakční analýza, kvantitativní mikroanalýza, elektronová mikroanalýza a výluhový test, který má popsat rizika spojená se znečištěním životního prostředí). Strusky tvoří hlavně silikáty (klinopyroxen, fayalit), spinelidy a silikátové sklo. Mezi méně zastoupené fáze patří melilit, leucit a monticellit. Ve struskové matici některých vzorků se nacházejí zrna křemene z neroztavené hlušiny. Měď je vázaná v sulfidech nebo tvoří drobné inkluze v silikátové matici. Proces krystalizace taveniny probíhal relativně rychle, jak naznačují skeletické krystaly olivínů a přítomnost skla. Koncentrace Cu ve struskách se pohybuje v rozmezí 1321–95 300 mg/kg, koncentrace Co ve struskách se pohybují v rozmezí 247–5990 mg/kg. Krátkodobý výluhový test dle ČSN EN 12457-2 ukázal, že strusky bezprostředně životní prostředí neohrožují.

Abstract

This diploma thesis focuses on bulk chemical and mineralogical compositions of modern slags from Cu metallurgy at the Luanshya site in the *Zambian Copperbelt*. The aim of this thesis was to describe the formation of these slags, distribution of trace elements and their leachability. Slag samples were characterized using a combination of analytical methods (optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, quantitative microanalysis, electron microprobe analysis and leaching test designed to assess the environmental risk). Slags are mainly composed of silicates (clinopyroxene and fayalite) and silicate glass. Less common are melilite, leucite and monticellite. Grains of quartz were occasionally found in the slag matrix and correspond to a non-melted gangue. Copper is bound in sulfides or forms small inclusions trapped within in the silicate matrix. The crystallization process was probably relatively fast as revealed by skeletal crystals of olivine and the presence of glass. Copper concentrations in slags range from 1321-95 300 mg/ kg, Co concentrations in slags range from 247-5990 mg/kg. The EN 12457-2 leaching test demonstrated that harmful elements are not substantially released into the environment.

Obsah

1. Úvod	1
2. Pyrometalurgie mědi	2
2.1 Základní procesy pyrometalurgické výroby mědi	2
2.2 Flotace	3
2.3 Tavení koncentrátu	3
2.3.1 Tavení v nístějové plamenné peci	4
2.3.2 Proces tavení v reaktoru Noranda	4
2.3.3 Proces tavení Mitsubishi	5
2.3.4 Další tavící zařízení	5
2.4 Konvertorování kamínku	5
2.5 Rafinace mědi	6
3. Složení a environmentální stabilita strusek z výroby Cu	7
3.1 Chemismus měděných metalurgických strusek	7
3.2 Mineralogie měděných metalurgických strusek	8
3.3 Vliv strusek na životní prostředí	10
3.4 Sekundární využití strusek	10
4. Historie těžebního průmyslu v Zambii	11
4.1 Geologie a historie těžby a zpracování rud na lokalita Luanshya	12
4.2 Environmentální výzkum lokality Luanshya	15
5. Materiál a metodika	16
5.1 Odběr a zpracování vzorků strusek	16
5.2 Celková chemická analýza	18
5.3 Mineralogická analýza	18
5.4 Výluhové testy	19
6. Výsledky	20
6.1 Celkový chemismus strusek	20
6.2 Fázové složení	24
6.3 Krystalochemie jednotlivých fází	26
6.3.1 Olivín	26
6.3.2 Klinopyroxen	27
6.3.3 Sklo	30
6.3.4 Oxidy spinelového typu.....	30
6.3.5 Sulfidy a kovové fáze	32
6.4 Výluhový test	33
7. Diskuse	35
8. Závěr	37

Seznam obrázků:

Obr. 1: Schéma flotační cely.

Obr. 2: Schéma Pierce-Smithova konvertoru pro výrobu surové mědi.

Obr. 3: Ukázky krystalických fází ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Obr. 4: (a): Geologická mapa Copperbeltu mezi Kongem a Zambií; (b): Poloha těžebních ložisek s obsahem mědi v Copperbeltu mezi Kongem a Zambií.

Obr. 5: (a): Halda z litého struskového materiálu; (b): Celkový pohled na bývalý hutní závod; (c): Zbytky provozu a bývalého hutě pro zpracování měděné rudy; (d): Provazcovitá textura strusky rychle chladnoucí přímo na haldě.

Obr. 6: Makrofotografie vybraných odebraných vzorků.

Obr. 7: Ternární diagram systému $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ pro určení teploty tavení struskové taveniny.

Obr. 8: Rentgenové difraktogramy vybraných vzorků strusek.

Obr. 9: (a) Skeletické krystaly olivínu; (b) Porfyrické krystaly olivínu vykrystalizované během pomalého chladnutí struskové taveniny.

Obr. 10: (a): Porfyrický krystal olivínu ve sklovité matrix; (b): Skeletické krystaly olivínu ve sklovité matrix vykrystalizované během rychlého chladnutí; (c): Drobné krystaly spinelů a ryzí mědi; (d): Drobné krystaly spinelů v matrix tvořené klinopyroxenem; (e): Kus křemene z neroztavené hlušiny, obtékaný sklovitou matrix; (f) Inkluze bornitu.

Obr. 11: Ternární diagram systému Cu-Fe-S při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Obr. 12: (a) Bornit krystalizující při okraji sulfidické inkluze; (b) Bornit a digenit na okraji rozpraskaného křemenného zrna; (c): Inkluze bornitu s krystalizujícím pyrhotinem; (d) Sulfidická inkluze s lemem obsahujícím ryzí měď.

Seznam tabulek:

- Tab. 1: Příklady analýz chemického složení strusek z metalurgie mědi z různých oblastí.
- Tab. 2: Příklady a relativní zastoupení fází vyskytujících se v afrických struskách z výroby mědi.
- Tab. 3: Obsahy vybraných prvků ve při vtoku a výtoku do průmyslové oblasti Copperbeltu.
- Tab. 4: GPS lokalizace a datum odběru vybraných vzorků ze zkoumané lokality Luanshya.
- Tab. 5: Kalibrace přístroje analytické čáry prvků pro měření sulfidů a metalických fází pomocí EPMA.
- Tab. 6: Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření silikátů a oxidů pomocí EPMA.
- Tab. 7: Množství odebraných vzorků a zastoupení jednotlivých frakcí k výluhovému testu.
- Tab. 8: Výsledky silikátové analýzy a analýzy stopových prvků vybraných vzorků strusek.
- Tab. 9: Vybrané mikrosondové analýzy olivínů přepočítané na strukturní vzorce a koncové členy.
- Tab. 10: Vybrané mikrosondové analýzy klinopyroxenů přepočítané na strukturní vzorce a koncové členy.
- Tab. 11: Vybrané mikrosondové analýzy skel strusek z lokality Luanshya.
- Tab. 12: Vybrané mikrosondové analýzy spinelů přepočítané na strukturní vzorce.
- Tab. 13: Vybrané mikrosondové analýzy sulfidů ze strusek z lokality Luanshya přepočítané na strukturní vzorce.
- Tab. 14: Koncentrace vybraných prvků ve výluhu v porovnání se skládkovacími normami pro EU.
- Tab. 15: Vybrané prvky a jejich saturační indexy spočítané pomocí programu PHREEQC-3.

1. Úvod

Člověk využívá měď a další barevné kovy od doby bronzové díky jejich unikátním vlastnostem. V roce 2016 dosáhla globální těžba mědi z primárních zdrojů celkem 20,2 milionů tun, což generuje velké množství důlních odpadů a strusek (Pietrzyk a Tora, 2018). Na jednu tunu získané mědi připadá přibližně 2,2 tun odpadní strusky (Raposeiras et al., 2016).

Nevhodně uložené metalurgické strusky mohou uvolňovat nebezpečné látky do okolí, zejména kovy (Cu, Pb a Zn) a metaloidy (As, Sb) a způsobovat environmentální problémy. Proto je potřeba pečlivě monitorovat environmentální úložiště odpadů a okolí, aby se předešlo znečištění prostředí, například pomocí výluhových testů (Potysz et al., 2015).

Tato diplomová práce se věnuje hutnickým struskám ze zambijské lokality Luanshya, která je součástí afrického Copperbeltu a kde těžba a metalurgické zpracování Cu rud probíhalo od 30. let 20. století (Sikamo et al., 2016). Cílem práce je detailně popsat základní chemické a mineralogické složení strusek s důrazem na vazbu potenciálně toxických prvků s ohledem na možný vliv odpadních strusek na životní prostředí. Odebrané vzorky byly zkoumány pomocí kombinace analytických metod, jako je například rentgenová difrakční analýza, elektronová mikroskopie (SEM), mikroanalýza (EPMA) a 24hodinový výluhový test. Výsledky mohou pomoci přesně určit složení a viskozitu struskové taveniny, krystalochemii jednotlivých fází a množství potenciálně uvolnitelných stopových prvků.

2. Pyrometalurgie mědi

Měď je jedním z nejstarších používaných kovů. V přírodě se vyskytuje v sulfidických nebo oxidických rudách s obsahem 0,2 - 2,5 % Cu. Přibližně 60% světové výroby mědi se získává z rudních surovin, zbývající část z odpadních surovin. Mezi nejvýznamnější sulfidické minerály patří chalkopyrit CuFeS_2 , chalcocit (Cu_2S), covellin (CuS) a bornit (Cu_3FeS_3). Měď patří mezi obecné těžké neželezné kovy se středním bodem tavení (1083 °C) (Hertwich et al., 1997). Vyznačuje se velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí a je odolná proti atmosférické korozi (Tumiati et al., 2005).

2.1 Základní procesy pyrometalurgické výroby mědi

Klasická pyrometalurgická výroba mědi zahrnuje přípravu sulfidického materiálu, částečné pražení měděného koncentráту, koncentrační tavení koncentrátů, konvertování kamínku a rafinaci mědi. Přestože v současnosti těžené sulfidické rudy obsahují pod 1 % Cu, dají se za použití flotace obohatit na koncentrát obsahující 30-40 % Cu (Jandová et al., 2018).

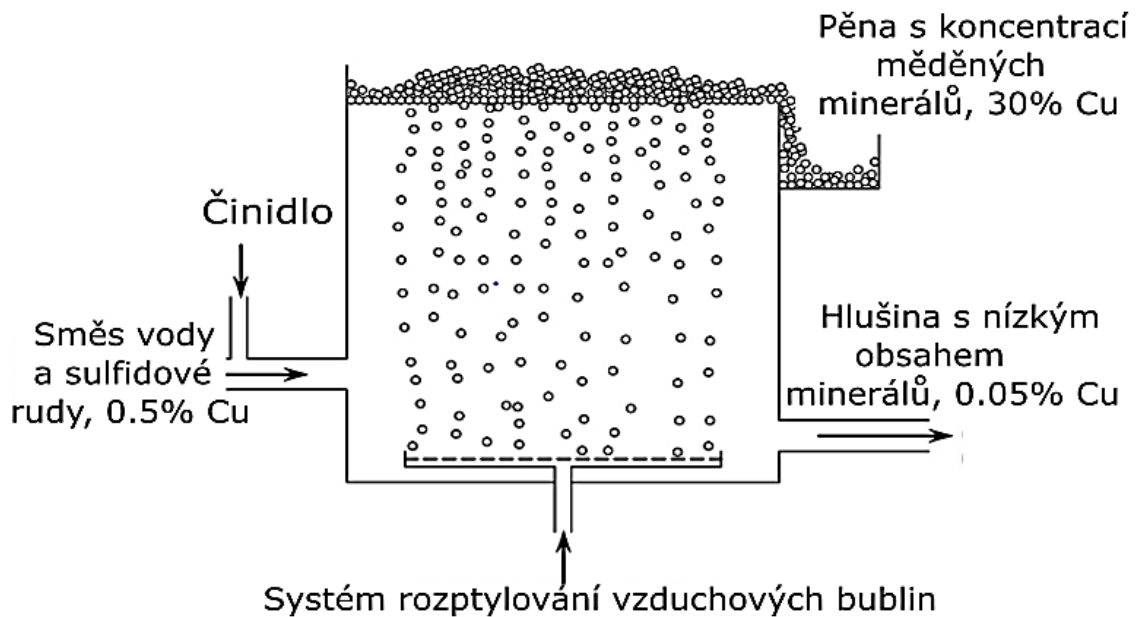
Hlavními složkami v tavicím procesu vsázky jsou sulfidy a oxidy železa a mědi. Vsázka může také obsahovat materiál, který obsahuje Al_2O_3 , CaO , MgO a zejména SiO_2 , které jsou buďto přítomny v původním koncentráту nebo přidány do procesu později kvůli úpravě fyzikálních vlastností vsázky a efektivnějšímu tavení (Gorai et al., 2003).

Cílem částečného pražení sulfidického koncentráту je úprava obsahu síry pro koncentrační tavení, aby se vytvořily podmínky pro vznik měděného kamínku a zvýšil se přechod železa do strusky. Výjimečně při nedostatku síry se naopak síra do koncentráту přidává, většinou ve formě pyritu (Jandová et al., 2018).

V současné době se vyrábějí koncentráty s obsahem Cu až do 40 %. Proto v moderních technologiích částečné pražení koncentráту odpadá a obsažená síra při koncentračním tavení nahrazuje palivo. Současně vznikají kouřové plyny bohaté oxidem siřičitým, který se zpracovává k výrobě kyseliny sírové (Jandová et al., 2018).

2.2 Flotace

Flotace je nejúčinnější metodou izolace měděných minerálů z rud chudších na měď. Proces flotace způsobí, že se Cu minerály selektivně přichytí ke vzduchovým bublinám, které stoupají z jemně namleté rudy ve vodě (obr. 1). Selektivita flotace se vytváří pomocí činidla, díky němuž se Cu minerály stávají hydrofobní. Plovoucí Cu minerální částice se přemění na koncentrát obsahující 30-40 % Cu (Schlesinger et al., 2011).



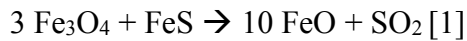
Obr. 1: Schéma flotační cely. Ruda se připojuje ke stoupajícím vzduchovým bublinám, které se hromadí v pěně. Pěna je následně zbavena vody a stává se koncentrátem (modifikováno dle Schlesingera et al., 2011).

2.3 Tavení koncentrátu

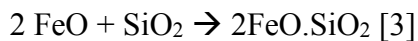
Cílem tavení koncentrátu je odstranění části sulfidické síry S^{2-} tak, aby poměr Cu:S zajišťoval vznik kvalitního měděného kamínku, ve kterém se zkoncentruje Cu a další ušlechtilé kovy jako Au a Ag. Dále dochází k oddělení hlušiny od kovonosné fáze. Vsázkou je sulfidický koncentrát a struskové přísady obsahující jako hlavní složky křemen, vápenec a vratnou strusku z konvektorů (Jandová et al., 2018).

Produktem tavení je měděný kamínek CuS-FeS obsahující určité množství Fe_3O_4 a minoritní obsahy sulfidů přítomných nečistot. Dále jsou přítomny kouřové plyny s oxidem siřičitým a úlety s obsahem Cu. Měděné kamínky obsahují v průměru 35-50 % Cu, 30-33 % Fe a 24-28 % S. Stupeň odsíření a obsahy mědi závisí na oxidačním potenciálu použitého tavicího zařízení (Schlesinger et al., 2011).

