

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Mobilita anorganických kontaminantů a jejich toxicita v půdních profilech v oblasti hutě Mifulira (Copperbelt, Zambie)

Diplomová práce

Ladislav Konečný



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

Praha 2011

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
2	VÝROBA MĚDI A KONTAMINACE PŮD V BLÍZKOSTI HUTÍ.....	2
2.1	Extrakce mědi ze sulfidických rud	3
2.1.1	Koncentrace za pomoci pěnové flotace	3
2.1.2	Tavení na kamínek	4
2.1.3	Konvertování mědi	7
2.1.4	Žárová a elektrolytická rafinace surové mědi	8
2.2	Půdy a průmyslové bodové zdroje znečištění	9
2.3	Kontaminace půd v okolí měděných hutí v sub-/tropických oblastech	9
3	VAZBA KOVŮ NA KOMPONENTY TROPICKÝCH PŮD	11
3.1	Charakteristické vlastnosti tropických půd.....	11
3.2.1	pH půd	11
3.2.2	Organická hmota	12
3.2.3	Jílové minerály	12
3.2.4	Fe a Al oxidy.....	13
3.3	Distribuce stopových kovů v tropických půdách	13
3.4	Mobilita a distribuce kovů napříč půdním profilem.....	13
4	TESTOVÁNÍ TOXICITY PŮD KONTAMINOVANÝCH KOVY	15
4.1	Toxicita.....	15
4.2	Testování toxicity – obecné předpoklady	16
4.3	Biologické metody pro posouzení potenciálně kontaminovaných půd	17
4.4	Standardizované procedury.....	18
4.4.1	Testy založené na ekologických indikátorech.....	18
4.4.1.1	Testy funkce půdy	18
4.4.2	Biotesty.....	19
4.4.2.1	Testy na suchozemských rostlinách	19
4.4.2.2	Testy na suchozemských bezobratlých.....	19
4.4.3	Biosenzory	21

5	MATERIÁL A METODIKA.....	22
5.1	Fyzická geografie Zambie	22
5.2	Geologie zambijského Copperbeltu	23
5.3	Hutnictví v Mufuliře.....	23
5.4	Odběr vzorků půdy a jejich základní úprava.....	24
5.5	Analýza vzorků	27
5.5.1	Stanovení základních vlastností půdy, pH a kationtové výměnné kapacity	27
5.5.2	Stanovení celkových koncentrací kovů, uhlíku a síry	27
5.5.3	Extrakce kovů pomocí EDTA.....	28
5.5.4	Kontrola přesnosti analytickým metod.....	28
5.5.5	Test vlivu půdních kontaminantů na reprodukci rouspic	29
5.5.6	Zpracování dat.....	29
6	VÝSLEDKY	31
6.1	pH.....	31
6.2	Celkový uhlík (TC) a celková síra (TS).....	31
6.3	Kationtová výměnná kapacita CEC.....	32
6.4	Celkové koncentrace kovů.....	32
6.5	EDTA extrahovatelné kovy	33
6.6	Test toxicity	34
7	DISKUSE	49
7.1	Fyzikálně-chemické parametry	49
7.2	Distribuce kovů v půdních profilech	50
7.3	Mobilita kovů v půdních profilech.....	50
7.4	Doplňkové metody	51
8	ZÁVĚR.....	52
9	REFERENCE.....	53

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Hlavní výrobní procesy nezbytné pro získání mědi ze sulfidických rud. Rovnoběžné linie označují alternativní metodu zpracování. (Upraveno podle: Copper metallurgy, <http://www.accessscience.com>).2
- Obr. 2. Schematický řez flotační jednotkou. Činidla způsobí, že sulfidické minerály mědi přilnou ke vzduchovým bublinám, které na povrchu vytvoří pěnu. Po odstranění vody z pěny vzniká koncentrát vhodný pro tavení. Sedlina prochází flotací několikrát, než je odstraněna jako hlušina. Existuje mnoho typů i velikostí (až 100 m³) flotačních jednotek. (Upraveno podle: Froth Flotation, <http://year7hawkesdale.wikispaces.com>).3
- Obr. 3. Řez plamennou pecí společnosti Outokumpu ukazuje, že tavení probíhá v šachtě pece. (Upraveno podle: King, 2007).5
- Obr. 4. Schematický řez rotační pecí společnosti Noranda během tavení na kamínek. Pec je schopná zpracovat 120–140 tun koncentráту za hodinu, měří 5,1–5,3 m v průměru při délce 21–26 m. (Upraveno podle: Noranda Inc., Canada, 2000, <http://www.noranda.com>).5
- Obr. 5. Peirce-Smithův konvertor pro výrobu surové mědi z kamínku. Obvyklá denní produkce Cu se pohybuje mezi 200–600 t. Vzduch obohacený kyslíkem je vháněn do kamínku pomocí dmyšných trysek. Zplodiny jsou odváděny komínem nad hlavním plnicím otvorem. (Upraveno podle: *Side-blown copper-nickel matte converter*. Art. *Encyclopædia Britannica Online*. Web. 8 Aug. 2011. <http://www.britannica.com/EBchecked/media/113914/A-side-blown-copper-nickel-matte-converter>).8
- Obr. 6. Zjednodušená sigmoidní křivka ukazuje vztah mezi koncentrací chemické látky (toxikantu) a jejím toxickým efektem v procentuální úmrtnosti testovaného organismu. Také je demonstrováno, jak jsou získávány parametry NOEC, LOEC a LC50. (Upraveno podle: Harrison, 2006). 15
- Obr. 7. Schematická mapa zobrazující polohu Zambie v rámci Afriky a jednotlivých správních oblastí v provincii Copperbelt. (Upraveno podle: <http://mapsof.net>).22
- Obr. 8. Mapa zobrazuje polohy jednotlivých zájmových lokalit; z každé byly odebrány dva profily...25
- Obr. 9. Celkové koncentrace Cu v povrchových vrstvách (0–5 cm) v okolí huti v Mufuliře. (Zdroj: Kříbek et al., 2010).26
- Obr. 10. Celkové koncentrace Cu v podložních vrstvách (70–90 cm) v okolí huti v Mufuliře. (Zdroj: Kříbek et al., 2010).26
- Obr. 11. Proměnlivost chemických parametrů s hloubkou v profilech vyskytující se 24 km od hutě. Profil G (nestíněn vegetací) a H (pod korunami stromů).....35
- Obr. 12. Proměnlivost chemických parametrů s hloubkou v profilech vyskytující se 8 km od hutě. Profil A (nestíněn vegetací) a O (pod korunami stromů).....36
- Obr. 13. Proměnlivost chemických parametrů s hloubkou v profilech vyskytující se 3,6 km od hutě. Profil F (nestíněn vegetací) a E (pod korunami stromů).....37

Obr. 14. Polární grafy zobrazují chemické parametry půdních vrstev ve hloubce 0-1 a 1-3 cm. Vlevo profily pod korunami stromů, vpravo nestíněné vegetací.....	38
Obr. 15. Polární grafy zobrazují chemické parametry půdních vrstev ve hloubce 3-10 a 10-20 cm. Vlevo profily pod korunami stromů, vpravo nestíněné vegetací.....	39
Obr. 16. Polární grafy zobrazují chemické parametry půdních vrstev ve hloubce 20-30 a 30-40 cm. Vlevo profily pod korunami stromů, vpravo nestíněné vegetací.....	40
Obr. 17. Polární grafy zobrazují chemické parametry půdních vrstev ve hloubce 40-50 a 50-60 cm. Vlevo profily pod korunami stromů, vpravo nestíněné vegetací.....	41
Obr. 18. Polární grafy zobrazují chemické parametry půdních vrstev ve hloubce 60-70 cm. Vlevo profily pod korunami stromů, vpravo nestíněné vegetací.....	42
Obr. 19. EDTA extrahovatelné frakce Al a Co (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.....	43
Obr. 20. EDTA extrahovatelné frakce Cr a Cu (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.....	44
Obr. 21. EDTA extrahovatelné frakce Fe a Mn (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.....	45
Obr. 22. EDTA extrahovatelné frakce Ni a Pb (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.....	46
Obr. 23. EDTA extrahovatelné frakce V a Zn (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.....	47

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Složení průmyslových koncentrátů, tavících přísad, kamínků, strusek a popílků během výroby Cu různými hutnickými technologiemi, v (%) 2001. (Upraveno podle: Davenport et al., 2002).	6
Tab. 2. Základní informace o profilech: vzdálenost od hutí, vegetační pokryv, typy půd a zeměpisná poloha. Chyba! Záložka není definována.	
Tab. 3. Tabulka certifikovaných a změřených hodnot standardních referenčních materiálů během stanovení celkových koncentrací kovů pomocí ICP-MS.	28
Tab. 4. Certifikované a změřené hodnoty standardních referenčních materiálů v rámci stanovení koncentrací EDTA extrahovatelných kovů a koncentrace celkové síry (TS).	29
Tab. 5. Intervaly hodnot půdního pH v profilech různě vzdálených od hutě.	31
Tab. 6. Intervaly hodnot celkového uhlíku (TC) a celkové síry (TS) v profilech různě vzdálených od hutě.	31
Tab. 7. Intervaly hodnot kationtové výměnné kapacity (CEC) v profilech různě vzdálených od hutě.	32
Tab. 8. Intervaly hodnot celkových koncentrací kovů a jejich mediány (mg/kg suché půdy) v profilech různě vzdálených od hutě.	33
Tab. 9. Intervaly hodnot koncentrací kovů extrahovatelných EDTA a jejich mediány (mg/kg) v profilech různě vzdálených od hutě.	34
Tab. 10. Součtová koncentrace kovů (součet koncentrací všech vrstev) v jednotlivých profilech. V závorce souhrnná uvolnitelná část kovu pomocí EDTA v procentech.	48
Tab. 11. Korelační matice (Pearsonovy korelační koeficienty, statisticky významná korelace na hladině významnosti $p < 0,05$). Tučně jsou vyznačeny silné ($>0,5$) korelace.	48