Nejdůležitějšími reakcemi, které probíhají při tavení sulfidických koncentrátů na kamínek jsou reakce mezi oxidy a sulfidy železa a mědi (Jandová et al., 2018):



A reakce mezi oxidem železnatým a oxidem křemičitým, při které přechází železo do strusky ve formě fayalitu (Jandová et al., 2018):



2.3.1 Tavení v nístějové plamenné peci

Jedná se o klasický postup, který je nahrazován modernějšími zařízeními, jako jsou například pece pro tavení ve vznosu nebo konvektorování. Při tavení dochází až ze 30 % k odsíření. Produktem je kamínek, který v závislosti na složení vstupního koncentrátu obsahuje 35-40 % Cu, 30-33 % Fe, 22-25 % S. Obsah SO₂ v kouřových plynech je 1-2 %, obsah Cu ve strusce je pod 1 %. Nevýhodou tohoto postupu je vysoká energetická náročnost (Jandová et al., 2018). Tento typ pecí byl instalován též na studované lokalitě Luanshya (Mukherjee et al., 1999).

2.3.2 Proces tavení v reaktoru Noranda

Reaktor Noranda využívá pro tavení bubnovou pec se žáruvzdornou vyzdívkou. Koncentrát se zaváží do lázně roztavené strusky v horním konci pece. Hořáky spalující zemní plyn nebo olej umístěné na obou koncích vytváří teplo nezbytné pro proces. Vzduch obohacený kyslíkem se vhání do roztavené lázně trubkami, což způsobuje, že se S a Fe oxidují. Vzhledem k jejich rozdílným hustotám se usazují ve dvou vrstvách. Kamínek se pravidelně odpichuje ze dna pece a struska odtéká nepřetržitě naproti zavážecímu konci. Tento proces se využívá k tavení Cu koncentrátů a může se použít k výrobě surové Cu, pokud se používají koncentráty s malým množstvím nečistot nebo vysokokvalitní kamínek (Cusano et al., 2017).

2.3.3 Proces tavení Mitsubishi

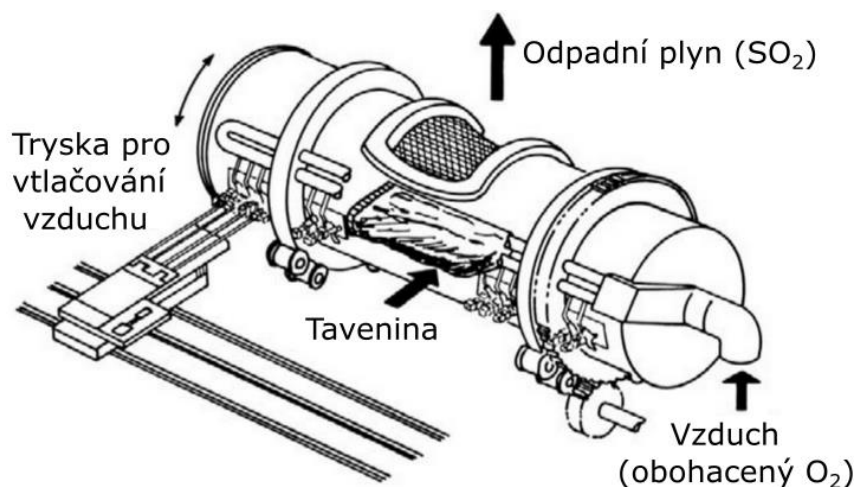
Proces Mitsubishi používá tři vzájemně propojené pece: pec s tavicí lázní, elektrickou pec na čištění strusky a konvertorovou pec. Mezi pecemi se využívá spádového průtoku. Všechny pece jsou utěsněné a vybavené odsávacím systémem. Odpadní plyny se čistí, aby se z nich odstranil prach a síra. Suché koncentráty, vzduch, kyslík a aditiva se zavážejí do vanové pece pomocí trysek a následně se taví za vzniku kamínku (obsah mědi 60 – 65% Cu) a strusky (Cusano et al., 2017).

2.3.4 Další tavicí zařízení

Kromě koncentračního tavení v nístějových pecích a pro tavení ze vnosu se v moderních závodech uplatňují pece umožňující kontinuální zpracování měděných sulfidických koncentrátů. V těchto agregátech současně probíhá koncentrační tavení a částečná nebo úplná oxidace měděného kamínku. Produktem je kamínek obsahující 70-80 % Cu, tzv. bílý kov nebo surová měď (Potysz et al., 2018). Další tavicí procesy, například proces El Teniente, Baiyin a Vanyukov jsou podobné procesu Noranda (Cusano et al., 2017).

2.4 Konvertorování kamínku

Konvertorováním označujeme oxidaci roztaveného kamínku během tavení kyslíkem. Během tavení dochází k odstraňování Fe a S za vzniku surové mědi (99 % Cu). Tato měď je následně poslána k elektrolytické rafinaci. Konvertorování se provádí většinou v Pierce-Smithových konvertorech (obr. 2) (Schlesinger et al., 2011).



Obr. 2: Schéma Pierce-Smithova konvertoru pro výrobu surové mědi, která se poté rafinuje (modifikováno dle Schlesingera et al., 2011).

Konvertorování měděného kamínku $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ který obsahuje kromě nečistot určité množství Fe_3O_4 , probíhá ve dvou stupních. Cílem prvního stupně je převedení veškerého železa z kamínku do křemičité strusky ve formě fayalitu (Jandová et al., 2018).

Na začátku konvertorování je teplota přibližně $1250\text{ }^\circ\text{C}$, na konci se zvýší až na $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Produktem je sulfid Cu_2S , tzv. bílý kamínek, který se po stáhnutí strusky ve stejném zařízení po přidání nové křemičité strusky podrobuje 2. stupni konvertorování, jehož cílem je odstranění veškeré síry. Produktem je konvertorová měď, tzv. blistr, který obsahuje plynné inkluze SO_2 a řadu nečistot jako Sb, As, Ni, Zn, Pb, Co, O_2 a cenné příměsi jako Ag, Au, Pt-kovy, Se a Te (Schlesinger et al., 2011).

Struska z prvního stupně se vrací zpět do koncentračního tavení. Struska z 2. stupně obsahující až 30 % Cu se obohacuje flotací a vrací se zpět do konvertoru. Úlety se vrací zpět do procesu koncentračního tavení. Konvertorová měď se pyrometalurgicky rafinuje a odlité anody se podrobují elektrolytické rafinaci (Schlesinger et al., 2011).

2.5 Rafinace mědi

Rafinace Cu probíhá ve dvou stupních. Většina nečistot se odstraňuje pyrometalurgicky v prvním stupni a pokud Cu není určena pro tváření, tak se z takto rafinované, tzv. hutní Cu odlévají anody a následuje elektrolytická rafinace (Jandová et al., 2018). Anodová měď se rafinuje elektrolyticky za průchodu stejnosměrného proudu. Pro snadný průběh elektrolytické rafinace a nízkým energetickým nákladům se tímto postupem zpracovává většina pyrometalurgicky rafinované Cu na světě. Při rafinaci se z anod spolu s Cu rozpouští méně ušlechtilé kovy jako Ni, Zn a Fe. V elektrolytu se koncentruje Ni, ale současně vzrůstá i koncentrace Cu v důsledku chemického rozpouštění Cu_2O . V anodovém kalu se na dně elektrolytu hromadí Ag, Au a platinové kovy. Ze znečištěného elektrolytu se Cu vylučuje na katodě v elektrolyzáru s nerozpustnými anodami. Elektrolytickou rafinací se získávají Cu katody obsahující 99,45-99,99 % Cu. Největší problém při elektrolýze způsobuje As a Bi, které přecházejí do elektrolytu a při nižších koncentracích mědi v elektrolytu se mohou vylučovat na katodě nebo dispergovat v elektrolytu a znečišťovat povrch měděných katod (Jandová et al., 2018).

3. Složení a environmentální stabilita strusek z výroby Cu

3.1 *Chemismus měděných metalurgických strusek*

Struska vzniká jako odpadní produkt z pyrometalurgického zpracování různých rud při výrobě kovů. Přírodní strusky jsou pak doprovodným produktem vulkanické aktivity. Chemismus a mineralogie strusek závisí na fyzikálně chemických podmínkách, za kterých struska při metalurgických procesech vznikla. Jedná se zejména o dosaženou teplotu tavení, dobu setrvání v peci, množství přiváděného vzduchu, podmínky chladnutí, a nakonec proces zvětrávání, který je ovlivněn podnebím a také dobou uložení (Bachman, 1982). Chemickému složení strusek byla již v minulosti věnována značná pozornost, a to z archeologických i environmentálních důvodů, kdy strusky mohou znamenat potenciální riziko pro životní prostředí v místě jejich uložení (Piatak et al., 2004).

Hustota taveniny závisí na složení zdrojové rudy a teplotě tavení. Přidávané oxidy mohou ovlivnit viskozitu roztavené strusky. Ke zvýšení viskozity se používá SiO_2 nebo Al_2O_3 . Naopak k jejímu snížení slouží sloučeniny s obsahem Ca (Bachmann, 1982). Koncentrace CaO v tavenině také ovlivňuje rychlost krystalizace, při vyšším obsahu vápníku bývá krystalizace pomalejší (Donaldson, 1976).

Strusky nejsou tvořeny pouze fázemi, které krystalizují z roztavené zdrojové rudy. Zejména při historických tavbách se díky menším dosaženým teplotám neroztavila všechna ruda dokonale, a proto můžeme najít ve strusce zbytky neroztavených zrn z materiálu vsázky. Chemismus je dále ovlivněn přidávanými tavidly a struskotvornými přísadami (Bachman, 1982).

Prvek s nejvyšším zastoupením ve struskách bývá křemík vyjádřený v silikátové analýze jako SiO_2 , dále bývá přítomen Al, Fe, Mn, Ti, alkalické kovy (Na, K) a kovy alkalických zemin (Ca, Mg) (tabulka 1). Mezi významné stopové prvky v měděných struskách patří Cu, Co, Pb, Zn a As (Vítková et al., 2010). Vybrané ukázky složení historických a moderních strusek z různých oblastí jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1: Příklady analýz chemického složení historických a moderních strusek z metalurgie mědi z různých oblastí.

Autor	Kierczak a Pietranik (2011)	Tumiati et al. (2005)	Potysz et al. (2016)	Potysz et al. (2018)	Vítková et al. (2011)	Vítková et al. (2010)
Lokace	Polsko	Itálie	Polsko	Polsko	Zambie	Zambie
Struska	14.-16. stol.	8.-9. stol.	historická	historická	moderní	moderní
Vzorek (hm. %)	JK0111	13.I	HS	CS (HL1)	A3	Z10B
SiO ₂	54,81	27,29	37,6	46,5	38,4	41,74
TiO ₂	0,4	0,11	0,45	0,8	0,46	0,5
Al ₂ O ₃	6,85	7,36	7,46	17,6	6,31	5,58
Fe ₂ O ₃		0,32	50,7	4,76	9,16	5,09
FeO	28,3	42,61			23	25,34
MnO	0,2	0,19	0,17	0,21	0,07	0,07
MgO	2,27	17,34	2,5	2,73	2,7	3,21
CaO	1,15	0,82	1,1	18,1	11,2	7,76
Na ₂ O	0,28	0,09	0,27	0,19	0,12	0,09
K ₂ O	1,78	0,01	1,58	5,97	2,22	2,17
P ₂ O ₅	0,16				0,34	
Stopové prvky (mg /kg)						
Cu	13400	1,94	5657	4060	12783	8548
Pb	269		111	59		8
Zn	2281		3962	164	210	256
As	131		42,6		82	628

3.2 Mineralogie měděných metalurgických strusek

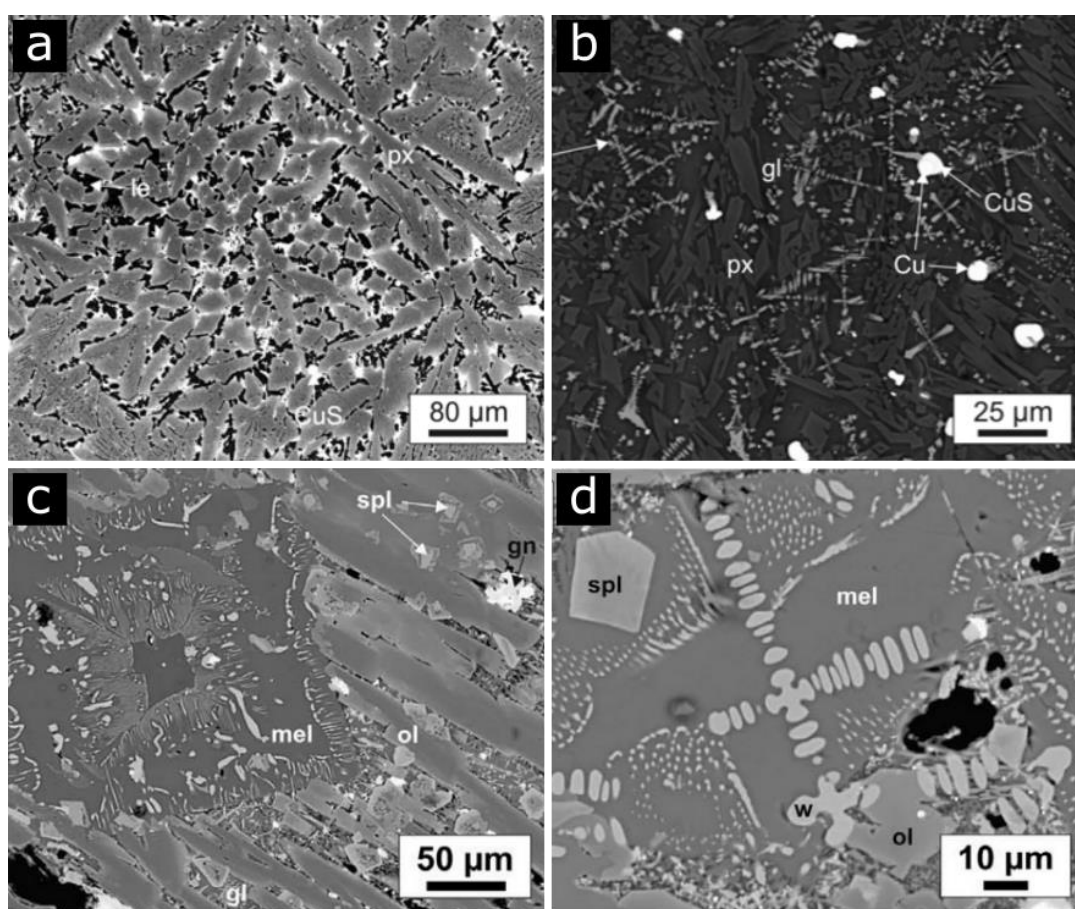
Strusky bývají z mineralogického hlediska tvořeny především silikátovým sklem, které vyplňuje prostor mezi jednotlivými zrny ostatních fází (Ettler et al., 2000).

Strusky ovšem netvoří pouze fáze krystalizující z původní roztavené rudy. Ve strusce můžeme najít zbytky neroztavené hlušiny nebo přísad přidávaných pro efektivnější tavicí proces. Strusky, které se ochlazují déle, vykazují vyšší zastoupení krystalických fází, mají méně skla a také jsou odolnější vůči zvětrávání (Kierczak a Pietranik, 2011).

Mezi hlavní fáze vyskytující v měděných struskách patří skupiny křemičitanů, oxidů, sulfidů a sklo. Typickým zástupcem křemičitanových fází je fayalit (Fe₂SiO₄) a hedenbergit (CaFeSi₂O₆). Mezi nejčastěji zastoupené sulfidy patří bornit (Cu₅FeS₄), chalkozín (Cu₂S), chalkopyrit (CuFeS₂) a covelin (CuS). Dále ve struskách nacházíme oxidy spinelového typu a amorfní fáze v podobě skla (Vítková et al., 2010). Ukázky zastoupení jednotlivých fází ve struskách z afrických lokalit je uvedeno v tab. 2 a na obr. 3.