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BS	bazická saturace
CEC	kationová výměnná kapacita
C-min	carbon transformation/mineralisation
CRM	certifikovaný referenční materiál
DTPA	diethylenetriaminpentaoctová kyselina
EC50	effective concentration 50
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ISO	International Organization for Standardization
IUSS	International Union of Soil Sciences
LC50	lethal concentration 50
LGÚ PŘF UK	Laboratoře geologických ústavů PŘF UK
LOEC	lowest observed effect concentration
NCSS	Number Cruncher Statistical System
NIST	National Institute of Standards and Technology
N-min	nitrogen mineralisation
NOEL	no observed effect concentration
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenoly
PE	polyethylen
PŘF UK	Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
RSD	relativní směrodatná odchylka
SIR	substance-induced respiration
TC	celkový uhlík
TNT	trinitrotoluen
TS	celková síra
ÚGMNZ	Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů
v%	objemová procenta
v/w	objem/hmotnost
W%	hmotnostní procenta

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA I Referenční profily. Barva podle Munsellových tabulek, pH půdy, hmotností podíl celkového uhlíku (TC), koncentrace celkové síry (TS), bazická kapacita (BC) a kationtová výměnná kapacita (CEC).	I
PŘÍLOHA II Profily 8 km od hutě. Barva podle Munsellových tabulek, pH půdy, hmotností podíl celkového uhlíku (TC), koncentrace celkové síry (TS), bazická kapacita (BC) a kationtová výměnná kapacita (CEC).	I
PŘÍLOHA III Profily 3,6 km od hutě. Barva podle Munsellových tabulek, pH půdy, hmotností podíl celkového uhlíku (TC), koncentrace celkové síry (TS), bazická kapacita (BC) a kationtová výměnná kapacita (CEC). Ladislav Konečný: Mobilita anorganických kontaminantů a jejich toxicita v půdních profilech v oblasti hutě Mufulira (Copperbelt, Zambie).	II
PŘÍLOHA IV Referenční profily. Celkové koncentrace jednotlivých kovů stanovené ICP-MS. Hodnoty Zn naměřeny ICP-OES.....	II
PŘÍLOHA V Profily 8 km od hutě. Celkové koncentrace jednotlivých kovů stanovené ICP-MS. Hodnoty Zn naměřeny ICP-OES.....	III
PŘÍLOHA VI Profily 3,6 km od hutě. Celkové koncentrace jednotlivých kovů stanovené ICP-MS. Hodnoty Zn naměřeny ICP-OES.....	III
PŘÍLOHA VII Referenční profily. Celkové koncentrace jednotlivých kovů extrahovatelných kyselinou EDTA. Měřeno pomocí ICP-MS.....	IV
PŘÍLOHA VIII Profily 8 km od hutě. Celkové koncentrace jednotlivých kovů extrahovatelných kyselinou EDTA. Měřeno pomocí ICP-MS.....	IV
PŘÍLOHA IX Profily 3,6 km od hutě. Celkové koncentrace jednotlivých kovů extrahovatelných kyselinou EDTA. Měřeno pomocí ICP-MS.....	V
PŘÍLOHA X Pracovní verze zprávy o provedeném testu toxicity (v anglickém jazyce).	VI

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za vytyčení konceptu a kontrolu diplomové práce, paní Marii Fayadové za pomoc s přípravou vzorků a RNDr. Ondřeji Šebkovi a prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi CSc. za provedení chemických analýz.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením mého školitele doc. RNDr. Vojtěcha Ettlera, Ph.D. Veškeré použité prameny jsou řádně citovány v textu a uvedeny v seznamu literatury.

V Lomu, dne 26. 8. 2011

Ladislav Konečný

Huť jsou považovány za významný zdroj znečištění, díky plyným i pevným emisím (Rao, 2006; Ruan et al., 2008), které mohou způsobit kontaminaci půd v jejich blízkosti (Martley et al., 2003; Kelm et al., 2009; Kříbek et al., 2010). Obecně lze říci, že kovy vyskytující se v hutních emisích, se kumulují především v povrchových vrstvách půdy (Nikonov et al., 2001; Ettler et al., 2004), ale pro pochopení jejich migrace do hlubších vrstev půdního profilu je zapotřebí studovat jednotlivé vrstvy půdního profilu v relativně malých intervalech (Ruan et al., 2008). Podobně znalost celkové koncentrace kovů přítomné v půdách poskytuje pouze omezené informace o jejich potencionálních vlastnostech a biodostupnosti. Každý kov interaguje s různými komponentami půd odlišným způsobem a tyto interakce předurčují jejich mobilitu a dostupnost (Ahumada et al., 1999; Kabala a Singh, 2001). Ve vodě rozpustné a vyměnitelné formy kovů jsou považovány za vysoce mobilní a dostupné pro rostliny, zatímco kovy zabudované do krystalické mřížky jílových minerálů se jeví jako relativně imobilní (Kabala a Singh, 2001). Další formy kovů například asociované s karbonáty, navázané na povrch Al, Mn a Fe oxidů nebo v komplexních sloučeninách s organickou hmotou mohou být reálně snadno dostupné, ale i pevně vázané v závislosti na fyzikálně-chemických podmínkách v půdě (Kabala a Singh, 2001). Proto množství jílových minerálů a organické hmoty, pH, přítomnost Al, Mn a Fe oxidů jsou považovány za nejdůležitější parametry ovlivňující mobilitu a biodostupnost kovů v půdách (Rieuwerts, 2007). Za přirozených podmínek se obvykle vyskytuje jen malá frakce stopových kovů v biodostupných formách, ale v kontaminovaných půdách se může vyskytovat až 60% z celkové koncentrace kovů ve snadno vyměnitelné formě (Karczewska et al., 1998).

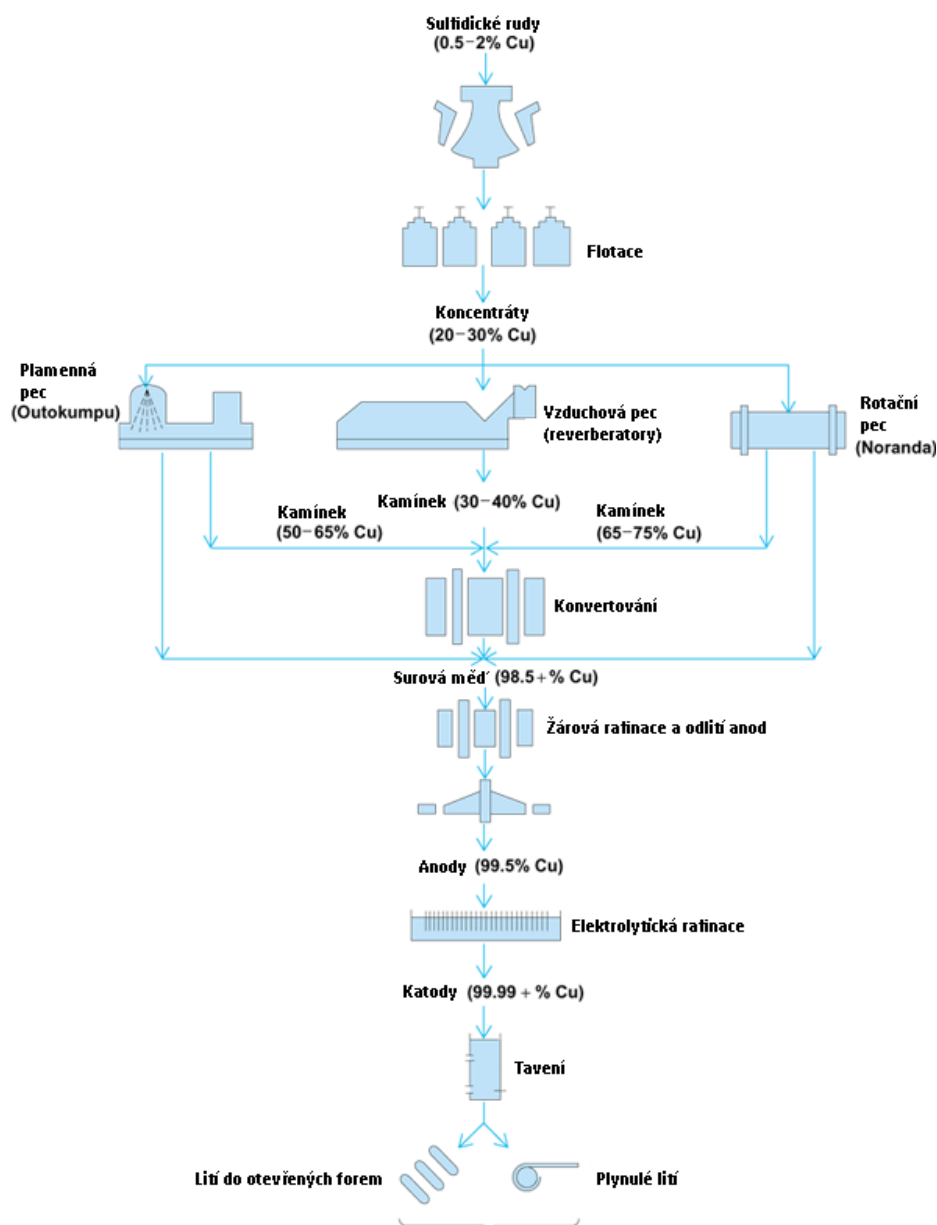
Huť v Mufuliře dokázala do roku 2004 zpracovávat přibližně 400000 t měděného koncentrátu ročně, původem z přílehlých dolů v Mufuliře a Nkaně (Ross et al., 2004). I další mědinové rudy, které zpracovávala, pocházely z okolních těžebních operací v Zambii a Demokratické republice Kongo. Původní uspořádání huť bylo uzpůsobeno pro příjem a zpracování koncentrátu, jeho následné tavení a konvertování a konečně i žárovou rafinaci. Vzniklé měděné anody byly v blízké továrně elektrickou rafinací přeměněny na vysoce čistou katodovou měď. Do roku 2006, kdy byla huť modernizovaná, zde nebyl přítomen žádný systém čistící spaliny a všechny odpadní plyny včetně popílků vznikajících při tavení a konvertování mědi byly vypouštěny do atmosféry (zhruba 94000 t SO₂ ročně). Strusky byly deponovány na nedalekou skládku (Ross et al., 2004).

Cílem této práce je zjistit, jestli jsou kovy koncentrované ve svrchních vrstvách půdy (Kříbek et al., 2010) v blízkosti huti Mufuliria mobilní a migrují do nižších vrstev půdního profilu. Mobilita kovů byla hodnocena na základě stanovení celkových koncentrací vybraných kovů, uhlíku a síry, určení hodnot CEC a extrahovatelnosti kovů pomocí EDTA v 9-10 vrstvách půdy v každém ze šesti profilů. Provedená zkouška inhibice reprodukce roupic (*Enchytraeus crypticus*) pak umožnila zhodnotit vliv zkoušených vzorků půd na rozmnožování tohoto bezobratlého organismu.

2 VÝROBA MĚDI A KONTAMINACE PŮD V BLÍZKOSTI HUTÍ

Měď se vyskytuje v zemské kůře často v podobě sulfidických minerálů, zejména chalkopyritu (CuFeS_2), bornitu (Cu_3FeS_4) a chalkozínu (Cu_2S). Koncentrace těchto minerálů v rudním tělese bývá však nízká. Obvykle měděné rudy obsahují od 0,5% (povrchové doly) do 1-2% čisté mědi (podpovrchové doly) (Davenport et al., 2002). Měď je vyráběna z takových rud jejich obohacováním, tavením a rafinací (obr. 1).

Měď se také nachází v daleko menším rozsahu i v dalších minerálech (např. karbonátech, oxidech, hydrosilikátech, sulfátech). Čistá měď je obvykle z těchto minerálů získávána za pomoci hydrometalurgických metod. Stejný proces výroby je použit i v případě chalkozínu (Cu_2S).



Obr. 1. Hlavní výrobní procesy nezbytné pro získání mědi ze sulfidických rud. Rovnoběžné linie označují alternativní metodu zpracování. (Upraveno podle: Copper metallurgy, <http://www.accessscience.com>).

2.1 Extrakce mědi ze sulfidických rud

Zhruba 80% mědi pochází ze sulfidických rud (Davenport et al., 2002). Minerály mědi sulfidického typu nejsou ve vodě snadno rozpustné, proto se pro získání mědi v naprosté většině případů využívají pyrometalurgické procesy.

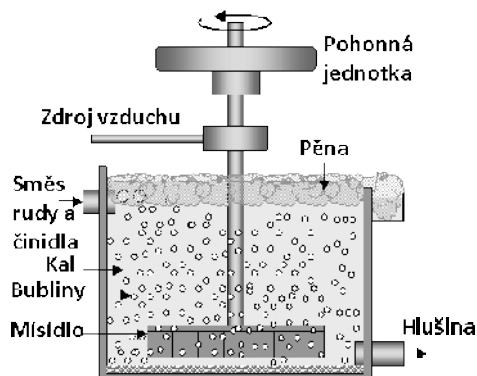
Postup při získávání mědi pyrometalurgickou cestou:

- vytvoření koncentrátu ze sulfidických minerálů za pomoci pěnové flotace
- tavení tohoto koncentrátu pro získání koncentrovaného měděného kamínku
- konvertování roztaveného kamínku na surovou měď
- žárová a elektrolytická rafinace surové mědi na vysoce čistou měď

2.1.1 Koncentrace za pomoci pěnové flotace

Sulfidické rudy těžené po roce 2002 obsahují většinou málo Cu (0,5-2%), aby mohly být přímo taveny (Davenport et al., 2002). Spotřeba fosilních paliv pro tavení takového množství hlušiny by byla příliš vysoká. Proto jsou sulfidické minerály mědi přítomné v rudách pomocí flotace izolovány a koncentrovány a následně taveny.

Nejefektivnější metoda izolace minerálů mědi z rudy je tzv. pěnová flotace (obr. 2). Selektivita flotace je řízena za pomoci činidel, která učiní minerály mědi hydrofobními (nesmáčivými), zatímco ostatní látky zůstanou smáčivé. Minerály mědi tak mohou stoupat vzhůru vodním sloupcem nesené bublinami vzduchu, zatímco ostatní látky zůstávají na dně. Nakonec částice měděných minerálů, koncentrované v pěně (kolem 30% Cu), přetečou z flotační komory. Před flotací se musí měděná ruda rozdrtit a rozemlít na jemný materiál, protože flotace i následné tavení dosahují vyšší výtěžnost při použití jemnější frakce materiálu.

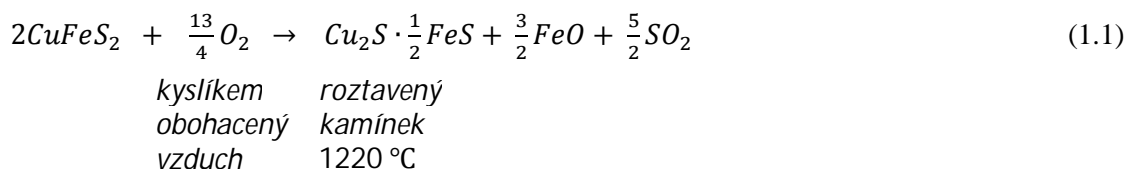


Obr. 2. Schematický řez flotační jednotkou. Činidla způsobí, že sulfidické minerály mědi přilnou ke vzduchovým bublinám, které na povrchu vytvoří pěnu. Po odstranění vody z pěny vzniká koncentrát vhodný pro tavení. Sedlina prochází flotací několikrát, než je odstraněna jako hlušina. Existuje mnoho typů i velikostí (až 100 m³) flotačních jednotek. (Upraveno podle: Froth Flotation, <http://year7hawkesdale.wikispaces.com>).

2.1.2 Tavení na kamínek

Tavení na kamínek probíhá ve velké peci s vysokou teplotou (1250 °C). Tavením flotačního koncentráту dochází k oxidaci S a Fe a ke vzniku roztavené, mědi bohaté sulfidické fáze (kamínku). Oxidačním činidlem je ve většině případů kyslíkem obohacený vzduch.

Příklad chemické reakce tavení:

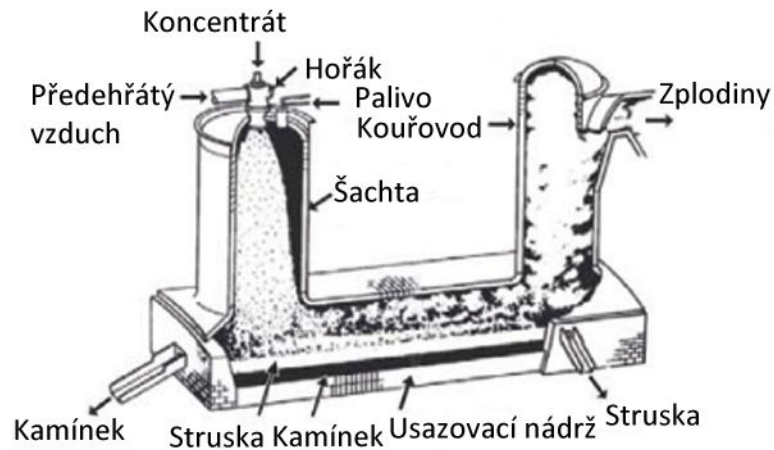


Produkty tavení jsou (i) roztavený sulfidický kamínek (45-75% Cu) obsahující většinu Cu přítomnou v koncentrátu a (ii) roztavená oxidy bohatá struska. Roztavený kamínek je následně transformován (oxidován) v konvertoru do podoby surové mědi. Zpracováním strusek se získá zbývající měď a následně jsou prodány nebo deponovány. Odpadní plyny vzniklé během tavení se skládají z SO₂, N₂ (původem ze vzduchu použitého k oxidaci koncentrátu) a malého množství CO₂, H₂O a volatilních částic různých nečistot. Koncentrace SO₂ v odpadních plynech se obvykle pohybuje mezi 10-60 v% a závisí především na podílu O₂ ve spalovaném plynu, množství vzduchu, které se dostane do pece, a na jakosti vyráběného kamínku. Procentuální zastoupení SO₂ v odpadních plynech v posledních letech vzrostlo. Důvodem je používání O₂ ve zvýšené míře během tavení, což snižuje produkci N₂ a uhlovodíkových plynů. Odpadní plyny mohou také obsahovat značné množství popílku (až 0,3 kg/Nm³; Nm³ = normální m³; objem plynu za normálních podmínek, tedy při teplotě 0°C a tlaku 101,325 kPa). Popílek se skládá z (i) malých nezreagovaných částic koncentrátu a tavidel, (ii) kapek kamínku/strusky, které zůstaly ve vznosu plynu, (iii) mikročástic As, Sb, Bi, Pb. Popílek také většinou obsahuje až 20-40% Cu (tab. 1), proto bývá často recyklován (Davenport et al., 2002). Kvůli nepříznivým vlivům SO₂ na životní prostředí musí být odstraněny před vypuštěním plynů do atmosféry. Toto je téměř vždy řešeno přeměnou SO₂ na kyselinu sírovou. Obvykle měděné hutě generují 2,5-4 t H₂SO₄ na tunu vyrobené mědi v závislosti na poměru S/Cu ve zdrojové rudě (Davenport et al., 2002).