Tab. 2: Příklady a relativní zastoupení fází vyskytujících se v afrických moderních struskách z výroby mědi.

Autor	Ettler et al. (2009)	Vítková et al. (2010)
Lokace	Tsumeb, Namibie	Copperbelt, Zambie
Fayalit (Fe_2SiO_4)	**	**
Hedenbergit [$(\text{Ca},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$]		***
Monticellit (CaMgSiO_4)	***	**
Spinelové fáze [$(\text{Zn},\text{Fe},\text{Cu})(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$]	*	*
Magnetit (Fe_3O_4)		***
Leucit (KAlSi_2O_6)		**
Melilit [$\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7$]	***	
Silikátové sklo	**	**



Obr. 3: Ukázky krystalických fází z měděných strusek z oblasti zambijského Copperbeltu a Namibie zaznamenané pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). (a) Krystaly leucitu s klinopyroxenem a drobnými sulfidickými inkluzemi (Vítková et al., 2010); (b) Oválné inkluze Cu a CuS a dendritické krystaly spinelů ve sklovité matrix (Vítková et al., 2010); (c) Melilit v olivínové matrix s krystaly spinelu a malými sulfidickými inkluzemi (Ettler et al., 2009); (d) Dendritické krystaly wüstitu v melilitové matrix v asociaci s krystaly olivínu a spinelu (Ettler et al., 2009). Použité symboly: sklo (gl), leucit (le), melilit (mel), olivín (ol), spinelové fáze (spl), wüstit (w)

3.3 Vliv strusek na životní prostředí

Hutní odpad bývá většinou uložen v blízkosti těžebních a hutnických areálů. Výzkumy těchto odpadů se obecně zaměřují na potenciální environmentální problémy související se zvětráváním odpadních strusek na haldách nebo jejich dalším využitím jako stavebního materiálu či opětovným přepracováním pro sekundární separaci kovů (Piatak et al., 2015). Možnosti využití měděné strusky opětovným přepracováním snižuje náklady na její likvidaci, což také vede k menšímu zatížení životního prostředí (Gorai et al., 2003).

Hlavním zdrojem kontaminace půdy v okolí hutí je prachový spad z povrchové přepravy rud, odpadních hornin a zásob rudného koncentráту od drtičů, ze skrývky či ze skládek odpadů včetně strusek. Prachové částice mohou migrovat na velké vzdálenosti dle povětrnostních podmínek nebo se zachytávat v půdě a na povrchu vegetace (Kříbek et al., 2010).

V případě nevhodné izolace úložiště může docházet k uvolňování toxických látek do životního prostředí, zejména se to týká kovů (Cu, Pb, Zn, Co) a metaloidů (As, Sb), v důsledku větrné eroze na nechráněných haldách poté dochází k migraci znečišťujících látek i na velké vzdálenosti. Oxidace sulfidických minerálů v těžebních odpadech může v důlní drenáži způsobit velmi nízké pH a vysokou koncentraci síranů, železa a dalších kovů (Potysz et al., 2016).

Mobilitu kovů ze strusek můžeme zkoumat pomocí biologických či chemických (organických, anorganických) výluhových testů (Kaksonen et al., 2017; Mikoda et al., 2019). Aby se předešlo podobným znečištěním, je třeba pečlivě monitorovat environmentální úložiště odpadů a okolí (Potysz et al., 2015).

3.4 Sekundární využití strusek

Vzhledem k tomu, že kovy v některých struskách bývají přítomny v relativně nízkých koncentracích, jejich zpětné získávání nemusí být ekonomicky výhodné (Gorai et al., 2005). Opětovné využití odpadů a vedlejších produktů z průmyslové činnosti se staly velmi důležitým odvětvím při snižování nákladů na využití surovin především ve stavebním průmyslu (Raposeiras et al., 2016). Zájem o strusky z výroby kovů (zejména však z výroby Fe) neustále roste, jelikož se produkuje v řádu stovek milionů tun ročně po celém světě (Piatak et al., 2015).

Strusky z výroby Cu se dají použít při výrobě různých výrobků s přidanou hodnotou jako brusné a řezné nástroje, dlaždice, cement, sklo, výplňové materiály, šterky nebo kamenivo. Tyto

materiály mají odpovídající mechanické vlastnosti a jsou levnější než podobné konvenční materiály (Gorai et al., 2003). Struskové materiály mohou být například použity jako brusivo pro obrábění neželezných kovů, dřeva nebo plastů. Přidáním granulované měděné strusky do keramického pojiva bylo zjištěno zlepšení mechanických vlastností keramických brusných nástrojů. (Gorai et al., 2003). Přetavení měděné strusky při teplotách 800–1000 °C může významně zlepšit mechanické vlastnosti strusky jako brusiva. Produkt dosahuje parametrů, srovnatelných s korundem. Tato brusiva jsou velmi konzistentní ve svém složení a fyzikálních vlastnostech a jsou uváděny jako ekologicky bezpečné (Gorai et al., 2003). Díky odolnosti vůči opotřebení, hustotě a hydrofilním vlastnostem se měděné strusky používají jako náhrada za portlandský cement. Při použití měděné strusky jako kameniva v asfaltové směsi se dbá na to, aby každá z částic strusky byla obklopena asfaltovým pojivem, aby nedocházelo k vyluhování rizikových prvků do okolí. Přidáním měděné strusky do asfaltu se zvyšuje odolnost proti opotřebení, ale směs může být náchylná k únavovému praskání. Snížit riziko únavového popraskání pomáhají měkčí penetrační pojiva nebo omlazovací přísady pro asfaltová pojiva (Raposeiras et al., 2016).

Přidání měděných strusek do asfaltových směsí zvyšuje pevnost směsi v tahu. Celkově se zvyšuje pevnost směsi, která využívá soudržných vlastností strusky při nižších teplotách, zatímco při vyšších teplotách, kdy dochází k viskóznímu chování asfaltu se tyto vlastnosti stabilizují (Raposeiras et al., 2016).

4. Historie těžebního průmyslu v Zambii

Těžba kovů v oblasti zambijského Copperbeltu („měděného pásu“) má více než stoletou historii. Původně byla měď používána hlavně pro výrobu ručního náradí či zbraní. Měď v podobě ingotů sloužila jako cenina (Sikamo et al., 2016).

První komerční důl v Zambii byl založen právě ve studované oblasti Luanshya v roce 1928. V důsledku přírůstku populace spojeným s rozvojem hutnického průmyslu začala vznikat nová větší města a rozvinutá infrastruktura. V roce 1964 pocházelo více než 12% světové produkce Cu právě ze Zambie. Vysoká poptávka a příznivé ceny Cu způsobovaly ekonomický růst až se Zambie stala zemí s jedním z nejvyšších hrubých domácích produktů v Africe. (Sikamo et al., 2016).

Vláda začala využívat příjmy z těžařského sektoru k prosazování národní rozvojové agendy. Byly zahájeny masivní projekty jako stavba vodních elektráren a železničních tratí, bytových projektů, škol a nemocnic a rozvoj silniční dopravy. Financování národních projektů bylo pro důlní společnosti nákladné, doly utrpěly na kvalitě, do vlastních technologií bylo investováno jen málo prostředků. Staré a opotřebované stroje nebyly nahrazovány, narůstala obtížnost těžby a zpracování vytěženého materiálu. Produkce postupně klesala, zatímco výrobní náklady stoupaly (Sikamo et al., 2016).

V roce 1997 proběhla díky prezidentskému dekretu privatizace zambijských měděných dolů, což vedlo k masivním ztrátám pracovních míst dělníků zaměstnaných přímo v dolech a způsobilo počátek hospodářské krize v oblasti Copperbeltu. Velká část těžebních měst byla do té doby pod kontrolou těžebních společností, které zajišťovaly sociální infrastrukturu, ubytování a služby. Novým zaměstnancům byly přidělovány bytové jednotky ve vlastnictví Zambia Consolidated Copper Mines (ZCCM) další důlní zaměstnanci žili v sousedstvích známých jako „ku mani“, které byly rozděleny na nízkou, střední a vysokou třídu podle postavení zaměstnanců v hierarchii společnosti (Mususa, 2010). V současné době je celá řada dolů a hutí v zambijském Copperbeltu většinou vlastněna zahraničními společnostmi s převahou čínských investorů.

Kontrast mezi „zlatou érou“ znárodnování dolů a bezprostředními následky opětovné privatizace byly velmi výrazné. Horníci a jejich rodiny prošli intenzivním obdobím finančních i sociálně psychologických změn. Krize se ale neomezovala pouze na obyvatele těžební oblasti. Většina podniků, která byla závislá na příjmech horníků, se musela uzavřít. V roce 1997 měly všechny domácnosti v oblasti alespoň jednoho člena zaměstnaného v dolech, zatímco v roce 2008 to byla už jen polovina domácností (Mususa, 2010).

4.1 Geologie a historie těžby a zpracování rud na lokalita Luanshya

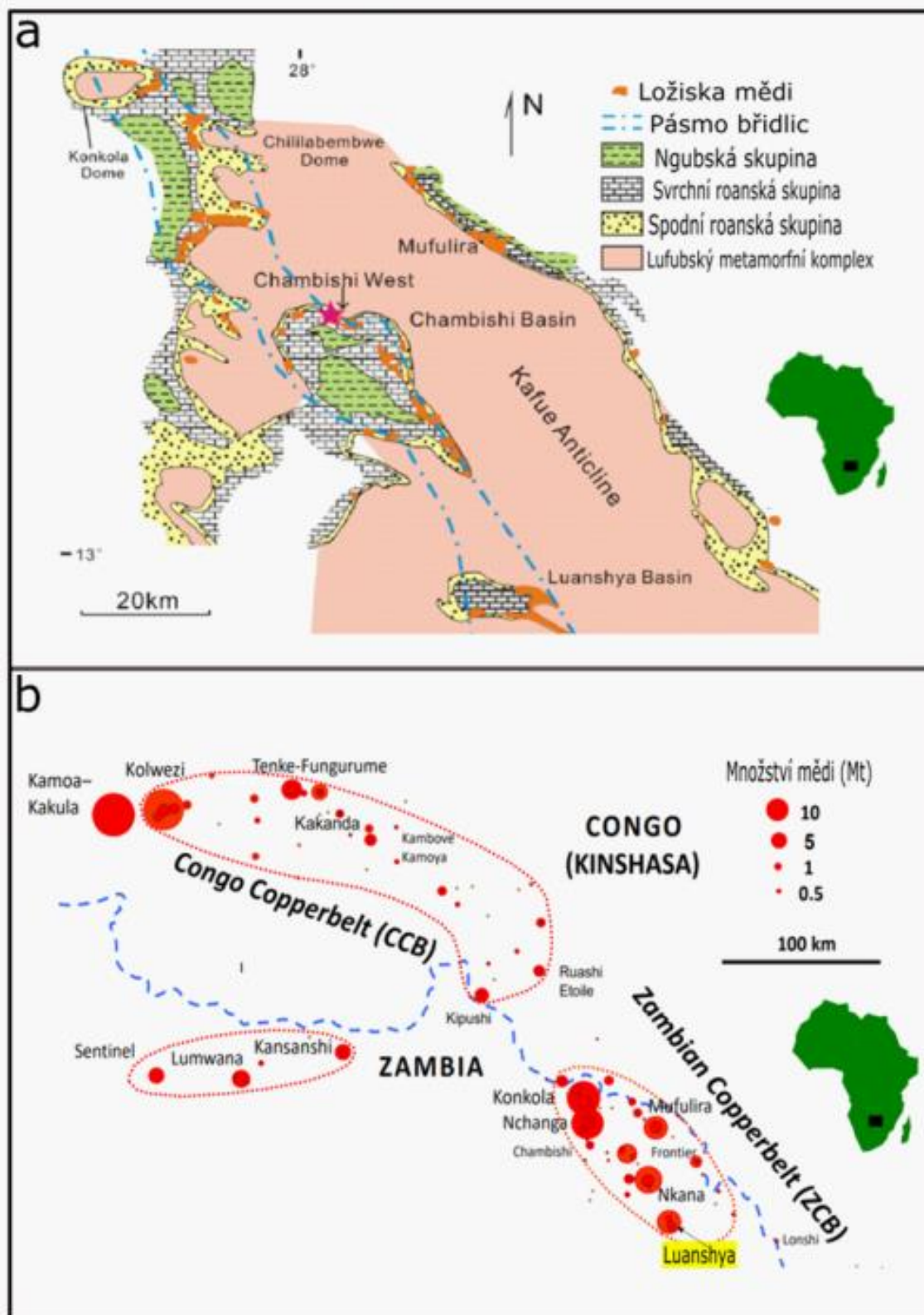
Lokalita Luanshya je situována v severní Zambii v takzvaném zambijském Copperbeltu, na východním okraji náhorní plošiny Katanga (obr. 4). Plošinu Katanga utváří systém hornin zformovaný během neoproterozoika (stáří 877-573 mil. let) (Rainaud et al, 2005). Horniny Katangské skupiny se akumulovaly v intrakratonické riftové zóně, která byla uzavřena během lufiliánského vrásnění na konci prekambria. Zambijský Copperbelt představuje jihovýchodní část lufiliánského oblouku panafrického orogenního pásma (obr. 4). Zdejší horniny jsou tvořeny hlavně břidlicí, vápenci a dolomitem (Kamona a Nyambe, 2002). Mocnost mineralizovaných

profilů se pohybuje od 4 m až do 35 m (Kamona a Nyambe, 2002). Rudní formace v dolomitických horninách má mocnost 15 až 50 metrů. Minerální sekvence začíná chalkozímem (Cu_2S) a bornitem (Cu_5FeS_4), hlouběji v ložisku se vyskytuje chalkopyrit (CuFeS_2) a pyrit (FeS_2). Po uložení sedimentární sekvence proběhlo několik epizod metamorfózy, které způsobily obloukovitý tvar Copperbeltu (Rainaud et al, 2005).

Průměrná kovnatost rudy je 3 % pro Cu a 0,18 % pro Co, dále jsou přítomna malá množství Au, Ag a Pt. Od počátku těžby v zambijském Copperbeltu bylo získáno odhadem 30 milionů tun kovové mědi (Vítková et al., 2010; Sikamo et al., 2016).

Huť byla uvedena do provozu v roce 1932 za účelem zpracování koncentrátů ze sousedního ložiska Roan Antelope a byla první hutí v oblasti (wikipedia.org/wiki/Roan_Antelope_copper_mine). Od uvedení do provozu se používaly nístějové pece (reverbatory) a Pierce-Smithovy konvertory (obr. 2). V šedesátých letech došlo k rozšíření na tři nístějové pece a čtyři Pierce-Smithovy konvertory (Mukherjee et al., 1999). I přes plánovanou modernizace technologie (Mukherjee et al., 1999; Moskalyk a Alfatanzi, 2003) byla huť uzavřena v roce 1999 (Ruffini, 2008).

Doly v Luanshya byly první v zambijském Copperbeltu, které byly privatizovány. Byly prodány indické společnosti a přejmenovány na Roan Antelope Mining Company (RAMCOZ), v roce 2002 doly byly koupeny švýcarsko-izraelskou společností J & W/ Enya a přejmenované měděné doly Luanshya (Luanshya Copper Mine-LCM) (Mususa, 2010). Po bankrotu vlastníka v roce 2008 koupila v roce 2009 80 % akcií LCM čínská společnost China Nonferrous Metal Mining Corporation (CNMC) (CNMC, 2020). V roce 2018 dosáhla celková produkce mědi v Luanshya 47 256 tun (CNMC, 2019).



Obr. 4: (a) Geologická mapa Copperbeltu mezi Kongem a Zambíí; (b) Poloha těžebních ložisek s obsahem mědi v Copperbeltu mezi Kongem a Zambíí (modifikováno dle: Bull et al., 2011; Selley et al., 2005).

4.2 Environmentální výzkum lokality Luanshya

Environmentální mapování na lokalitě Luanshya provedla Česká geologická služba v letech 2008–2010. Bylo zjištěno, že k nejdůležitějším environmentálním problémům v oblasti města Luanshya patří silná kontaminace půd a vegetace v oblasti bývalého hutního závodu. Obsahy Cu v půdách v okolí bývalé hutě jsou vyšší než 2200 mg/kg, obsahy kobaltu přesahují 60 mg/kg, zvýšené jsou i obsahy Pb a As. Silnou kontaminací jsou postiženy zejména obytné čtvrti města Luanshya a území satelitního města Roan. Tvar kontaminovaného území odpovídá převládajícím povětrnostním podmínkám (Kříbek, 2010).

Závažným problémem v oblasti Luanshya je také kontaminace vodotečí v důsledku úniků kalů ze starých úložišť flotačních odpadů. Na mnoha místech došlo k porušení stability hrází nebo k průvalům a odtoku uložených materiálů do řek. To se projevuje vysokými obsahy kovů v řečištních sedimentech. Silně zvýšené jsou obsahy Cu a Co, slabě zvýšené jsou i obsahy As (tab. 3) (Kříbek, 2010). Nové výsledky získané vzorkováním v roce 2017 ukazují, že mokřady, do kterých je drénována voda z odkališť v lokalitě Luanshya mohou způsobovat snížení koncentrací potenciálně toxických kovů prostřednictvím procesů, adsorpce, srážení a filtrace koloidů (Sracek et al., 2018).

Tabulka 3: Obsahy vybraných prvků ve vodách řeky Kafue při vtoku do průmyslové oblasti Copperbeltu a při výtoku z této oblasti. Obsahy prvků v ppb (Kříbek, 2010).

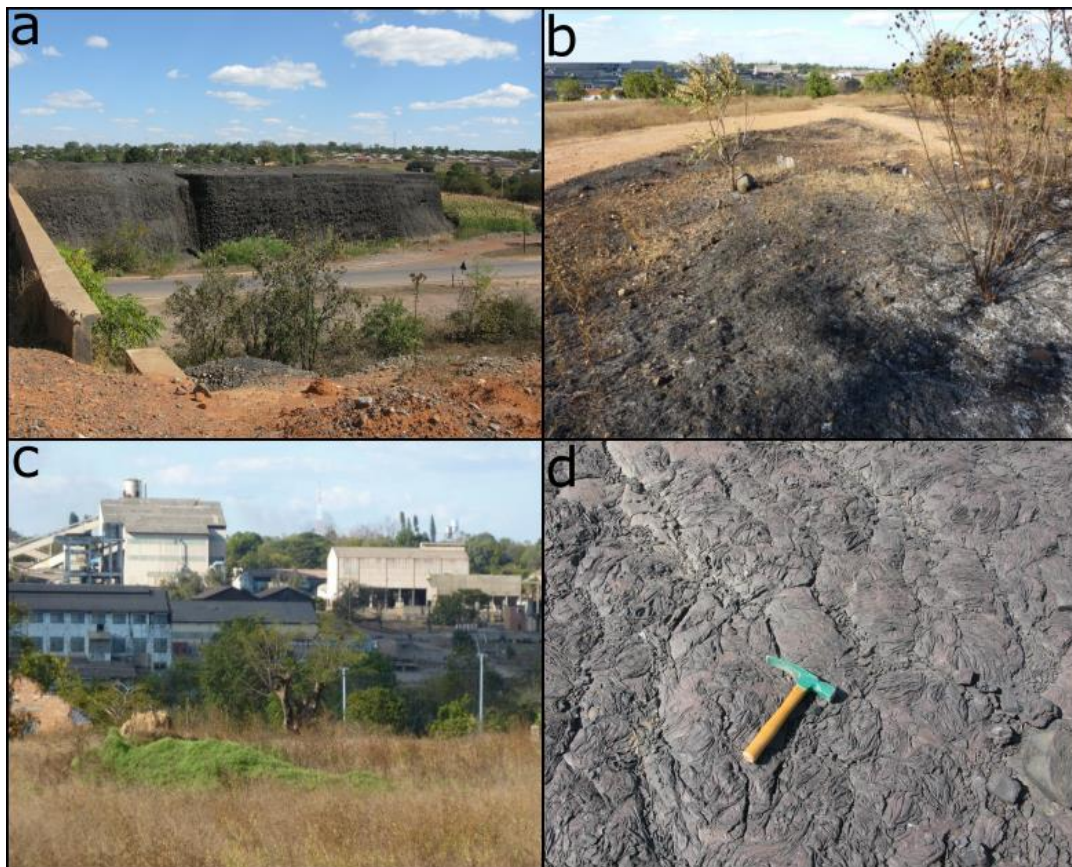
Prvek	As	Ba	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	S	Se	U	Zn
Vtok	<0,1	17,07	0,35	7,50	270	132,77	0,5	1,7	4	<0,1	1,25	10,0
Výtok	<0,1	38,37	18,27	69,0	158	194,85	1,0	1,8	16	<0,1	1,56	15,2

Na základě dat z oblasti Luanshya jsou v této lokalitě překračovány normy Světové zdravotnické organizace (WHO) v případě listů kasavy a sladkých brambor, které jsou využívány k přípravě pokrmů, a to pro Cu, v případě listů kasavy i pro Zn. Obsahy Cu v listech kasavy se v kontaminované oblasti pohybují mezi 21–35 mg/kg, pro nekontaminované vzorky se pohybují mezi 7,2 až 8,7 mg/kg. Listy sladkých brambor v kontaminované oblasti obsahují až 43 mg/kg Cu, v kontrastu se vzorky z nekontaminovaných oblastí (8–21 mg/kg). Hlavním rizikem pro zdraví obyvatelstva je tedy vdechování prášných částic s obsahem kovů a příprava pokrmů z nedokonale umytých částí kontaminované zeleniny (Kříbek, 2010).

5. Materiál a metodika

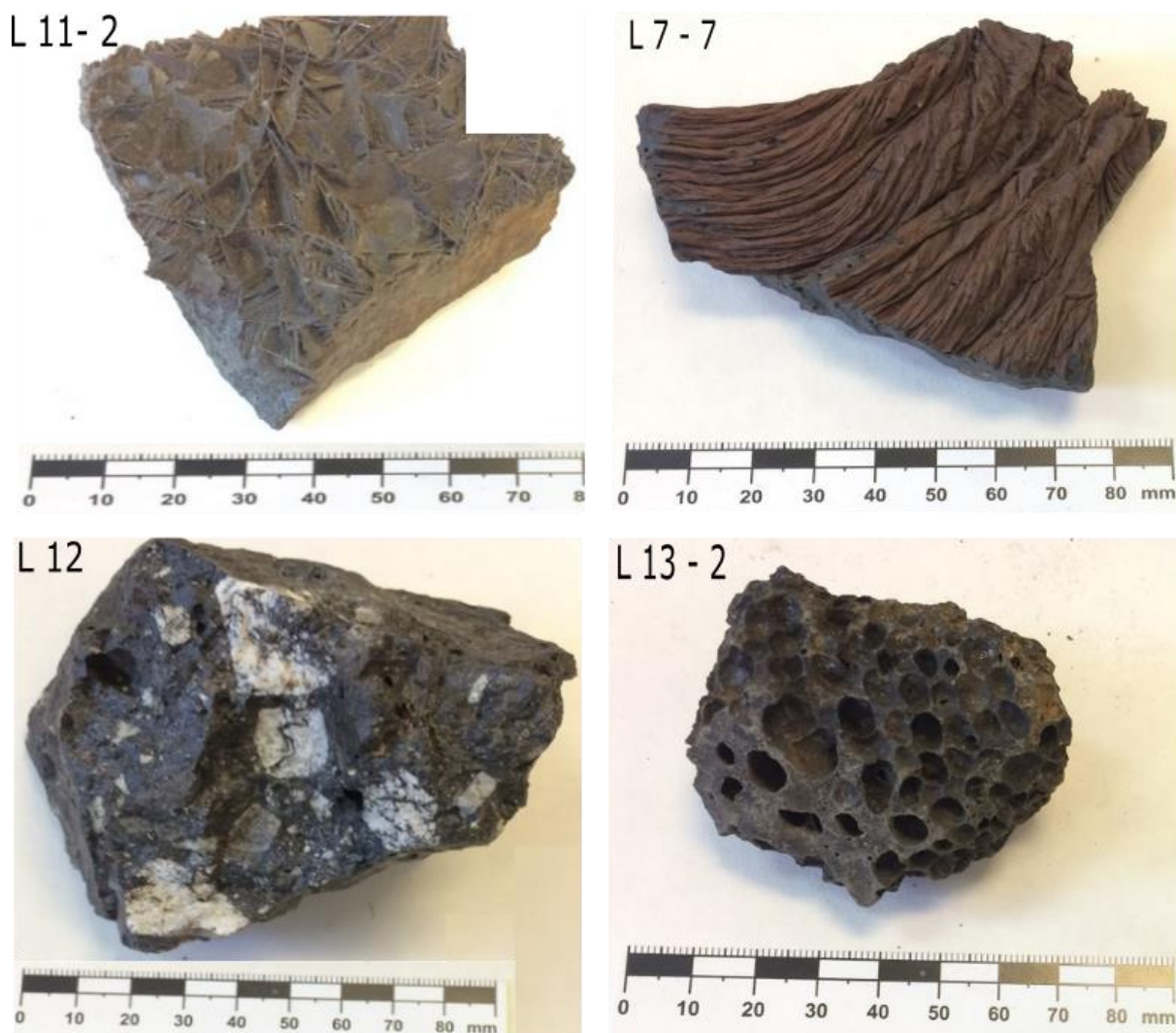
5.1 Odběr a zpracování vzorků strusek

K výzkumu bylo odebráno celkem 21 vzorků strusek z hald v okolí bývalého hutnického závodu na lokalitě Luanshya. Většina strusek byla vzorkována jako fragmenty o velikosti 3-10 cm (tab. 4, obr. 5, 6), které vykazovala texturu se znaky tečení taveniny. Porozita pozorovaná u některých vzorků je důsledkem úniku a hromadění plynů během chladnutí struskové taveniny. Ve některých vzorcích můžeme také pozorovat zbytky neroztavené hlušiny (obr. 6).



Obr. 5: Fotografie odběrových míst a huti na lokalitě Luanshya: (a) Halda z litého struskového materiálu; (b) Celkový pohled na bývalý hutní závod; (c) Zbytky provozu a bývalého hutě pro zpracování měděné rudy; (d) Provazcovitá textura strusky rychle chladnoucí přímo na haldě (Foto: V. Ettler a M. Mihaljevič, 2017).

Ze vzorků strusek byly zčásti zhotoveny leštěné výbrusy v Laboratořích geologických ústavů PřF UK. Další část pak byla nadrcena a poté rozemleta v achátových miskách pomocí planetárního kulového mlýnu značky Fritsch Pulverisette (Německo). Z každého vzorku byla oddělena část pro rentgenovou difrakční analýzu, zbytek rozemletého vzorku byl využit pro stanovení celkového chemického složení pomocí silikátové analýzy.



Obr 6: Makrofotografie vybraných odebraných vzorků: (L11-2) Rychle vykrystalizovaná sklovitá struska; (L7-7) Rychle vykrystalizovaná sklovitá struska s provazcovitou texturou; (L12) Masivní struska s kusy neroztavené hlušiny; (L13-2) Porézní struska s bublinami vzniká díky únikům plynů během chladnutí.

Tab. 4: GPS lokalizace a datum odběru vybraných vzorků ze zkoumané lokality Luanshya.

Vzorek	Počet subvzorků	Popis vzorku	Datum odběru	Souřadnice		Nadmořská výška (m.n.m.)
L1		Ruda	30. 6. 2017	-13.0499220	28.3384762	1168
L7	9	Struska mladší	30. 6. 2017	-13.1263208	28.3878613	1216
L8	1	Struska starší	30. 6. 2017	-13.1259613	28.3877907	1217
L9	1	Struska starší	30. 6. 2017	-13.1285000	28.3879166	1214

5.2 Celková chemická analýza

Celkový chemismus strusek byl stanoven pomocí silikátové analýzy a analýzy stopových prvků v Laboratořích geologických ústavů PřF UK. Analýza roztoků byla provedena pomocí optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 5110, USA) a hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, ThermoScientific X series II, Německo). Celkový uhlík (C_{tot}), anorganický uhlík (C_{inorg}) a celková síra (S_{tot}) byly stanoveny pomocí kombinace přístrojů ELTRA CS 530 a CS 500 TIC (ELTRA, Německo).

5.3 Mineralogická analýza

Základní identifikace možných vyskytujících se typů fází jednotlivých minerálů byl proveden pomocí optické mikroskopie na mikroskopu LEICA MPS60 DM LP (Německo) v optické laboratoři na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK. Výbrusy byly naskenovány pomocí skeneru Nikon scan 4.0, Super coolscan 5000. Fotografie v optickém mikroskopu byly pořízeny fotoaparátem značky Jenoptik a následně upravovány v programu NIS Elements AR 4.20. Silikátové fáze ve výbrusech byly zkoumány v procházejícím světle, zatímco kovy, sulfidy a jiné opakní fáze v odraženém světle. K pozorování byly použity objektivy zvětšující 2,5x, 5x a 10x.

Fázové složení strusek bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) přístrojem PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator. Podmínky měření byly následující: $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, 5-80° 2 theta, krok 0,02°, načítací čas 150 s. Kompletní vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno v programu X'Pert High Score 1.0d od firmy PANalytical (Nizozemí) s referenční databází PDF-2 (ICDD, 2002).

Skenovací elektronová mikroskopie a kvantitativní mikroanalýza byly provedeny v laboratořích elektronové mikroanalýzy Ústavu petrologie a strukturní geologie PřF UK. Byla použita elektronová mikrosonda JEOL JXA-8530F (JEOL, 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 a metalické fáze byly měřeny při 20 kV a 4 nA.