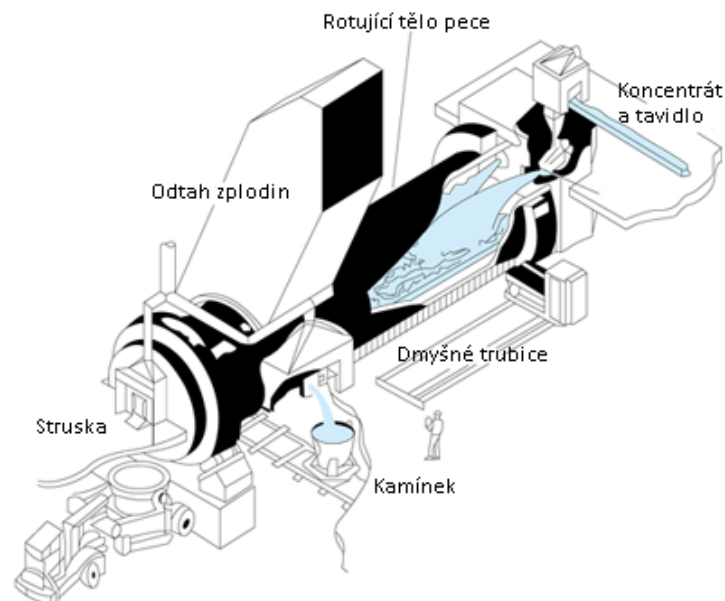
Během tavení na kamínek je velmi důležité, aby se do strusky dostávalo co nejméně Cu. To je zajištěno:

- a) podpořením nemísivosti kamínku a strusky přidáváním tavidla do pece (např. SiO₂)
- b) udržováním dostatečně vysoké teploty v peci, tak aby byla struska roztavená a kapalná

Tavení na kamínek je nejčastěji prováděno v plamenných a rotačních pecích (obr. 3 a 4). V menším rozsahu pak v pecích s horním vháněním vzduchu (Mitsubishi, Isasmelt, Ausmelt) a pecích šachtových, vzduchových (reverberatory) a elektrických (Davenport et al., 2002).



Obr. 3. Řez plamennou pecí společnosti Outokumpu ukazuje, že tavení probíhá v šachtě pece. (Upraveno podle: King, 2007).



Obr. 4. Schematický řez rotační pecí společnosti Noranda během tavení na kamínek. Pec je schopná zpracovat 120–140 tun koncentrátu za hodinu, měří 5,1–5,3 m v průměru při délce 21–26 m. (Upraveno podle: Noranda Inc., Canada, 2000, <http://www.noranda.com>).

Tab. 1. Složení průmyslových koncentrátů, tavících přísad, kamínků, strusek a popílků během výroby Cu různými hutnickými technologiemi, v (%) 2001. (Upraveno podle: Davenport et al., 2002).

Název hutí a technologie	Koncentrát					Tavidlo			Kamínek				Struska						Popílek					
	Cu	Fe	S	SiO ₂	ostatní	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ostatní	Cu	Fe	S	O	Cu	SiO ₄	Fe _{tot}	Fe ₃ O ₄	S	Al ₂ O ₃	ostatní	Cu	Fe	S	SiO ₂	ostatní
Caraiha Outokumpu flash	32	23	28	9	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1 MgO 1	98		2	62	12	22		1,8	31	42	16	0,5		MgO 2	29			7	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1
Norddeutsche Outokumpu flash	33	24	31	5	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1 Zn 1	85,95	5	CaO 2	65	12	22	1	1,5	32	39	5	0,6	4	CaO 3 MgO 1	26	15	12	3	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1
Toyo Outokumpu fla.	32	25	30	6		73	10	Fe ₂ O ₃ 4	63	10	22		1,3	33	37	13	0,6	5	CaO 1 MgO 2	20	15	9	7	
Chino Inco flash	29	25	32	7	Al ₂ O ₃ 1	90	4	Fe 2 Cu 2	59	16	23	Fe ₂ O ₃ 4	0,8	34	43	4	1	3		30	17	12	7	CaO 2
Caletones Teniente	32	25	30	6	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1 další 4	95	2	3	74	4	20	1	6 až 8	27	38	16	2,7	4	CaO 1 3	34	6	11	4	Al ₂ O ₃ 1
Port Kembla Noranda	31	28	31	5	Al ₂ O ₃ 1 CaO 1 MgO 1	96			72	6	20		2	30	46	15	0,8	2	CaO 3	34	23	23	7	Al ₂ O ₃ 2
Sterlite, India Isasmelt	30	28	31	9	CaO 2	85	1	4	63	13			0,7	29	44	3	0,7	4,9	CaO 3	33	32		10	
Olympic Dam OK flash direct to copper	41 až 56	16 až 23	25 až 30	3	Al ₂ O ₃ 1	95	1	Fe ₂ O ₃ 2	99		0,8	0,4	20 až 24	15 až 20	30 až 40		0,1	3	CaO 0,1	36	14		3	SO ₄ 30
Gresik Mitsubishi	32	25	31	9	Al ₂ O ₃ 2 CaO 0,5	90	3	1	68	8	22		0,7	33	39	2	0,5	5	CaO 6	63	9	19	1	
Onsan Mitsubishi	32	23	29	8	Al ₂ O ₃ 2 CaO 0,4	82	4	Fe 5	69	8	22		9	34	38	3	0,4	5	CaO 5	17	5	9	1	0,3
Onahama Reverberatory	33	23	28	7	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1 MgO 0,4	88	4	Fe 1,3 CaO 0,7	44	26	26		0,7	32	37	3	1	5	CaO 4	13	13	5	24	CaO 3

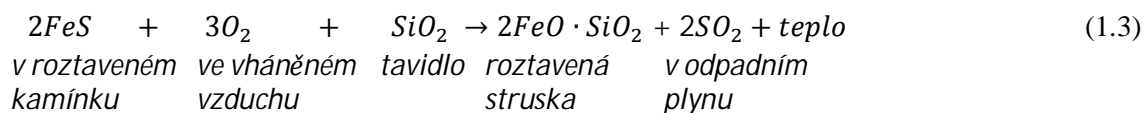
2.1.3 Konvertování mědi

Konvertování mědi spočívá v oxidaci roztaveného kamínku vzduchem, případně vzduchem s přídavkem kyslíku, čímž dochází k odstranění Fe a S z kamínku a vzniku surové mědi (99% Cu). K tomuto účelu se nejčastěji používá válcový Peirce-Smithův konvertor (obr. 5) (Davenport et al., 2002).

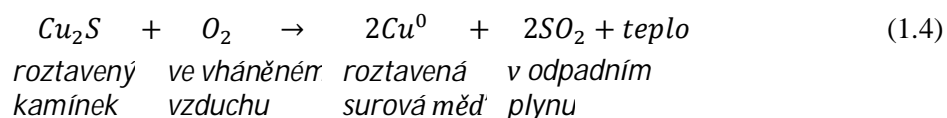
Tekutý kamínek (1200 °C) je transportován z tavicí pece ve velkých tavicích kotlech a následně nalit hlavním plnicím otvorem do konvertoru. Poté se konvertor začne otáčet podle své nejdelší osy a po celé jeho délce je dovnitř dmyšnými trubicemi vháněn vzduch nebo vzduch obohacený kyslíkem. Teplo uvolněné v konvertoru oxidací Fe a S je dostatečné, aby byl proces autotermální (soběstačný ve smyslu potřeby tepelné energie) (Davenport et al., 2002).

Konvertování probíhá ve dvou po sobě následujících fázích:

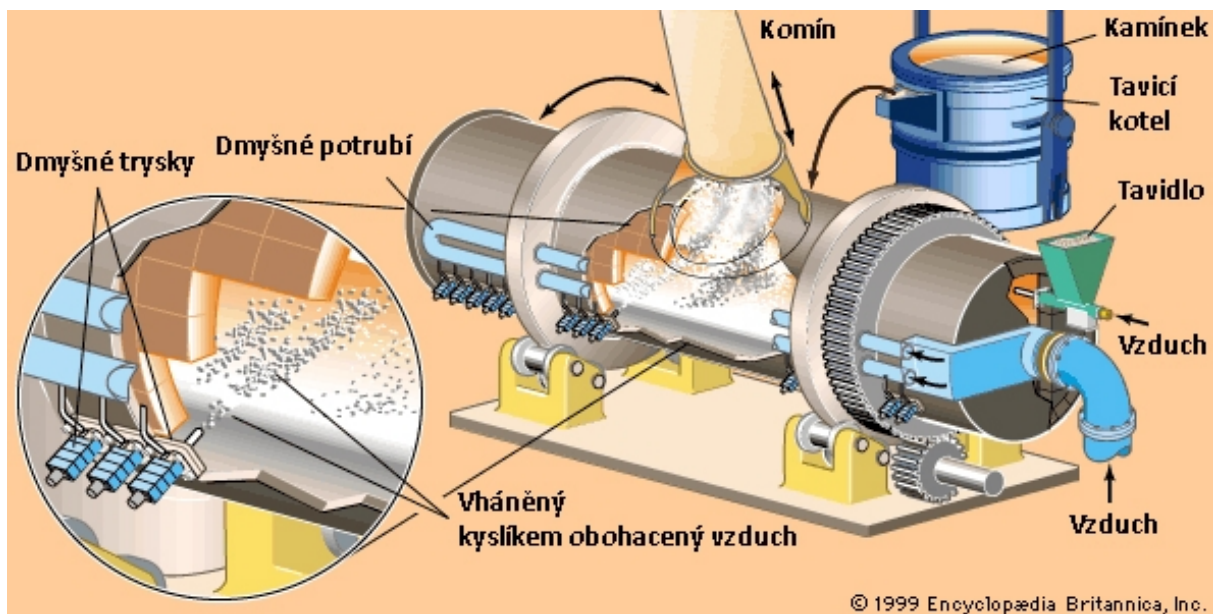
a) fáze eliminace FeS a vzniku strusky



b) fáze vzniku surové mědi (blistru)



Vznik surové mědi je podmíněn nízkou koncentrací Fe (<1%) v kamínku, proto může být až na tuto koncentraci odstraněno ve formě strusky z konvertoru (Davenport et al., 2002). Podobně, podstatná část oxidace mědi neproběhne dříve, než obsah S navázaného na měď neklesne zhruba pod 0,02 W% (Davenport et al., 2002). Výsledná surová roztavená měď (blistr) pak směřuje na rafinaci. Kvůli silně oxidačním podmínkám a rotačnímu pohybu konvertoru obsahují strusky nevyhnutelně 4-8% Cu. Tato měď je zpětně získávána sedimentací nebo pěnovou flotací. Vedlejším produktem obou reakcí (1.3 a 1.4) v konvertoru jsou SO₂ v odpadních plynech v koncentraci 8-12 v%. Tyto plyny jsou smíseny s hutními plyny a přeměněny na kyselinu sírovou. Nicméně během plnění a slévání konvertoru dochází často k únikům SO₂ do atmosféry.