Tab. 5: Kalibrace přístroje analytické čáry prvků pro měření sulfidů a metalických fází pomocí EPMA.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	Detekční limit (hm. %)
S	K α	PETJ	Markazit	FeS ₂	0,005
Pb	M α	PETJ	Galenit	PbS	0,022
Bi	M α	PETJ	Bismut	Bi	0,071
Fe	K α	LIFL	Železo	Fe	0,006
Cu	K α	LIFL	Měď	Cu	0,008
Co	K α	LIFL	Kobalt	Co	0,007

Tab. 6: Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření silikátů a oxidů pomocí EPMA.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	Detekční limit (hm. %)
Al	K α	TAP	Oxid hliníku	Al ₂ O ₃	0,012
Fe	K α	LIF	Magnetit	Fe ₃ O ₄	0,020
Mn	K α	LIF	Rhodonit	MnSiO ₃	0,021
Cu	K α	LIF	Kuprit	Cu ₂ O	0,019
Co	K α	LIF	Skutterudit	CoAs ₃	0,019
Ti	K α	PETJ	Rutil	TiO ₂	0,023
Cr	K α	PETJ	Oxid chromu	Cr ₂ O ₃	0,027
Ca	K α	PETL	Diopsid	CaMgSi ₂ O ₆	0,008
K	K α	PETL	Sanidin	KAlSi ₃ O ₈	0,006
S	K α	PETL	Anhydrit	CaSO ₄	0,154
Na	K α	TAP	Albit	NaAlSi ₃ O ₈	0,010
Mg	K α	TAP	Oxid hořčíku	MgO	0,009
Si	K α	TAP	Křemen	SiO ₂	0,022

5.4 Výluhové testy

K výluhovému testu s označením ČSN EN 12457-2 byly vybrané vzorky nadrceny na <5 mm (tab.7), z níž byly vždy naváženy 4 g, které byly přidány do 40 ml roztoku destilované vody v 50 ml centrifugační violce typu Falcon. Suspenze byly třepány na třepáče Heidolph ProMax 2020 po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Poté byl výluh přefiltrován pomocí membránových filtrů Millipore Millex LCR o velikosti pórů 0,45 μ m. Hodnoty pH a Eh ve výluzích byly měřeny přístrojem WTW Multi 3620 IDS, pomocí pH elektrody SenTix[®] 940 a redox elektrody SenTix[®] ORP-T900. Konduktivita byla měřena přístrojem Mettler Toledo Seven 260TM. Alikvotní část vzorku byla použita k měření koncentrace hlavních aniontů pomocí kapalinového chromatografu (HPLC; Dionex ICS-2000). Alkalita byla stanovena titračně na automatickém titrátoru Schott Titroline Easy. Část vzorku byla okyselena (2 % HNO₃) a měřena pomocí ICP-OES a ICP-MS.

Geochemické modelování bylo provedeno pomocí programu PHREEQC-3 (Parkhurst a Appelo, 2013). Jako vstupní data byly použity naměřené koncentrace jednotlivých prvků z výluhu.

Tab. 7: Množství odebraných vzorků a zastoupení jednotlivých frakcí k výluhovému testu.

Vzorek	Celkem (g)	>5 mm	5-2 mm	2-1 mm	<1 mm	> 5 mm (g)	> 5 mm (%)
L7-8	32,6	1,1	21,4	6,3	3,8	31,5	96,625767
L8	25,2	0	19,7	3,4	2,1	25,2	100
L10-1	28,7	0	19,1	5,2	4,4	28,7	100
L11-1	28,6	0,6	19,8	4,7	3,5	28	97,902098

6. Výsledky

6.1 Celkový chemismus strusek

Nejvyšší zastoupení v chemickém složení studovaných strusek zaujímá křemík (až 63,25 hm. % SiO₂), následuje dvojmocné železo (až 39,69 hm. % FeO), třetí nejvíce zastoupenou složkou jsou pak oxidy hliníku a vápníku. Naopak nejnižší hodnoty vykazují alkálie (např. 0,1 – 0,21 hm. % Na₂O). Obsah C_{tot} a S_{tot} se pohybuje maximálně v prvních jednotkách hm. %. Index viskozity byl počítán podle Bachmanna (1982) pomocí koncentrací jednotlivých komponent v hm.% (Alk = alkálie):

$$K_v = \frac{\sum CaO + MgO + FeO + MnO + Alk_2O}{\sum SiO_2 + Al_2O_3}$$

Výpočet ukázal, že K_v se pohybuje mezi hodnotami 0,69 až 3,62. Čím je index viskozity nižší, tím viskóznější je strusková tavenina. Ve struskách s nižší viskozitou probíhá separace kovů efektivněji.

Obsah SiO₂ v odebraných vzorcích se pohybuje v širokém rozmezí (27,15-63,25 hm. %), FeO (6,05-39,69 hm. %), Fe₂O₃ (4,23-16,81 hm. %), Al₂O₃ (3,71-10,5 hm. %). Ze stopových prvků jsou nejvíce zastoupené Cu (1321-95 300 mg/ kg), Co (247-5990 mg/kg), Cr (7-2877 mg/kg) a Zn (38-2451 mg/kg). Výsledky silikátové analýzy a koncentrace stopových prvků je uvedeno v tabulce 8. Teploty tavení struskové taveniny jsou zaneseny v obrázku 7.

Tab. 8a: Výsledky silikátové analýzy a analýzy stopových prvků vybraných vzorků strusek z lokality Luanshya.

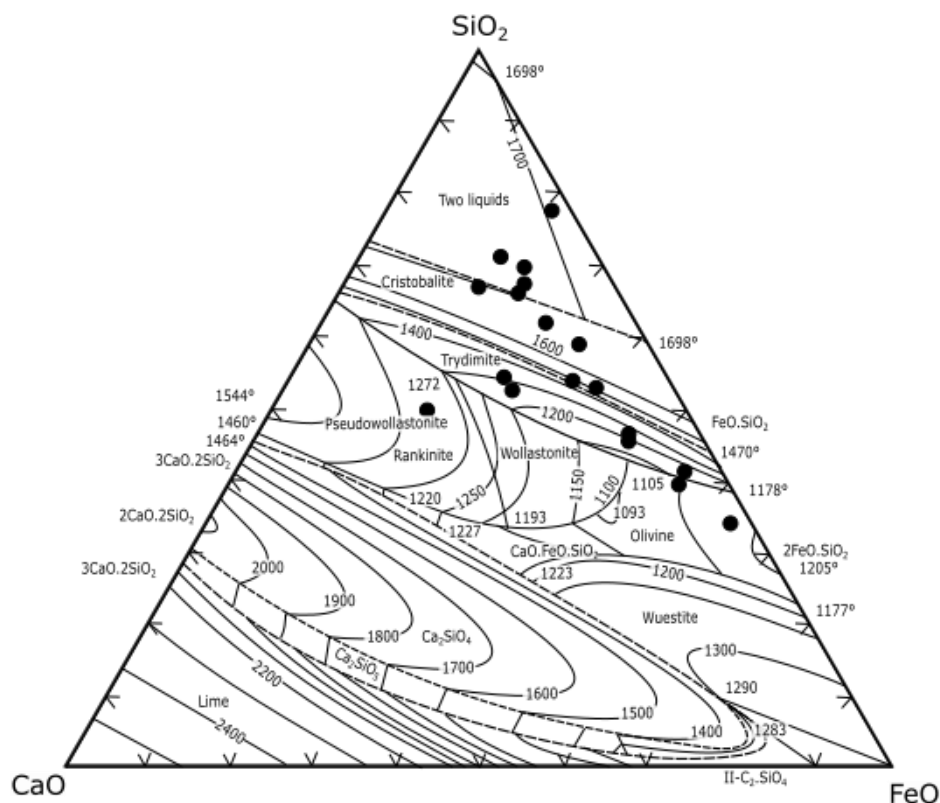
Vzorek	L7 - 1	L7 - 2	L7 - 3	L7-4	L7-5	L7-6	L7-7
hm. %							
SiO ₂	48,15	52,85	51,85	38,65	42,05	46,7	43,6
TiO ₂	0,59	0,61	0,63	0,38	0,38	0,59	0,46
Al ₂ O ₃	9,71	10,25	10,12	6,5	6,84	9,18	7,68
Fe ₂ O ₃	6,75	4,23	5,94	11,23	11,48	6,57	6,5
FeO	9,44	9,14	11,62	26,81	19,6	8,7	21,92
MnO	0,1	0,08	0,08	0,11	0,1	0,1	0,1
MgO	2,47	2,85	2,98	1,83	1,8	2,23	2,13
CaO	7,67	13	9,51	5,25	7,41	6,67	9,43
Na ₂ O	0,21	0,14	0,14	0,14	0,12	0,19	0,15
K ₂ O	4,38	3,31	3,35	2,81	2,72	4,13	2,86
P ₂ O ₅	0,24	0,38	0,2	0,1	0,15	0,21	0,13
C _{tot}	0,072	0,076	0,087	0,129	1,485	0,12	0,25
S _{tot}	2,03	0,06	0,13	0,41	0,41	3,09	0,42
Ztrát. žih.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,72	<0,01	<0,01
Součet	98,8	97,69	97,82	95,33	96,39	98,08	96,26
mg/kg							
Ag	17,75	0,9	1,55	0,95	1,05	27,45	0,8
As	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Ba	1069	646	585	479	499	997	495
Bi	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Cd	1,5	1,5	1,65	4,6	2,25	1,55	2
Co	341	1342	1761	536	4567	355	3623
Cr	123	239	506	197	103	104	504
Cu	62400	2136	8300	4190	10050	95300	3404
Ga	21	23	25	36	30	20	29
Ge	<5	<5	<5	5,4	6,1	<5	5,95
Mo	73	110	149	242	154	64	189
Ni	34	47	56	57	54	41	33
Pb	13	305	102	19	24	9,5	9,45
Sb	<15	14,3	10,5	129	72,2	<15	40
Se	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Sn	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Sr	268	586	415	239	322	241	355
Ti	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Zn	77	2451	750	184	190	69	126
K _v	2,38	2,21	2,24	1,22	1,54	2,54	1,4

Tab. 8b: Pokračování

Vzorek	L7-8	L7 - 9	L8	L9	L10 - 1	L10-2	L 10-3
hm. %							
SiO ₂	37,7	46,2	43,85	27,15	30,2	46,45	40,4
TiO ₂	0,34	0,57	0,5	0,2	0,45	0,71	0,53
Al ₂ O ₃	5,98	9,03	8,25	3,71	6	10,5	8,45
Fe ₂ O ₃	15,51	9,15	7,92	12,11	16,81	12,95	12,6
FeO	22,35	11,92	13,65	39,69	24,55	7,82	14,36
MnO	0,11	0,09	0,09	0,13	0,11	0,06	0,12
MgO	1,69	2,31	2,79	0,95	1,84	1,87	2,04
CaO	6,95	8,09	15,87	2,02	3,25	3,93	10,92
Na ₂ O	0,13	0,2	0,16	0,1	0,11	0,16	0,17
K ₂ O	2,62	4,16	2,71	1,96	1,67	3,05	3,77
P ₂ O ₅	0,14	0	0,19	0,1	0,15	<0,01	0,18
C _{tot}	0,113	0,319	0,142	0,8	0,158	2,441	0,32
S _{tot}	1,03	1,07	0,18	1,46	3,82	3,82	0,09
Ztrát. žih.	<0,01	1,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,57
Součet	96,23	96,81	96,82	91,17	94,66	92,75	96,38
mg/kg							
Ag	1,35	3,65	1,4	1,65	3,75	6,3	1,45
As	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Ba	464	630	560	321	319	469	602
Bi	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Cd	5,15	0,95	2,4	6,25	4,7	1,7	2,95
Co	4784	647	2464	5990	3173	1345	5821
Cr	194	197	322	121	2877	436	213
Cu	10518	26297	2263	8550	49897	31217	14333
Ga	35	23	25	44	43	19	28
Ge	6,35	<5	<5	9,05	5,95	2,05	12,4
Mo	222	67	177	189	265	128	71
Ni	48	37	35	92	93	39	80
Pb	25	6,7	8	29	23	26	32
Sb	61	<15	42,2	162	26	<15	108
Se	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Sn	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Sr	282	257	501	125	160	268	411
Ti	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Zn	204	74	152	210	124	40	91
K _v	1,29	2,06	1,48	0,69	1,15	3,37	1,56

Tab. 8c: Pokračování

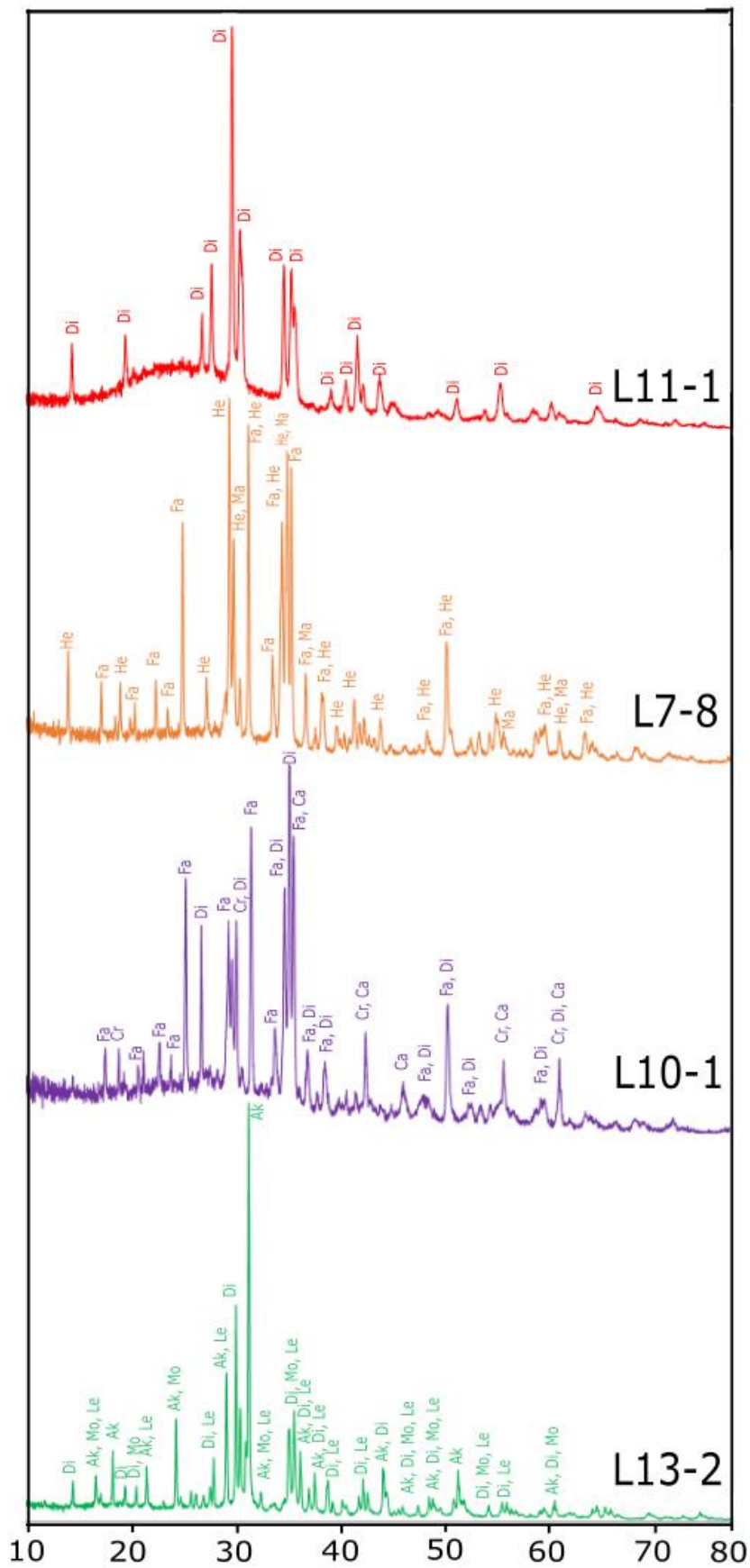
Vzorek	L11 - 1	L11 - 2	L12	L13-1	L13-2	L14-1	L14-2
hm. %							
SiO ₂	55,5	63,25	37,4	32,45	37,85	45,5	54,85
TiO ₂	0,66	0,48	0,23	0,26	0,51	0,47	0,71
Al ₂ O ₃	9,99	8,04	5,2	4,18	8,26	8,1	10,03
Fe ₂ O ₃	7,33	4,87	8,11	9,96	9,14	8,41	4,65
FeO	9,77	11,85	29,96	35,8	6,05	17,53	8,9
MnO	0,07	0,06	0,11	0,13	0,07	0,12	0,06
MgO	2,29	1,41	1,61	1,52	4,48	1,79	3,25
CaO	7,61	1,87	7,5	5	23,79	6,43	9,02
Na ₂ O	0,13	0,16	0,14	0,1	0,14	0,22	0,18
K ₂ O	3,44	4,37	2,02	1,49	1,62	4,92	3,74
P ₂ O ₅	0,15	0,1	0,11	0,08	0,16	0,15	0,12
C _{tot}	0,071	0,61	0,141	0,163	2,139	0,13	0,322
S _{tot}	0,09	0,3	0,92	1,12	0,24	0,64	0,5
Ztrát. žih.	<0,01	1	<0,01	<0,01	3,11	<0,01	0,99
Součet	97,81	98,88	93,91	93,21	95,82	96,21	98,1
mg/kg							
Ag	1,25	0,75	0,75	0,5	0,5	1,6	1,2
As	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Ba	559	466	415	315	456	542	405
Bi	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Cd	1,55	1,05	4,05	5,1	1,75	2,85	1,4
Co	1465	2368	3424	5776	697	1084	247
Cr	756	504	7	95	273	101	270
Cu	4417	7450	1321	4234	1465	17050	9700
Ga	23	18	33	39	18	27	16
Ge	<5	<5	3,85	10,35	<5	<5	<5
Mo	117	99	255	230	367	84	39
Ni	21	27	39	80	15	51	19
Pb	1,2	12	18	28	7,45	16	8,35
Sb	23	24	46	54	<15	17,15	<15
Se	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Sn	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Sr	353	129	306	226	677	225	257
Ti	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Zn	79	63	132	138	38	133	53
K _v	2,81	3,62	1,03	0,83	1,28	1,73	2,58



Obr. 7: Ternární diagram systému $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ pro určení teploty tavení struskové taveniny (modifikováno dle Osborna a Muana, 1960).