Obr. 5. Peirce-Smithův konvertor pro výrobu surové mědi z kamínku. Obvyklá denní produkce Cu se pohybuje mezi 200-600 t. Vzduch obohacený kyslíkem je vháněn do kamínku pomocí dmyšných trysek. Zplodiny jsou odváděny komínem nad hlavním plnicím otvorem. (Upraveno podle: *Side-blown copper-nickel matte converter*. Art. *Encyclopædia Britannica Online*. Web. 8 Aug. 2011. <http://www.britannica.com/EBchecked/media/113914/A-side-blown-copper-nickel-matte-converter>).

2.1.4 Žárová a elektrolytická rafinace surové mědi

Surová měď zpracovaná předcházejícími procesy je elektrochemicky rafinována na vysoce čistou katodovou měď. Výsledná měď obsahuje méně než 20 ppm nežádoucích nečistot a lze ji tak použít v elektronice i pro jiné účely (Davenport et al., 2002).

Elektrolytická rafinace vyžaduje silné, tenké, ploché anody, které jsou prokládány katodami v rafinační jednotce. Tyto anody jsou odlité ze surové mědi, ze které byla odstraněna S a O žárovou rafinací.

Elektrolytická rafinace mědi zahrnuje:

- a) elektrochemické rozpuštění Cu z anod obsahující nečistoty a vznik $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ elektrolytu
- b) elektrochemické pokovení ocelových nebo měděných katod mědí z elektrolytu (bez dalších příměsí)

Měď je uchována v podobě katod 7-14 dní a pak následuje jejich vyjmutí z rafinační jednotky. Elektrolyt představuje vodný roztok H_2SO_4 (150-200 kg/m³) a CuSO_4 (40-50 kg/m³), který obsahuje nečistoty a stopová množství organických přísad (Davenport et al., 2002). Mnoho nečistot přítomných v anodě (např. Au, Pb, Pt kovy, Sn) je nerozpustných v elektrolytu, ale nijak nezasahují do elektrolytické rafinace. Další nečistoty, částečně rozpustné v elektrolytu, např. As, Bi, Fe, Ni a Sb se neusazují na katodě spolu s Cu, díky nízkému napětí (0,3 V) v elektrolytické jednotce (Davenport et al., 2002). Přesto, aby nedocházelo k jejich akumulaci v elektrolytu a kontaminaci katody, musí být elektrolyt neustále po částech přefiltrován.

2.2 Půdy a průmyslové bodové zdroje znečištění

Kozlov et al. (2009) zkoumali dopad bodových zdrojů znečištění [8 hutí zpracovávající nikl a/nebo měď (Rusko, Finsko, Slovensko, Kanada), 6 hutí produkujících hliník (Rusko, Slovensko, Island), 2 tepelné elektrárny (Rusko), ocelárnu (Rusko) a továrnu na výrobu hnojiv (Litva)] na suchozemskou biotu.

Lokální znečištění půdy zůstává v blízkosti zdroje kontaminace i po snížení produkce emisí nebo po ukončení provozu. Přirozené vymývání antropogenních látek z půdy, např. kovů z kontaminovaných půd, může trvat dlouhou dobu (Barcan, 2002; Kozlov et al., 2009). Existuje také časová prodleva mezi poklesem produkce škodlivin a začátkem přirozené obnovy ekosystému, která například v případě hutě Monchegorsk v Rusku přesahuje 20 let (Zverev, 2009). Taková prodleva může být zkrácena pouze za pomoci relativně nákladných remediačních technik (Kozlov et al., 2009).

Zatímco se většina látek přítomná ve vypouštěných emisích ukládá blízko zdroje znečištění, některé látky kontaminují rozsáhlé oblasti až regionálního měřítka. Nejlepším příkladem regionálního znečištění je acidifikace, způsobená většinou emisemi látek obsahující síru a dusík, které reagují v atmosféře za vzniku kyselin (Kozlov et al., 2009).

Popílek, vypouštěný velkými hutěmi jako jsou Norilsk a Monchegorsk, lze detekovat i více než 2000 km od jeho zdroje (Shevchenko et al., 2003). I v místech jako je Grónsko (Johansen et al., 2000) nebo Antarktida (Wolff et al., 1999) byly zaznamenány zvýšené koncentrace kovů ze spadu v porovnání s předindustriálním obdobím.

Obecně se kvalita půdy snižuje s narůstajícím znečištěním. Změny půdního pH způsobené znečištěním jsou také závislé na zdroji znečištění, respektive na chemickém složení produkovaných emisí. Hutě zpracovávající barevné kovy produkují většinou SO₂, které mohou způsobit acidifikaci půdy. Variace v půdní morfologii a fyzikálních vlastnostech půdy souvisí spíše s tím, jaký má znečištění dopad na vegetaci. S úbytkem vegetačního pokryvu klesá efektivita ochrany půd před erozí a klesá také produkce humusu (Kozlov et al., 2009).

2.3 Kontaminace půd v okolí měděných hutí v sub-/tropických oblastech

Rozsah kontaminace blízkosti hutí závisí na mnoha faktorech např. velikosti a délce období provozu hutě, atmosférických podmínkách [převažující směr větru (Carrizales et al., 2006)], výšce komínu, fyzikálních a chemických vlastnostech emitovaných částic a množství kovů uvolněných do atmosféry. Na distribuci kovů má také dopad jejich mobilita. V případech, kdy jsou vzorky odebírány ze svahů, by měla být eroze půdy považována za další důležitý parametr. Může tak docházet za pomoci vodní a větrné činnosti k odnosu a vymývání různých částic uložených v povrchových vrstvách půdy. V takovém případě kovy a přidružené látky (z atmosférické depozice) jsou odnášeny z okolních svahů a akumulovány v náplavové oblasti (Martley et al., 2003).

Důsledkem provozu měděných hutí jsou výrazně vyšší koncentrace kovů, především Cu, dále Cd, Pb, Bi, Zn, Mo, Sn a polokovů As a Sb a síry, v povrchových vrstvách půdy ve srovnání s kontrolními nekontaminovanými oblastmi. To bylo například zjištěno v iránských Inceptsolech (Khorasanipour a Aftabi, 2011), v australských písčitéch a jílovitých půdách (Martley et al., 2003), v mexické těžební oblasti San Luis Potosi (Castro-Larragoitia et al., 1997; Vaasquez-Murrieta et al., 2006), v chilských entisolech (Neaman et al., 2009), v čínských zemědělských půdách (Liu et al., 2010), v zambijských Ferralsolech (Kříbek et al., 2010) a Oxisolech (Ettler et al., 2011). Koncentrace kovů poblíž měděných hutí mohou dosáhnout v půdách extrémních hodnot: například až 27410 mg Cu/kg v zambijských oxisolech (Ettler et al., 2011) nebo 39378 mg Zn/kg a 12141 mg Pb/kg v australských calcarosolech (Lamb et al., 2009). Koncentrace kovů a polokovů se ale často výrazně snižují se vzdáleností od hutě (Martley et al., 2003; Khorasanipour a Aftabi, 2011) a i s hloubkou od povrchu (Castro-Larragoitia et al., 1997; Neaman et al., 2009). Podobný trend lze sledovat i u půdního pH, které je v blízkosti měděných hutí relativně nízké a často se ještě snižuje s hloubkou (Kříbek et al., 2010; Ettler et al., 2011) a naopak zvyšuje se vzdáleností od hutě (Klump et al., 2003; Wang et al., 2007).

Termín "tropické půdy" není tak jednoznačný jak by se dalo usuzovat z geografického vymezení v jeho názvu. Z pedologického pohledu se tradičně mezi tropické půdy neřadí půdy pouští nižší zeměpisné šířky a pedogeneticky mladé, nepřilíš vyvinuté půdy, i když se vyskytují v tropickém pásu. Tropické půdy jsou tak především definovány klimatem, stupněm genetického vývoje s ohledem na zdrojový materiál a topografii. Samostatná identifikace tropických půd je pak částečně závislá na použitém klasifikačním systému.