6.2 Fázové složení

Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že vzorky zkoumaných strusek vykazují fázové složení s převažujícím zastoupením diopsidu a fayalitu. Vzorek L7-8 vykazuje převahu hedenbergitu. Ve vzorku L13-2 pozorujeme výskyt vzácnějších fází jako âkermanit, leucit a monticellit (obr. 8). Myslím, že sem by někde patřila petrografie, optická mikroskopie, velikosti krystalů, textury (obr. 9)



Obr. 8: Rentgenové difraktogramy vybraných vzorků strusek. Symboly: äkermanit (Ak), diopsid (di), kalkit (Ca), chromit (Cr), fayalit (Fa), hedenbergit (He), leucit (Le), monticellit (Mo).

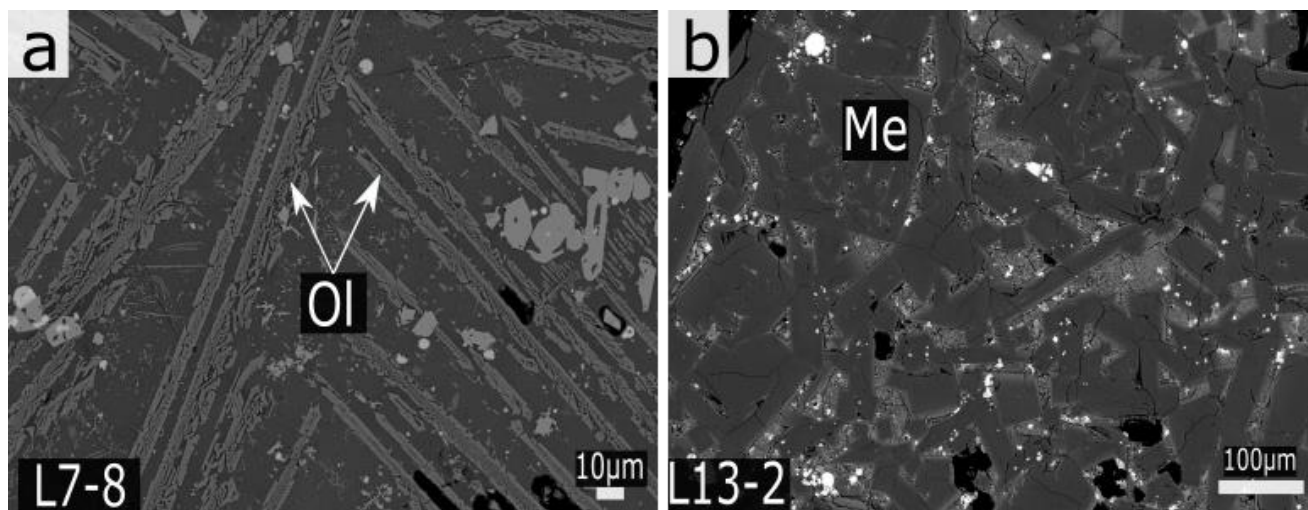
6.3 Krystalochemie jednotlivých fází

6.3.1 Olivín

Olivín patří mezi nejvíce zastoupené silikáty ve zkoumaných struskách. Obecný chemický vzorec lze vyjádřit jako M_2SiO_4 , kde $M = Mg, Fe$. Olivín ve struskách tvoří dobře omezené porfyrické nebo skeletické krystaly ve sklovité matrix (obr. 9; 10 a, b). Chemické složení vybraných olivínů s přepočtem na strukturní vzorec je uvedeno v tabulce 9. Přepočty ukazují převahu fayalitu, železnatého koncového členu. Obsahy železa ve vybraných olivínech se pohybují od 54,86 do 65,5 hm. % FeO. Obsahy kovů Co a Cu v olivínech se pohybují v setinách procent.

Tab. 9: Vybrané mikrosondové analýzy olivínů ze strusek z lokality Luanshya přepočítané na strukturní vzorec a zastoupení koncových členů.

Vzorek	L7-9-12	L10-1-26	L10-1-30	L10-1-31
hm. %				
SiO ₂	29,23	31,38	30,35	30,01
TiO ₂	0,04	-	0,03	0,03
Al ₂ O ₃	0,05	0,03	0,21	0,04
FeO	65,5	54,86	61,69	62,46
MnO	0,28	0,1	0,09	0,11
MgO	0,31	11,15	5,18	4,44
CaO	3,8	0,38	0,86	0,81
Na ₂ O	-	0,02	-	-
K ₂ O	0,03	-	0,13	0,05
Cr ₂ O ₃	-	0,11	-	-
CuO	0,05	-	0,06	-
CoO	0,18	0,85	0,51	0,51
Total	99,47	98,88	99,1	98,46
Strukturní vzorec na základ 4 kyslíků				
Si	0,995	0,991	0,995	0,997
Al	0,006	0,001	0,008	0,002
Fe	1,67	1,449	1,692	1,736
Mn	0,003	0,003	0,003	0,003
Mg	0,231	0,525	0,253	0,22
Ca	0,056	0,013	0,03	0,029
Cu	0,001	0	0,001	0
Co	0,032	0,022	0,013	0,014
Σ kat.	2,994	3,004	2,995	3,001
mol. %				
Fayalit	92	73	86	87
Forsterit	1	26	13	11
Larnit	7	1	2	1



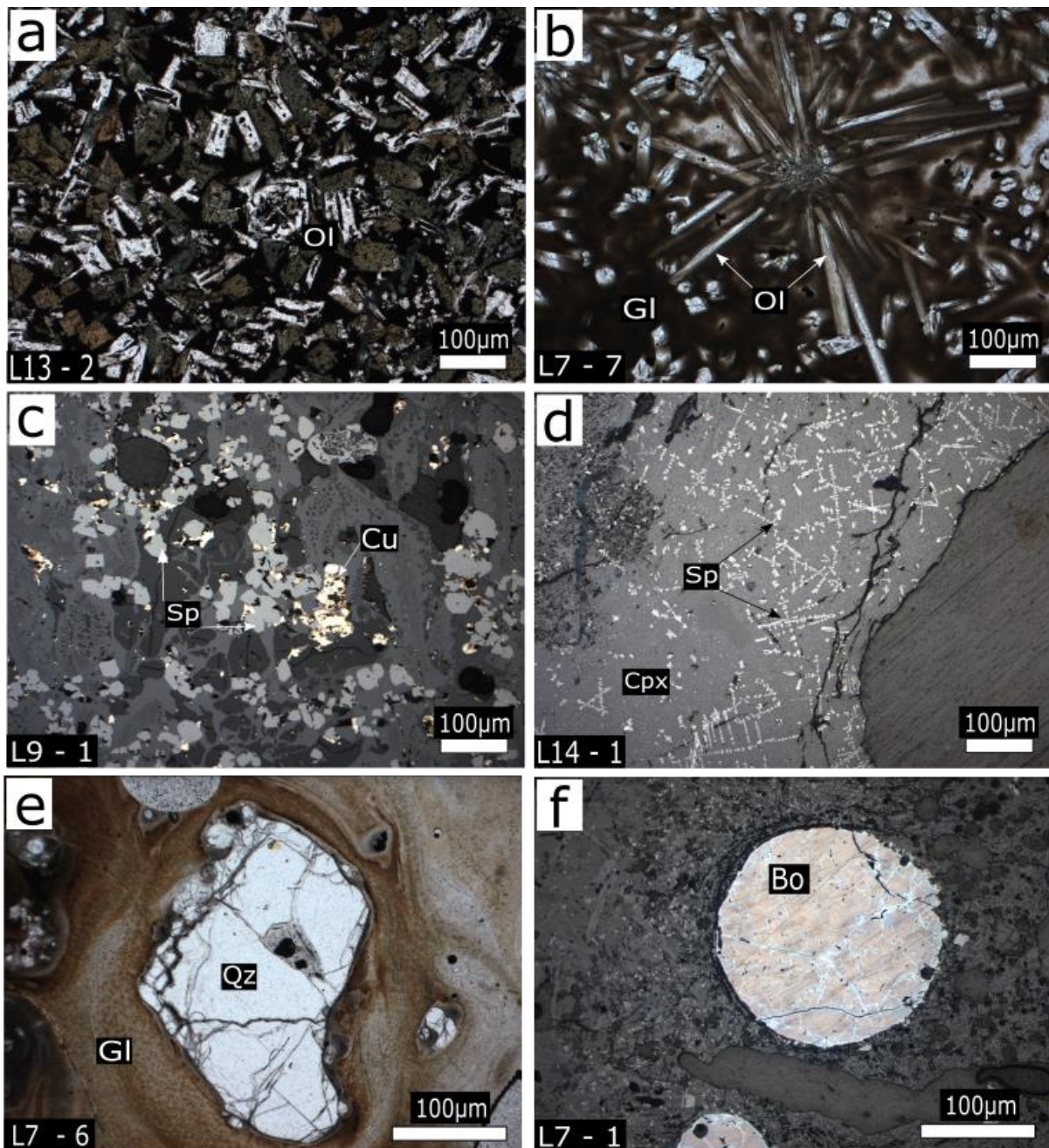
Obr. 9: Ukázka vykrytalizovaných olivínů ze skenovacího elektronovém mikroskopu (SEM): (a) Skeletické krystaly olivínu; (b) Porfyrické krystaly melilitu vykrytalizované během pomalého chladnutí struskové taveniny.

6.3.2 Klinopyroxen

Klinopyroxeny ve struskách doplňují sklovitou matrix a vyplňují prostor mezi krystaly olivínu. Obecný vzorec klinopyroxenu je $M_2M_1Si_2O_6$, kde $M_1 = Ca, Fe^{2+}, Li, Mg, Na$ a $M_2 = Al, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn^{2+}$. Chemické složení vybraných klinopyroxenů s přepočtem na strukturní vzorce je uvedeno v tabulce 10. Přepočty ukazují na dominantní zastoupení koncových členů wollastonitu a enstatitu. Nejzastoupenějším kovem v klinopyroxenech je Fe, které se pohybuje v rozmezí 2,7-16,53 hm. % FeO. Kovy jako Cu a Co jsou v klinopyroxenech zastoupeny maximálně v prvních setinách procent.

Tab. 10: Vybrané mikrosondové analýzy klinopyroxenů ze strusek z lokality Luanshya přepočítané na strukturní vzorce a zastoupení koncových členů.

Vzorek	L7-7-1	L7-7-4	L7-9-15	L7-9-17	L13-2-43
hm. %					
SiO ₂	50,13	52,47	57,62	55,08	39,37
TiO ₂	0,61	0,44	0,17	0,15	1,33
Al ₂ O ₃	2,21	2,13	0,86	0,57	12,02
FeO	10,62	3,83	3,7	2,7	16,53
MnO	-	-	0,27	0,12	0,03
MgO	10,42	15,87	34,59	21,15	4,52
CaO	22,89	23,17	1,74	19,11	22,87
Na ₂ O	0,03	0,02	0,04	0,04	0,02
K ₂ O	0,15		0,14	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,16	0,37	0,04	-	-
CuO	0,04	-	-	-	-
CoO	0,09	0,05	0,03	-	0,1
Total	97,34	98,34	99,19	98,96	96,83
Strukturní vzorec na základ 6 kyslíků					
Si	1,948	1,949	1,987	1,993	1,605
Ti	0,018	0,012	0,004	0,004	0,041
Al ^{IV}	0,052	0,051	0,013	0,007	0,395
Al ^{VI}	0,049	0,042	0,022	0,017	0,182
Fe	0,345	0,119	0,107	0,082	0,563
Mn	0	0	0,008	0,004	0,001
Mg	0,603	0,879	1,778	1,141	0,275
Ca	0,953	0,922	0,064	0,741	0,999
Na	0,002	0,001	0,002	0,003	0,002
K	0,008	0	0,006	0,002	0,002
Cr	0,005	0,011	0,001	0	0
Cu	0,001	0	0	0	0
Co	0,003	0,001	0,001	0	0,003
T	2	2	2	2	2
M	1,969	1,975	1,99	1,989	2,027
Wollastonit	50	48	3	38	54
Enstatit	32	46	91	58	15
Ferosilit	18	6	5	4	31



Obr. 10: Ukázka mikrofotografií strusek z optického mikroskopu: (a) Porfyrický krystal olivínu ve sklovité matrix (L13-2); (b) Skeletické krystaly olivínu ve sklovité matrix vykrytalizované během rychlého chladnutí (L7-7); (c) Drobné krystaly spinelů a ryzí měď (L9-1); (d) Drobné krystaly spinelů v matrix tvořené klinopyroxenem (L14-1); (e) Kus křemene z neroztavené hlušiny, obtékaný sklovitou matrix (L7-6); (f) Inkluze bornitu (L7-1). Symboly: klinopyroxen (Cpx), ryzí měď (Cu), sklo (Gl), olivín (Ol), spinelové fáze (Sp), křemen (Qz), bornit (Bo).

6.3.3 Sklo

Většina základní matrix v hutnických struskách je tvořena silikátovým sklem (37,31 až 61,83 hm% SiO₂), které má velmi variabilní chemické složení. Ve sklovité matrix se mohou vyskytovat drobné inkluze sulfidů nebo kovové mědi. Vybrané analýzy chemického složení skel ze zkoumaných vzorků strusek je uvedeno v tabulce 11. Nejvíce zastoupeným kovem ve skle je Fe, které se vyskytuje v rozmezí hodnot od 7,27 do 24,68 hm. % FeO. Další kovy se ve skle vyskytují maximálně v prvních setinách procent.

Tab. 11: Vybrané mikrosondové analýzy skel strusek z lokality Luanshya.