3.1 Charakteristické vlastnosti tropických půd

Řada tropických půd se svým chemickým složením výrazně neodlišuje od půd mírného pásu. Zcela jistě to však neplatí o oxisolech a ultisolech (Rieuwerts, 2007), které jsou v tropickém podnebí dominantní (Naidu et al., 1997). Vlastnosti, které definují tropické půdy, mohou být shrnuty do následujících bodů: (i) v jílové frakci převládá kaolinit nad jílovými minerály typu 2:1, (ii) mají nízký obsah organické hmoty, (iii) a vysoký obsah Fe oxidů. Všechny tyto vlastnosti jsou v obecném smyslu výsledkem intenzivního a dlouhotrvajícího zvětrávání, vyluhování minerálů z půd a rychlých průběhem rozkladných procesů, které jsou zase přirozeným následkem relativně vysokých půdních teplot a srážkových úhrnů. Intenzivní zvětrávání a vyluhování vede k desilicifikaci, tedy odnosu SiO_2 a nárůstu zastoupení Al a Fe oxidů a jílových minerálů (většinou kaolinitu) oproti ostatním složkám (Rieuwerts, 2007).

3.2.1 pH půd

Klíčový efekt pH na sorpci stopových kovů v půdách je velmi dobře znám. Nízké pH půdy snižuje její sorpční schopnost a následně zvyšuje biodostupnost a mobilitu stopových kovů. King (1988) popsal, že většina změn v dostupnosti Cd, Co, Cu, Ni a Zn závisela v horizontech A, B i C tropických půd (ultisoly, alfisoly a entisoly) na pH. O zvyšující se adsorpci Cd a Pb oxisolem a ultisolem s narůstajícím pH se zmiňují také Appel a Ma (2002). Někdy však nejsou závěry o vlivu pH tak jednoznačné. Adsorpce Cd, Cr a Ni brazilskou tropickou půdou velmi výrazně korelovala s pH, narozdíl od Cu, Pb a Zn (Gomes et al., 2001). Stejně tak celkové koncentrace Zn a Cu vůbec nekorelovaly s pH v indických oxisolech a ultisolech (Katyal a Sharma, 1991). De Matos et al. (2001) uvedli, že záchyt Cd, Cu, Pb a Zn brazilskými ultisoly a oxisoly nesouviselo vůbec s pH. Hooda a Alloway (1998) srovnávali vliv půdních vlastností na sorpci Cd a Pb v indických semiaridních a v anglických půdách a dospěli k závěru, že vyšší pH půdy automaticky neznamená větší sorpční kapacitu pro všechny stopové kovy.

3.2.2 Organická hmota

Je všeobecně známo, že půdní organická hmota ovlivňuje chování stopových kovů. Půdní organická hmota disponuje velkou kationtově výměnnou kapacitou (CEC) a kationty kovů se tak mohou vázat pomocí sorpčních procesů na jejím povrchu (Rieuwerts, 2007). Rozpustná organická hmota hraje významnou roli při distribuci prvků napříč půdním profilem (Temminghoff et al., 1997). Nicméně v tropických oblastech mineralizuje humus rychleji, tudíž půdy inklinují k výrazně nižšímu obsahu organické hmoty. Lze tedy očekávat omezené působení organické hmoty na chování kovů v tropických půdách. Sodre et al. (2001) zjistili výrazný vliv přítomné organické hmoty na adsorpci Cu v brazilských jílových půdách. De Matos et al. (2001) studovali vliv vlastností půdy na retenci Cd, Cu, Pb a Zn v brazilských ultisolech a oxisolech a našli významnou pozitivní korelaci mezi záchytem Cu a Pb a organickou hmotou. Podobně adsorpce a záchyt Cu tropickými půdami silně závisely na koncentraci organické hmoty (Wilcke et al., 1999a; Gomes et al., 2001). V jiném případě oxisol nevratně navázal mnohem více Pb než ultisol, pravděpodobně kvůli vyššímu obsahu organické hmoty a hydroxidů (Appel et al., 2003). Analogicky byly přisouzeny akumulace Cu, Ni, Pb a Zn v povrchových vrstvách zimbabwských půd interakci s organickou hmotou (Nyamangara a Mzezewa, 1999). Zhang et al. (2006) popsali, že hlavním faktorem určujícím přítomnost As v půdních profilech čínských subtropických půd byla organická hmota. Rozpustné formy organické hmoty mohou výrazně ovlivnit mobilitu a distribuci určitých stopových kovů (Temminghoff et al., 1997). Zvýšenou koncentraci Cu v hlubších částech nigerijských profilů ultisolů a alfisolů zdůvodnili Mbila et al. (2001) právě mobilní Cu vázanou na rozpustnou organickou hmotu. Islam et al. (2000) uvedli tvorbu organometalických komplexů jako hlavní proces zodpovědný za vyluhování As, Cu, Pb a Zn z bangladéšských tropických půd a následnou migraci do blízkého jezera.

3.2.3 Jílové minerály

Na existující souvislosti mezi jílovými minerály a koncentrací stopových kovů, respektive důležitost jílové frakce při sorpci kovů, upozorňují například Katyal a Sharma (1991), kteří zjistili, že celkové koncentrace Cu a Zn v indických oxisolech a ultisolech korelují s přítomným množstvím jílových minerálů. Podobně Munkholm et al. (1993) našli souvislost mezi celkovými koncentracemi Cd, Cu, Ni, Pb a Zn (extrahovanými EDTA a DTPA) a přítomností jílu v kořenové zóně nigerijských savanových půd. Půdní jílové frakce mírného pásu, ve kterých obvykle převládají jílové minerály typu 2:1, jsou velmi dobře známé jako efektivní sorbenty stopových kovů. A právě jílové minerály typu 2:1 se považují za nejdůležitější při sorpci stopových kovů. Nicméně v tropických půdách často převládají jílové minerály typu 1:1 (například kaolinit) důsledkem intenzivních zvětrávacích procesů. Výrazně nižší CEC jílových minerálů typu 1:1 pak vede k domněnce, že jílová frakce v tropických půdách nebude hrát tak významnou roli při retenci kationtů stopových kovů. Například umělá kontaminace portorikánských půd (mollisoly, oxisoly a ultisoly) Cd a Pb ukázala, že mollisol má nejvyšší sorpční schopnosti, zatímco oxisol nejnižší. Mollisol měl ze všech tří půd nejvyšší CEC a obsah jílových minerálů typu 2:1 (Appel a Ma, 2002). Podobně Kookana a Naidu (1998), kteří porovnávali sorpci Cd

v australském oxisolu a novozélandském alfisolu zdůvodnili vyšší sorpční schopnost alfisolu přítomností illitu. Tato zjištění podporují obecný názor, že sorpční schopnost jílových minerálů typu 1:1 je malá.

3.2.4 Fe a Al oxidy

Fe a Al oxidy/hydroxidy jsou důležitou komponentou tropických půd ovlivňující sorpci kovů. Například distribuce stopových kovů (Cu, Ni, Pb a Zn) v nigerijském ultisolu korelovala s Fe oxidy (Mbila et al., 2001). Celkové, EDTA a DTPA extrahovatelné koncentrace Cd, Cu, Ni, Pb a Zn významně korelovaly se zastoupením hydroxidů v nigerijských savanových půdách (Munkholm et al., 1993). Roquin et al. (1990) popsali spojitost mezi As a Cu a hydroxidy železa v malijských lateritických půdách. Wilcke et al. (1999a) poukazují na možnou souvislost Cu a špatně vykrystalizovanými Fe oxidy v kostarických půdách (oxisol, andisol, mollisol a inceptisol). Podle Alexandre et al. (1995) Fe minerály (spolu s organickou hmotou) byly zodpovědné za retenci Cu v brazilských tropických půdních profilech. Podle Zarcinas et al. (2004) pak celkové koncentrace Co, Ni, Pb a Zn v malajských zemědělských půdách významně korelovaly s Al a Fe.

3.3 Distribuce stopových kovů v tropických půdách

Zaayah et al. (2004) za pomoci sekvenční extrakce zjistili, že podíly vyměnitelného Cu, Pb, Zn a Ni (z celkové koncentrace kovů) jsou v malajských ultisolech 1,3%, 7,9%, 2,4% a 9% a inceptsolech 4,9%, 5,7%, 0,8% a 1,6%. Podle Hanafi a Salwa (1998) bylo až 50% celkového Cd přítomné ve vyměnitelné formě. Některé studie uvádějí na základě sekvenční extrakční analýzy, že největší část stopových kovů je vázána na organickou frakci. Například většina Cu v nigerijských a malijských půdách byla vázána na organickou hmotu (Nbika et al., 2001; Soumare et al., 2003). V keňských půdách se Cd vyskytovalo především v organometalických komplexech a dále pak vázané na Fe oxidy (Huang, 1999). V jiných případech je hlavním vazebným partnerem stopových kovů frakce Fe-Mn oxidů. Až 49% Zn se vyskytovalo ve frakci Fe-Mn oxidů v malajských půdách (Hanafi a Salwa, 1998). Wilcke et al. (1999b) popsali, že více než 67% stopových kovů (Cd, Cu, Pb) bylo silně vázáno na Fe oxidy a silikáty zejména ve svrchní části brazilských půd. K zajímavému zjištění dospěli Wilcke et al. (1998a); sekvenční extrakční analýzou kostarických oxisolů, andisolů, mollisolů a alfisolů zjistili, že pouze v andisolu byla distribuce stopových kovů značně odlišná ve srovnání s půdami mírného pásu.