Vzorek	L7-7-2	L7-9-10	L7-8-20	L10-1-28	L8-36	L13-2-45
SiO ₂	60,33	44,78	46,43	50,28	43,71	39,05
TiO ₂	0,68	0,45	0,38	0,2	0,52	0,03
Al ₂ O ₃	11,14	5,68	7,42	8,72	7,88	10,96
FeO	7,27	21,19	24,68	22,14	21,59	24,15
MnO	0,05	0,07	0,04	0,06	0,07	0,2
MgO	1,18	5,7	0,72	0,5	3,07	0,13
CaO	11,75	20,03	15,38	12,59	16,6	10,86
Na ₂ O	0,18	0,06	0,13	0,2	0,16	0,08
K ₂ O	4,64	0,03	2,42	3,32	2,96	10,06
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,05	0,04	-
CuO	-	-	0,09	0,2	0,16	0,03
CoO	0,05	0,05	0,26	0,1	0,33	0,04
SO ₃	-	-	0,88	-	-	-
Total	97,25	98,03	98,81	98,35	97,07	95,59

6.3.4 Oxidy spinelového typu

Oxidy spinelové řady tvoří ve studovaných struskách drobné krystaly ve sklovité matrix. Obecný vzorec spinelů lze vyjádřit jako A²⁺B₂³⁺O₄, kde A jsou dvojmocné prvky v tetraedrech a B jsou trojmocné prvky v oktaedrech. Dominantním prvkem ve spinelidech je železo. Chemické složení vybraných spinelů s přepočtem na strukturní vzorce je uvedeno v tabulce 12. Z přepočtů provedených prostřednictvím programu EMG 8.0 pro identifikaci skupin spinelů na základě elektronové mikroanalýzy vyplývá, že nejvíce zastoupeným koncovým členem je magnetit (Ferracutti et al., 2015).

Tab. 12: Vybrané mikrosondové analýzy spinelů ze strusek z lokality Luanshya přepočítané na strukturální vzorce.

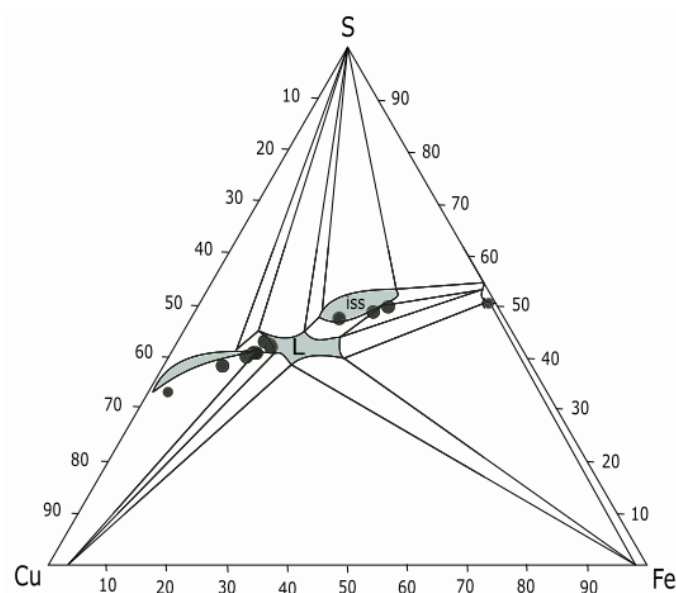
Vzorek	L7-8-19	L10-1-23	L10-1-24	L8-32	L11-1-39	L11-1-40	L11-1-41
hm. %							
SiO ₂	0,46	0,02	0,03	0,25	0,21	0,05	0,04
TiO ₂	1,86	0,23	0,24	1,77	0,82	0,12	0,07
Al ₂ O ₃	3,54	27,15	24,54	6,19	3,55	14,91	21,65
Cr ₂ O ₃	1,14	41,1	38,3	8,42	14,86	40,05	45,29
Fe ₂ O ₃	58,59	4,86	4,8	49,61	48,31	11,3	4,14
FeO	32,34	1,58	19,48	31,05	30,62	27,67	9,23
MnO	0,03	0,13	0,05	0,07	0,1	0,1	0,12
MgO	0,61	22,12	10,37	1,74	1,34	3,97	16,49
CaO	0,18	0,05	0,03	0,14	0,07	0,01	-
K ₂ O	0,04	-	-	0,01	0,01	-	-
CuO	-	-	-	0,04	-	0,13	0,55
CoO	0,75	0,02	0,5	0,97	0,64	0,74	0,57
Total	99,53	97,26	98,33	100,25	100,52	99,05	98,13
Strukturální vzorec na základ 4 kyslíků							
Si	0,017	0,001	0,001	0,009	0,008	0,002	0,001
Ti	0,053	0,005	0,006	0,049	0,023	0,003	0,002
Al	0,157	0,937	0,915	0,266	0,154	0,604	0,787
Cr	0,033	0,943	0,95	0,241	0,431	1,079	1,095
Fe ³⁺	1,66	0,107	0,114	1,363	1,344	0,293	0,096
Fe ²⁺	1,018	0,039	0,515	0,948	0,947	0,796	0,238
Mn	0,001	0,003	0,001	0,002	0,003	0,003	0,003
Mg	0,034	0,965	0,489	0,095	0,074	0,204	0,758
Ca	0,007	0,002	0,001	0,005	0,003	0	0
K	0,002	0	0	0,001	0	0	0
Cu	0	0	0	0,001	0	0,003	0,013
Co	0,023	0,001	0,013	0,028	0,019	0,02	0,014
A ²⁺	1,083	1,009	1,019	1,079	1,045	1,026	1,027
B ^{3+, 4+}	1,921	1,992	1,985	1,928	1,96	1,981	1,981
MgAl ₂ O ₄	0	45	22	1	1	6	30
FeAl ₂ O ₄	8	2	24	13	7	24	9
Fe(Mg,Fe)O ₄	3	5	3	6	5	3	4
Fe ₃ O ₄	84	0	3	64	64	12	1
MgCr ₂ O ₄	0	46	23	1	2	11	42
FeCr ₂ O ₄	2	2	25	11	21	43	13
Fe ₂ TiO ₄	3	0	0	2	1	0	0

6.3.5 Sulfidy a kovové fáze

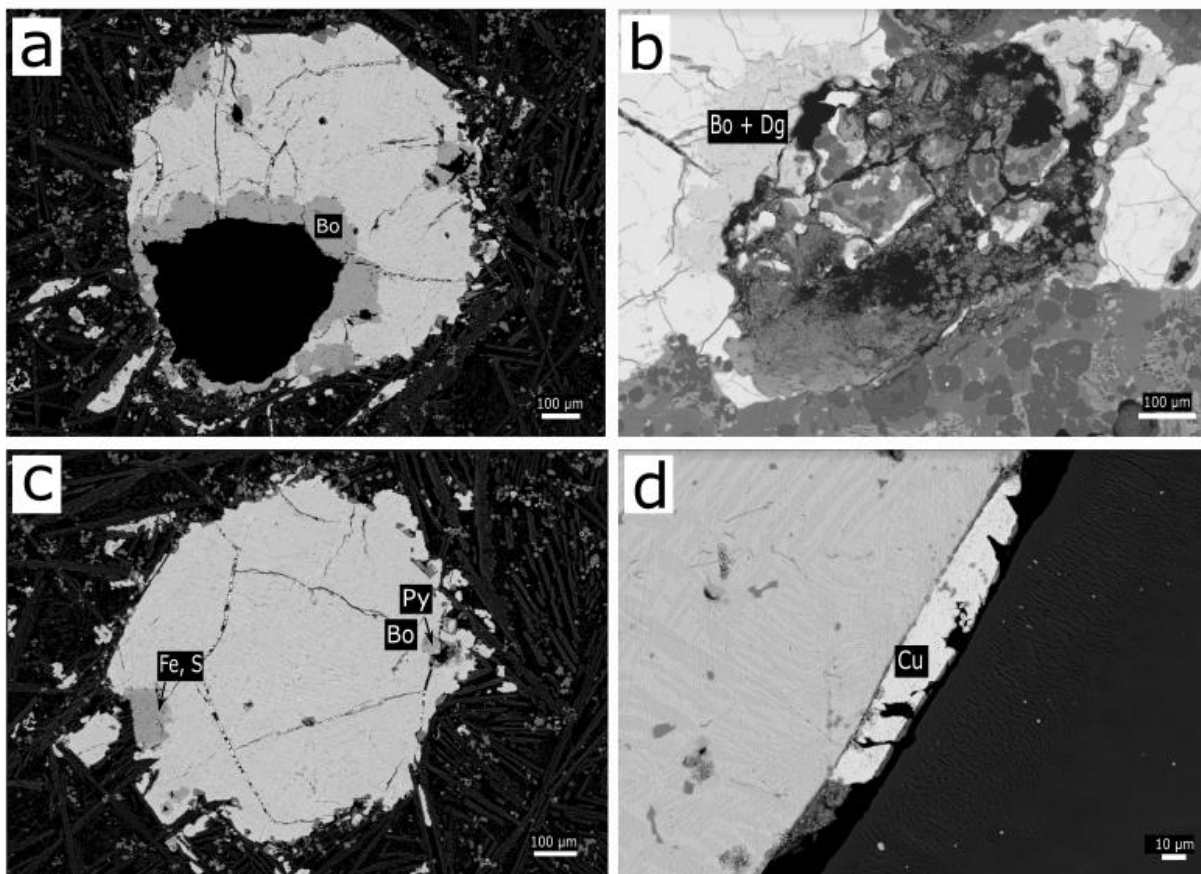
Hlavními metalickými sloučeninami ve struskách jsou sulfidy a kovové fáze, tvořící inkluze a drobné kapičky uzavřené ve skle. Mezi nejzastoupenější sulfidy ve vzorcích patří bornit a digenit (obr. 12 a,b, c). Mezi další nalezené sulfidické fáze patří covelin, chalkocit nebo chalkopyrit (tab. 13). Chemické složení sulfidů a kovových fází ze strusek je zobrazeno v obrázku 11.

Tab. 13: Vybrané mikrosondové analýzy sulfidů ze strusek z lokality Luanshya přepočítané na strukturální vzorec.

Vzorek	L11-1-14	L7-8-9	L7-7-30	L7-8-12	L10-1-19
hm. %	Chalkocit	Bornit	Chalkopyrit	Covelin	Covelin
S	22,275	24,066	32,46	34,272	26,63
Pb	0,037	0,121	0,192	0,209	0,126
Bi	0	0	0	0	0
Fe	7,489	10,98	39,927	53,251	18,073
Cu	70,02	64,321	22,39	3,062	52,53
Co	0,109	0,117	2,323	6,646	0,122
Total	99,93	99,605	97,292	97,44	97,481
Strukturální vzorec					
S	1	4	2	1	1
Pb	0,0002	0,0017	0,0018	0,0001	0,0007
Fe	0,134	1,364	1,413	0,892	0,390
Cu	1,586	4,444	0,696	0,045	0,995
Co	0,003	0,006	0,0778	0,106	0,002



Obr. 11: Ternární diagram systému Cu-Fe-S při teplotě 800 °C zobrazuje chemické složení sulfidů a kovových fází ze strusek z lokality Luanshya (modifikováno dle Raghawana, 2006 a Tsujimury a Kitakaze, 2004). Symboly: iss – intermediate solid solution, L – tavenina.



Obr. 12: Mikrofotografie sulfidických fází ve zpět odražených elektronech: (a) Bornit krystalizující při okraji sulfidické inkluze; (b) Bornit a digenit krystalizující při okraji rozpraskaného křemenného zrna; (c) Inkluze bornitu s krystalizujícím pyrrhotinem; (d) Sulfidická inkluze s lemem obsahujícím ryzí měď. Symboly: bornit (Bo), digenit (Dg), pyrrhotin (Py), Cu (měď).

6.4 Výluhový test

Na vybraných vzorcích byl proveden výluhový test, za účelem zjištění míry případného uvolňování toxických prvků do prostředí. Hodnoty pH u výluhů jsou mírně kyselé, od 5,55 do 5,57 pH. Hodnoty Eh ve vzorcích jsou téměř konstantní, od 535 do 612 mV. Nejvyšší koncentraci ve výluhu zaujímá měď (0,06-4,43 ppm), jinak jsou koncentrace prvků velmi nízké až nedetekovatelné (tab. 14). Většina koncentrací prvků splňuje evropské limity pro inertní odpady. Hodnoty koncentrací mědi jsou lehce zvýšené proti limitu, nicméně stále splňují mezní hodnoty pro odpady neklasifikované jako nebezpečné, kde při L/S=10 je limit pro Cu 50 mg/kg. (Úřední věstník Evropské unie, 2003).

Tab. 14: Naměřené koncentrace vybraných prvků ve výluhu v porovnání s evropskými limity pro inertní odpady.

Limity pro EU	L/S=10	Naše vzorky				
		L7	L8	L10	L11	
	mg/ kg	L/S = 10	mg/ kg	mg/ kg	mg/ kg	mg/ kg
Ba	20		0,0439	0,02985	0,0361	0,01565
Cd	0,04		0,00035	0,0001	0,0006	0,00005
Cu	2		2,685	0,065	3,6	0,64
Ni	0,4		0,0661	0,0034	0,0261	0,01535
Pb	0,5		0,00055	-	-	-
Sb	0,06		0,0003	0,0004	0,0001	0,0004
Zn	4		0,10675	0,01215	0,0526	0,03395
		pH	5,805	6,685	5,91	6,3
		Eh (mV)	544,5	539,4	576	592,5

Dle saturačních indexů (SI) spočítaných pomocí programu PHREEQC-3, je výluh přesycený vůči minerálům CoFe_2O_4 (17,42), Fe_2O_3 (9,09), CuFe_2O_4 (7,54), Fe_3O_4 (6,23) a FeO(OH) , významnému představiteli oxyhydroxidů trojmocného železa (3,35). Vybrané fáze a jejich saturační indexy pro výluhy jsou uvedeny v tabulce 15.

Tab. 15: Vybrané minerály a jejich saturační indexy spočítané pomocí programu PHREEQC-3.

Minerál	SI	Minerál	SI
CoFe_2O_4	17,42	Křemen (SiO_2)	-1,57
Hematit (Fe_2O_3)	9,09	Baryt (BaSO_4)	-1,62
CuFe_2O_4	7,54	CuCO_3	-2,52
CuFeO_2	6,39	Cu(OH)_2	-2,82
Magnetit (Fe_3O_4)	6,23	Cerisit (PbCO_3)	-5,15
Goethit (FeO(OH))	3,35	Kalcit (CaCO_3)	-5,28
Fe_2O_3	1,29	Co(OH)_2	-6,88
Fe(OH)_3	0,65	Co(OH)_3	-8,97

7. Diskuse

Strusky jsou odpadní materiály vznikající jako produkt hutnické činnosti. Lokalita Luanshya patří mezi největší historická hutnická centra zpracovávající měď z Copperbeltu v Zambii. Hut' byla uvedena do provozu v roce 1932. V roce 2018 dosáhla celková produkce mědi v Luanshye 47 256 tun (Sikamo et al., 2016). Průměrná kovnatost rudy je 3 % pro Cu a 0,18 % pro Co.

Největším producentem Cu na světě je v současné době Chile. V roce 2020 vyprodukovali hutní závody v Chile 5,7 milionů tun Cu. Na druhém místě je Peru, kde v roce 2020 vyprodukovali 2,2 milionů tun Cu, což je více než o polovinu méně než v Chile. Zambie v roce 2020 vyprodukovala 830 milionů tun Cu a zařadila se na osmé místo největších producentů mědi na světě (Garside, 2021a).