3.4 Mobilita a distribuce kovů napříč půdním profilem

Undom et al. (2004) studovali distribuci Cd, Cu, Pb a Zn v nigerijských ultisolech a vyšší koncentrace těchto kovů (v porovnání s referenčními profily) v horizontu Bt v kontaminovaných profilech vysvětlili jejich relativně vysokou mobilitou. Za pomoci loužící kolony byl zkoumán záchyt Cd, Cu, Pb a Zn v brazilském oxisolu a ultisolu. Cd a Zn vykazovaly vyšší mobilitu než Cu a Pb. V případě ultisolu projevily nejvyšší adsorbční schopnosti horizont A, v případě oxisolu horizont B (de Matos et

al., 2001). Navzdory vysokému úhrnu srážek nenalezli Mogollon et al. (1995) výrazný důkaz o přemísťování kovů napříč profilem venezuelských tropických půd. Imobilitu kovů vysvětlili autoři vápnitou povahou půd. Velmi pravidelně směrem do hloubky byly distribuovány kovy (Cd, Cu, Ni a Zn) v malajských ultisolech, oxisolech, alfisolech a inceptsolech (Fauziah et al., 2001). Jelikož chování jednotlivých kovů v půdě je odlišné, bývá jejich mobilita často zkoumána individuálně.

Nejvyšších koncentrací Cu byly nalezeny ve svrchních vrstvách kontaminovaných nigerijských půd. Ale výrazné koncentrace dalších kovů včetně Cu (v porovnání s kontrolní půdou) hlouběji v profilu poukazovaly na migraci kovů z povrchové vrstvy. Jelikož byla většina Cu vázána na organickou hmotu, autoři se domnívají, že právě tato forma představuje mobilní frakci (Mbila et al., 2001). Madyiwa et al., (2002) uvedli, že v zimbabwských znečištěných zemědělských půdách byly Cu a Zn více mobilní (ve směru do hloubky) oproti Ni a Pb. Brazílské oxisoly, ultisoly a alfisoly adsorbovaly v B horizontu méně Cd, Ni a Zn než Cu, ale více Cr a Pb než Cu (Gomes et al., 2001).

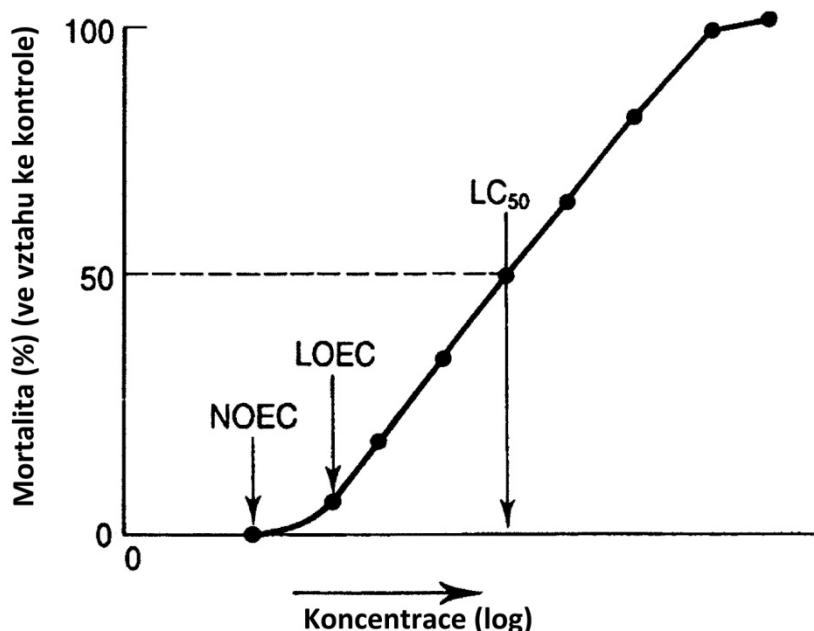
Olovo je v tropických půdách vázáno silněji než ostatní kovy (Gomes et al., 2001), jeho nejvyšší koncentrace se často nacházejí v povrchových vrstvách půdy (Rosolen, 2005) a bývá relativně málo mobilní napříč půdním profilem (Madyiwa et al. 2002). Nicméně Herpin et al. (2002) popsali, že koncentrace Pb a As v brazilských půdách, původně pastvinách, výrazně narůstala s hloubkou.

Zinek je většinou považován za relativně mobilní kov, případně je jeho retence v tropických půdách relativně malá (Gomes et al., 2001, Mbila et al., 2001; Gnadi a Tobschal, 2002; Madyiwa et al., 2002). Avšak v zimbabwských půdních profilech se obecně koncentrace celkového i extrahovatelného Zn snižovaly s hloubkou (Tagwira et al., 1993). Twining et al. (2004) uvedli, že pevně vázaný Zn v povrchových vrstvách australských lateritických půd může souviset s organickou hmotou.

Převládající tropické půdy, jako oxisoly a ultisoly, obecně charakterizuje přítomnost relativně chemicky neaktivních jílu, nízký obsah organické hmoty, nižší pH a výrazné zastoupení Al a Fe oxidů. Z těchto vlastností by se dalo usuzovat, že stopové kovy budou v tropických půdách relativně mobilní a biodostupné. Z nízkého pH tropických půd však automaticky nevyplývá vyšší mobilita kovů. Organická hmota hraje důležitou roli při retenci Cu a Pb, možná i Zn. Nicméně díky nízkému obsahu organické hmoty v tropických půdách nelze očekávat, že mobilita kovů směrem do hloubky bude nižší. Mnoho tropických půd obsahuje jílové minerály typu 2:1 a z tohoto hlediska se jejich schopnost adsorbovat stopové kovy příliš neliší od půd mírného pásu. Avšak dominantní typy tropických půd, oxisoly a ultisoly, jsou převážně kaolinitické a proto je jejich schopnost adsorbovat stopové kovy relativně omezená. Oxisoly, navzdory nízkému obsahu organické hmoty a jílových minerálů typu 2:1, jsou bohaté na Fe oxidy, které se jeví jako efektivní adsorbent většiny stopových kovů. Chemické srážecí procesy nehrají při retenci stopových kovů významnou roli. Může to být způsobeno tím, že všudypřítomné Fe a Al oxidy v tropických půdách jsou relativně nerozpustné. Souhrnně lze Cu, Cd, Ni a Zn v tropických půdách považovat v mnohých situacích za mobilní kovy (Rieuwerts, 2007).

4.1 Toxicita

Nebezpečnost chemických látek v životním prostředí může být definována ve smyslu jejich toxicity (Harrison, 2006). Typický test toxicity spočívá ve vystavení organismu (řasy, rostliny, bezobratlých) zvyšujícím se koncentracím chemické látky neboli toxikantu (látka, o které se domníváme, že na daný organismus bude působit toxicky). Základním předpokladem takového přístupu je, že skupinu testovaného druhu tvoří soubor jedinců s různou relativní odezvou na toxikant (Harrison, 2006). Malá skupina vykazuje vysokou citlivost na toxikant a toxický účinek se projevuje při jeho nízkých koncentracích, na většinu působí toxicky dávky v polovině koncentrační řady a nevelký soubor odolných jedinců reaguje až na vysoké koncentrace toxikantu. Efekt toxikantu na organismy se tak podobá log normálnímu rozdělení. Kumulativní distribuční křivka (obr. 6), typického sigmoidního tvaru, ukazuje rostoucí procento odezvy organismů, ve smyslu mortality, na zvyšující se koncentraci toxikantu průběhem času. LC₅₀ (lethal concentration 50) pak představuje vypočtenou koncentraci toxikantu, která vyvolá smrtící účinek u poloviny populace (Harrison, 2006). Expozicí rozumíme koncentraci toxikantu v daném testu a dobu vystavení organismu toxikantu, a proto je test toxicity ukázkou vztahu expozice (dávky) a odezvy. Doba expozice může být krátká (24 nebo 96 hodin), případně kratší než životní cyklus testovaného organismu, ale i delší, více než 28 dní. Takovýmito jednorázovými testy stanovujeme akutní toxicitu, tedy bezprostřední účinek látky na organismy.



Obr. 6. Zjednodušená sigmoidní křivka ukazuje vztah mezi koncentrací chemické látky (toxikantu) a jejím toxickým efektem v procentuální úmrtnosti testovaného organismu. Také je demonstrováno, jak jsou získávány parametry NOEC, LOEC a LC₅₀. (Upraveno podle: Harrison, 2006).

4.2 Testování toxicity – obecné předpoklady

Testy toxicity umožňují porovnávat toxicitu různých toxikantů a také srovnávat relativní citlivost rozličných organismů (Harrison, 2006). Na obrázku 6 jsou viditelné další dva stanovitelné indexy. Nejnižší pozorovaná účinná koncentrace (LOEC: Lowest Observed Effect Concentration) udává, při jaké koncentraci začíná látka působit toxicky. Pod tímto bodem se nachází NOEC (No Observed Effect Concentration), tedy nejvyšší testovaná koncentrace, při které nebyl pozorován statisticky významný účinek ve srovnání s kontrolní populací (Kočí, 2010).

Protože jsou chemikálie uvolněné do životního prostředí nejčastěji exportovány do vodního prostředí, jsou testy toxicity často založeny na vodních organismech (Harrison, 2006). Existují rozsáhlé databáze akutních toxicit různorodých chemikálií. Kritérii pro výběr vhodných organismů pro testování toxicity jsou: jejich snadné získání a uchovávání v laboratorních podmínkách, reprezentace určitého typu životního prostředí (např. sladkovodní, mořské, sedimentární případně půdní) a příslušnost k různým trofickým stupňům (např. primární producenti, primární až kvartérní konzumenti) (Harrison, 2006).

Mortalita (úmrtnost) představuje pouze jednu z možných konečných fází testu toxicity, častou při testech akutní toxicity. Při testech chronické toxicity (opakované vystavení organismu nízkým dávkám toxikantu po delší dobu) se obvykle hodnotí účinek na celkovou kondici a přežití organismů; například na růst, reprodukci (Harrison, 2006). V těchto případech se používá parametr efektivní koncentrace (EC50: Effective Concentration 50), tedy koncentrace při které nastala 50% redukce v růstu, reprodukci, případně jiné fyziologické funkci. Na molekulární úrovni se klade důraz na stanovení mechanismů toxicity. Chronické testy toxicity daleko lépe simulují toxický účinek toxikantu v životním prostředí (než akutní testy toxicity) zejména kvůli nižším expozicím po delší časové období (Harrison, 2006). Také hodnoty NOEC odvozené z výsledků chronických testů jsou mnohem nižší než u testů akutních. Nevýhodou chronických testů je jejich časová náročnost, celková složitost a náročnější vyhodnocování toxických účinků (Harrison, 2006).