Velmocí v produkci Co na světě je Demokratická republika Kongo, která v roce 2020 vyprodukovala 100 000 tun Co. Na druhém místě je Rusko, které ve stejném roce vyprodukovalo 6 100 tun Co (Garside, 2021b). Poptávka po tomto kovu neustále roste. Zatímco dvě třetiny veškerého Co se vyrábí v Demokratické republice Kongo, k jeho zpracování dochází především v Belgii, Číně a také Zambii, kde se plánuje výrazně rozšířit zpracovatelský sektor pro Co rudy (Pouret et al., 2016).

Mezi nejvíce zastoupené fáze ve zkoumaných struskách patří železnatý olivín, klinopyroxeny, silikátové sklo, oxidy spinelového typu a v menší míře také melilit, monticellit a leucit. Mezi běžné sulfidy a kovové fáze patří bornit, digenit, covelin, chalkocit, chalkopyrit a drobné inkluze kovové mědi uzavřené v silikátovém skle. V moderních i historických struskách z výroby Cu bývají tyto fáze běžně zastoupeny (Gorai et al., 2003; Vítková et al., 2010; Piatak et al., 2015).

Obsahy Cu ve zkoumaných vzorcích jsou v rozmezí 1321-95 300 mg/kg. Obsahy Co ve struskách se pohybují v rozmezí 247-5990 mg/kg. Obsahy FeO ve struskách (6,05-39,69 hm. %) převažují nad obsahem Fe₂O₃ (4,23-16,81 hm. %). V některých vzorcích lze najít zbytky neroztavených zrn křemene. Koncové složení strusek je velmi podobné dalším moderním Cu struskám z hutních závodů v Zambii (Vítková et al., 2010). Podle obsahů zbytkové Cu ve strusce je efektivita tavicího procesu srovnatelná s dalšími moderními, ale i některými historickými struskami z metalurgie Cu po celém světě. Mezi historické strusky dokazující vysokou efektivitu získávání mědi patří například strusky z Polska z lokality Rudawy Janowickie Mountains (Kierczak a Pietranik, 2011) nebo italské strusky z údolí Capattoli

(Manasse et al., 2001) a Saint-Marcel na západní straně italských Alp (Tumiati et al., 2005), a také archeologické strusky z izraelské lokality Timna (Ben-Yosef et al., 2010).

Z ternárního diagramu $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ lze odvodit teploty tavení, které se pohybují kolem 1600 °C. V hutních pecích na výrobu Cu se však nedosahuje takto vysokých teplot, což ukazuje na to, že fáze indikující tyto vysoké teploty musely vzniknout geologickými procesy už ve zdrojové rudě a tyto neroztavené fragmenty (např. křemen) posouvají celkový chemismus strusek v ternárním diagramu směrem k pólu SiO_2 (Kierczak a Pietranik, 2011).

Skeletické krystaly olivínu ukazují, že ochlazování strusek po odpichu probíhalo relativně rychle, zatímco porfyrické krystaly olivínu ukazují, že chladnutí uvnitř v masivní strusce bylo pomalejší. Uvnitř strusky při pomalejším ochlazování dochází také ke krystalizaci dalších fází jako jsou spinely nebo pyroxeny ve sklovité matrix (Tumiati et al., 2005).

Viskozita zkoumaných strusek se pohybuje mezi hodnotami 0,69 až 3,62. Ve struskách s nižší viskozitou probíhá separace kovů efektivněji. Viskozitu taveniny lze ovlivnit přidáváním tavidel do vsázky, například řízeným přidáváním CaO lze viskozitu taveniny snížit (Bachman, 1982).

Výluhový test ukázal, že většina prvků zůstává po uskladnění na haldy vázaná ve pevném materiálu a neuvolňuje se do okolí. Nejvyšší koncentraci ve výluhu vykazuje Cu a to 0,06-4,43 ppm. Hodnoty koncentrací Cu jsou lehce zvýšené proti limitům inertních odpadů, které stanovují maximální koncentraci mědi ve výluhu na 2 mg/kg, i přes to jsou splněny mezní hodnoty pro odpady neklasifikované jako nebezpečné, kde při $L/S=10$ je limit pro Cu 50 mg/kg (Úřední věstník Evropské unie, 2003). Ve srovnání s dalšími studii z oblasti Copperbeltu (např. Vítková et al., 2011), jsou získané vyluhovatelnosti prvků velmi nízké, stejně jako hodnoty pH, které se pohybují mezi 5,55 a 5,57, jsou nižší než hodnoty pH naměřené v práci Vítkové et al. (2011), která udává hodnoty pH až do 6,52.

8. Závěr

V této práci byly zkoumány strusky z hutnické činnosti na lokalitě Luanshya v zambijském Copperbeltu. Pomocí kombinace analytických metod (optické mikroskopie, skenovací elektronové mikroskopie a kvantitativní mikroanalýzy, rentgenové difrakční analýzy, elektronové mikroanalýzy a výluhovému testu) bylo stanoveno chemické a mineralogické složení strusek. Podle výsledků jsou zkoumané strusky složeny především ze silikátů řady olivínu a klinopyroxenu a silikátovým sklem. V menším množství jsou zastoupeny spinelidy, melilit, leucit a monticellit. Ve sklovité matrix se nacházejí i zrna neroztaveného křemene indikující nedostatečnou teplotu tavení pro jejich roztavení. Sulfidy Cu a Fe (např. digenit, chalkocit, covelin a bornit) a kovová měď tvoří inkluze a drobné kapičky uzavřené ve skle. Skeletické krystaly olivínu ukazují, že proces krystalizace strusek probíhal relativně rychle. Výluhový test ukázal, že ze strusek ukládaných na haldy se toxické prvky do okolí téměř neuvolňují. Podle skládkovacích norem se nejedná o nebezpečný odpad, jeho skladování je bezpečné pro životní prostředí. Proto je třeba se v dalších výzkumech zaměřit na jiné zdroje šíření znečištění v oblasti jako je například prachový spad z provozu hutě.

Použitá literatura

Bachmann H.G. 1982. The identification of slags from archaeological sites in situ of archaeology, Occasional Publication No. 6, University of London, UK.

Ben-Yosef E., Tauxe L., Levy T. E., 2010. Archaeomagnetic dating of copper smelting site F2 in the Timna Valley (Israel) and its implications for the modelling of ancient technological developments, *Archaeometallurgy*, 52, 1110-1121.

Bull S., Selley D., Broughton D., Hitzman M., Cailteux J., Large R., McGoldrick P., 2011. Sequence and carbon isotopic stratigraphy of the Neoproterozoic Roan Group strata of the Zambian Copperbelt, *Precambrian Research*, 190, 70-89.

Blowes D. W., Ptacek C. J., Jurjovec J., 2003. Environmental Aspects of Mine Wastes, *Applied Geochemistry*, 19, 95-116.

China Nonferrous Mining Corporation (CNMC) Limited, 2020. 2020 Interim Report (dostupné online: <https://www1hkexnews.hk/listedco/listconews/sehk/2020/0918/2020091800648.pdf>).

CNMC Luanshya Copper Mines Extract from 2019 Annual Report, 2019. (dostupné online: <https://www.zccm-ih.com.zm/2019/12/16/cnmc-luanshya-copper-mines-extract-from-2019-annual-report/>).

Cusano G., Rodrigo Gonzalo M., Farrel F., Remus R., Roudier S., Delgado Sancho L., 2017. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), EUR - Scientific and Technical Research Reports, ISBN: 978-92-79-69655-8.

Donaldson C.H., 1976. An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57, 187-195.

Ettler V., Johan Z., Touray J., C., Jelínek E., 2000: Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead-zinc metallurgical slags from the Příbram district, Czech Republic. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, série IIa*, 331, 245-250.

Ettler V., Johan Z., Křbek B., Šebek O., Mihaljevič M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia, *Applied Geochemistry*, 24, 1-15.

Ferracutti, G. R., Gargiulo, M. F., Ganuza, M. L., Bjerg, E. A., Castro, S. M., 2015. Determination of the spinel group end-members based on electron microprobe analyses. *Mineralogy and Petrology*, 109(2), 153-160.

Garside, M., 2021(a). Copper Refinery Production Worldwide 2000–2019. Dostupné online: <https://www.statista.com/statistics/254917/total-global-copper-production-since-2006/>

Garside, M., 2021(b). Copper Refinery Production Worldwide 2000–2019. Dostupné online: <https://www.statista.com/statistics/264928/cobalt-mine-production-by-country/>.

Gorai B., Jana R. K., Premchand, 2003. Characteristics and utilisation of copper slag – a review, *Resources, Conservation and Recycling*, 39, 299-313.

Hertwich E., Pease W., Catherine P., Koshland P., 1997. Evaluating the environmental impact of products and production processes; A comparison of six methods", *The Science of the Total Environment*, 196, 1997 :12-29.

ICDD, 2002. databáze PDF-2, International Center for Diffraction Data, 2002.

Jandová J., Hong Vu N., Dvořák P., 2018. Metody výroby neželezných kovů a zpracování odpadů, Vydavatelství VŠCHT, ISBN: 9788075920263.

Kaksonen A. H., Särkijärvi S., Peuraniemi E., Junnikkala S., Puhakka J. A., Tuovinen O. H., 2017. Metal biorecovery in acid solutions from a copper smelter slag, *Hydrometallurgy*, 168, 135-140.

Kamona A. F. and Nyambe I. A., 2002. Geological Characteristics and Genesis of Stratiform Sediment-hosted Cu-(Co) Deposits, *Zambian Copperbelt*. 11th Symposium of the International Association on the Genesis of Ore Deposits (IAGOD), presented in association with GeoCongress 2002. Windhoek, Namibia. July 22-26, 2002.

Kierczak J. a Pietranik A., 2011. Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie Mountains, southwestern Poland, *The Canadian Mineralogist*, 49, 1281-1296.

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, 69-86.

Kříbek B., 2010. Roční zpráva o realizaci projektu ZRS (RP/3/2008): Řešení dopadů vlivu těžby a zpracování rud na životní prostředí a zdraví obyvatel ve vybraných oblastech centrální provincie a provincie Copperbelt, Česká geologická služba, Klárovo 131/ 3.

Manasse A., Mellini M., Viti C., 2001. The copper slags of the Capattoli Valley, Campiglia Marittima, Italy, *Eur. J. Mineral*, 13, 949-960.

Mikoda B., Kucha H., Potysz A., Kmiecik E., 2018. Metallurgical slags from Cu production and Pb recovery in Poland – Their environmental stability and resource potential, *Applied Geochemistry*, 98, 459-472.

Moskalyk R. R., Alfantazi A. M., 2003. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, *Minerals Engineering*, 16, 893-919.

Mukherjee A., Boetsch C., Luraschi A., 1999. Modernization of the Luanshya Smelter, Zambia, In: *Smelting Operations and Advances* (George D.B., Chen, W.J.P, Mackey P.J., Weddick, A.J., Eds.), Conference Proceedings, 4th International Conference on Copper 99/Cobre 99, 1-15.

Mususa P., 2010. 'Getting by': life on the Copperbelt after the privatisation of the Zambia Consolidated Copper Mines, *Social Dynamics*, 36, 380-394.

Osborn E.F., Muan A., 1960. Phase equilibrium diagrams in oxide systems. American ceramic society and E. Orton. Jr. ceramic foundation, Columbus, OH, USA.

Parkhurst D. L., Appelo C. A. J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Techniques and methods*, 6. <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>.

Piatak M. N., Seal R. R., Hammarstrom M. J., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base-and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*, 19, 1039-1064.

Piatak N. M., Parsons M. B., Seal II. R. R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review, *Applied Geochemistry*, 57, 236-266.

Pietrzyk S. a Tora B., 2018. Trends in global copper mining, *Conference Series: Materials Science and Engineering*, 427, 012002.

- Potysz A., Hullebusch E. D., Kierczak J., 2018. Perspectives regarding the use of metallurgical slags as secondary metal resources: A review of bioleaching approaches, *Journal of Environmental Management*, 219, 138-152.
- Potysz A., Kierczak J., Fuchs Y., Grybos M., Guibaud G., Lens P. N. L., Hullebusch E. D., 2016. Characterization and pH-dependent leaching behaviour of historical and modern copper slags, *Journal of Geochemical Exploration*, 160, 1-15.
- Potysz A., Hullebusch E. D., Kierczak J., Grybos M., Lens P. N. L., Guibaud G., 2015. Copper Metallurgical Slags – Current Knowledge and Fate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 2424-2488.
- Pourret O., Lange B., Bonhoure J., Colinet J., Seleck J., Shutcha M., Faucon M. P., Decree S., 2016. Assessment of soil metal distribution and environmental impact of mining in Katanga (Democratic Republic of Congo), *Applied Geochemistry*, 64, 43-55.
- Raghvan V., 2006. Cu-Fe-S (copper-iron-sulfur). *J. Phase Equilib. Diffus.*, 27, 290-291.
- Rainaud C., Master S., Armstrong R. A., Philips D., Robb L. J., 2005. Monazite U–Pb dating and ^{40}Ar – ^{39}Ar thermochronology of metamorphic events in the Central African Copperbelt during the Pan-African Lufilian Orogeny, *Journal of African Earth Sciences*, 42, 183-189.
- Raposeiras A. C., Vargas-Cerón A., Movilla-Quesada D., Castro-Frenso D., 2016. Effect of copper slag addition on mechanical behavior of asphalt mixes containing reclaimed asphalt pavement, *Construction and Building Materials*, 119, 268 – 276.
- Ruffini, A., 2008. Central Africa's Copper Renaissance. WOMP – The mining E-journal published in Association with Engineering and Mining Journal (E&MJ), 2, story 24. (<http://www.womp-int.com/story/2008vol2/story024.htm>)
- Schlesinger M. E., King M. J., Sole K. C., Davenport W. G., 2011. *Extractive Metallurgy of Copper*, Elsevier, Fifth edition, ISBN: 978-0-08-096789-9.
- Schmukat A., Duester L., Ecker D., Heininger P., Ternes T. A., 2013. Determination of the long-term release of metal(loid)s from construction materials using DGTs, *Journal of Hazardous Materials*, 260, 725-732.
- Selley, D., Broughton, D., Scott, R., Hitzman, M., Bull, S., Large, R., McGoldrick, P., Croaker, M., Pollington, N., Barra, F., 2005. A new look at the geology of the Zambian Copperbelt, *Economic Geology*, 100, 965-1000.

Sikamo J., Mwanza A., Mweemba C., 2016. Copper mining in Zambia – history and future, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116, 491-496.

Sracek O., Kříbek B., Mihaljevič M., Ettler V., Vaněk A., Penížek V., Filip J., Veselovský F., Nyambe I., 2018. The impact of wetland on neutral mine drainage from mining wastes at Luanshya in the Zambian Copperbelt in the framework of climate change, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28961-28972.

Tsujimura T., Kitakaze A., 2004. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C: constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid. *Neues Jahrb. Mineral.-Mon. hefte*, 2004, 433-444.

Tumiati S., Casartelli P., Mambretti A., Martin S., 2005. The ancient mine of servette (Saint-Marcel, Val D'Aosta, western Italian Alps): A mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags, *Archaeometry*, 47, 317-340.

Úřední věstník Evropské unie, 2003. Rozhodnutí rady ze dne 19. prosince 2002, kterým se stanoví kritéria a postupy pro přijímání odpadů na skládky podle článku 16 a přílohy II směrnice 1999/31/ES (2003/33/ES).

Vítková M., Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Šebek O., Mihaljevič M., 2010. Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia, *Mineralogical Magazine*, 74, 581-600.

Vítková M., Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., 2011. Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag, *Journal of Hazardous Materials*, 197, 417-423.