V laboratoři stanovená toxicita kovů je obvykle vyšší než skutečná toxicita v životním prostředí zejména z důvodu “stárnutí“ kovů v půdě a měnící se aklimatizaci, adaptaci a snášenlivosti organismů v půdě (Posthuma et al. 2001; Chapman et al. 2003). Vhodnější přístup pro hodnocení toxicity kovů v půdě představuje buď experimentálně náročná polní zkouška, nebo využití mesokosmů (*in situ* oddělený úsek ekosystému umožňující simulaci dějů v okolním prostředí v malém měřítku) (Adams a Chapman, 2007). Navíc komplexní posouzení účinku kovů v životním prostředí spočívá v kombinovaném přístupu zahrnujícím chemické analýzy, testování toxicity a pozorováním půdních společenstev v terénu (Fairbrother 2003; Adams a Chapman, 2007).

Při hodnocení toxicity bychom také neměli zapomínat na dvě základní fakta. (i) Účinek jakékoliv látky na živý systém vždy závisí na její koncentraci dostupné buňkám. Proto neexistují žádné látky, které by byly vždy toxické. Abychom určili toxický efekt dané látky, potřebujeme stanovit vztah mezi její dávkou a odpovědí organismu (Sherameti a Varna, 2010). (ii) Některé ionty kovů patří k esenciálním látkám pro živé organismy (např. Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni a Zn pro rostliny), tedy při

nízkých koncentracích jsou kritické pro metabolismus buňky, avšak při vysokých koncentracích se stanou toxikanty (Marschner, 1995).

4.3 Biologické metody pro posouzení potenciálně kontaminovaných půd

Biologický přístup k testování toxicity kontaminovaných půd nabízí množství výhod, které ukáží limitované možnosti chemických analýz a laboratorního testování toxicity jednotlivých látek (Spurgeon et al., 2005):

- Přímé měření účinků na živou hmotu (biotu)
- Souhrnná odezva všech kontaminantů
- Začlenění interakcí kontaminantů s vlastnostmi půdy
- Integrace kombinovaného efektu jednoduchých a složitých směsí kontaminantů
- Výkonné nástroje pro rychlé zhodnocení stavu ekosystému, na základě přítomnosti/absenci komponent a funkcí zdravého ekosystému.

Při hodnocení rizika spojeného s kontaminací půdy je vhodné, aby byly biologické metody zahrnuty do jakéhokoliv systému hodnotícího kvalitu půd. Bylo vyvinuto množství nových i adaptovaných metod pro studium toxicity půd. Tyto testy hodnotí celou řadu parametrů od funkcí ekosystému až po genetické odezvy na molekulární úrovni a mohou být rozděleny do následujících kategorií (Spurgeon et al., 2005):

- Ekologické indikátory - tyto zkoušky měří odezvy ekosystému na funkční úrovni
- Bioindikátory - koncept bioindikátorů je založen na přítomnosti/absenci normálního chování organismů, čímž navrhuje sadu přípustných environmentálních podmínek
- Biotesty - laboratorní testy, při kterých je toxicita vzorku měřena jeho vystavením specifického organismu a měřením odezvy organismu během životního cyklu
- Biomarkery - jakékoliv biologické odezvy na environmentální chemikálii, na úrovni jedince případně nižší, které se odchylují od normálu
- Biosensory - analytická zařízení obsahující reagující biologický element, který je propojen se signálním měničem, který převádí koncentraci kontaminantu na měřitelnou odezvu.

V každé z těchto kategorií je zahrnuta řada procedur v různém stavu vývoje. Některé testy jsou dobře zavedené a existuje standardizovaný postup publikovaný státní nebo mezinárodní organizací. Další testy jsou popsány ve vědecké literatuře, ale nebyly ještě standardizovány; zbývající testy jsou stále ve vývoji a teprve se rozvíjejí. Dále budou stručně představeny standardizované testy pro testování toxicity v terestrickém prostředí.

4.4 Standardizované procedury

Celá řada organizací vydává standardizované průvodce pro testování ekotoxicity. Mezi mezinárodně platné a nejčastěji aplikované patří průvodce vydané Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) a International Organization for Standardization (ISO). Standardizované testy existují pro ekologické indikátory, biotesty a biosenzory využívající půdní mikrobiální komunity, individuální mikrobiální druhy, rostliny a bezobratlovce. Součástí procesu vzniku standardizovaného průvodce je podrobení každého testu mezilaboratornímu srovnání a ring testu (okružní testy). Tyto kroky jsou nezbytné, aby výsledný test byl dostatečně reprodukovatelný, citlivý a robustní. Ve všech případech byly testy původně vyvinuty pro regulační schválení jedné sloučeniny (obvykle produktu na ochranu rostlin) a někdy též pro testování odpadních vod. To znamená, že nebylo například zamýšleno jejich použití pro testování kontaminované půdy. Navzdory tomu jsou tyto testy čím dál více využívány také pro tento účel. Některé z testů jsou snáze přizpůsobitelné než jiné. Zvláště ty, které využívají odezvu vodního živočicha nebo rostliny, vyžadují manipulaci se vzorkem, což omezuje jejich relevanci pro kontaminované půdy (Spurgeon et al., 2005).

4.4.1 Testy založené na ekologických indikátorech

4.4.1.1 Testy funkce půdy

Existují dvě standardizované procedury pro měření funkční aktivity půdního mikrobiálního společenství. Obě poskytují údaj o velikosti a aktivitě mikrobiálního společenství měřením rychlosti produkce uhlíku a rozpadu organických sloučenin, respektive měřením rychlosti vzniku dusičnanu a čpavku.

OECD/ISO testy uhlíkové transformace/mineralizace (C-min: carbon transformation/mineralisation) a *látkou vyvolaného dýchání* (SIR: substance-induced respiration). C-min a SIR testy mají širokou aplikovatelnost při zkoumání efektu vybraných chemikálií na půdní mikrobiální funkci, například fungicidů (Jones a Ananyeva, 2001), uhlovodíků (Brohon et al., 2001) a 2,4,6-trinitrotoluenu (Gong et al., 2000). Při zkoumání rozsahu odezvy na Cu byl například shledán SIR test citlivějším než růst žížal, půdní enzymatická aktivita a výskyt hlístic (Bogomolov et al., 1996). Murray et al. (2000) v rozporu s těmito pozitivními výsledky však popsali, že SIR test nebyl ovlivněn kovy (Cd, Cu, Ni, Pb a Zn) v městských půdách, a Aceves et al. (1999) uvedli, že se hodnoty testu SIR zvyšovaly s rostoucí koncentrací Zn.

OECD/ISO test mineralizace dusíku (N-min: nitrogen mineralisation). Kvůli základní roli dusíku v půdním ekosystému je měření biomineralizace široce používáno v půdní ekologii. Studie zkoumaly efekty různých kontaminantů: fluoridů (Pomazkina et al., 2001), topného oleje (Weissman a Kunze, 1994), splaškových kalů s obsahem kovů (Chander et al., 1995). Klimatická variabilita a proměnlivost dalších faktorů vede v některých případech k absenci zřejmého vztahu dávky a odezvy a znemožňuje

tak širokou aplikovatelnost testu nitrifikace pro testování kontaminovaných půd (Spurgeon et al., 2005).

4.4.2 Biotesty

4.4.2.1 Testy na suchozemských rostlinách

OECD/ISO testy vzejití, růstu a vegetativní vitality semenáčku. Rostliny mají přirozené vlastnosti, které je dělají dobrými kandidáty pro testování toxicity. Úzce interagují s půdou, mají dlouhé kořeny (a mykorhizy), vysoký specifický povrch (který pasivně i aktivně vstřebává kontaminanty) a nepohybují se. Přestože OECD a ISO testy na rostlinách byly původně navrženy pro regulaci přípravků na ochranu rostlin, oba byly úspěšně využity pro testování kontaminovaných zemědělských půd (Linz a Nakles, 1996). V porovnávací studii 13 biotestů doporučují Saterbak et al. (1999) využít pro ohodnocení ekologického rizika půd kontaminovaných uhlovodíky test klíčivosti semen dvouděložných rostlin (např. hořčice a salát) a jednoděložných rostlin (např. kukuřici a pšenici). Barud-Grasset et al. (1993) úspěšně použili klíčivost salátu, ovsa a prosa pro ohodnocení efektivity bioremediace půd kontaminovaných PAU a Linder et al. (1990) využili klíčivosti a růstu okurky a ředkvičky pro posouzení půd z vojenských oblastí. Úspěšnost všech těchto studií jasně poukazuje na potenciál aplikovatelnosti rostlin při hodnocení kontaminovaných půd. Dosud byly při testování kontaminovaných zemědělských půd na rostlinách především užity různé druhy plodin (Spurgeon et al., 2005).

4.4.2.2 Testy na suchozemských bezobratlých

OECD a ISO ratifikovaly testy se třemi skupinami bezobratlých: žížaly, enchytraeida (roupice) a chvostoskoky. Všechny tři testy byly původně vyvinuty pro testování toxicity přípravků na ochranu rostlin na umělých půdách skládajících se z 10% rašeliny, 20% kaolinového jílu, 70% písku, s hodnotou pH 6,0 a vlhkostí do 33% mokré váhy (Spurgeon et al., 2005). Během testování jsou skupiny živočichů umístěny do specifického nebo libovolného množství půdy po dobu 28 dní a zásobeny vhodným krmivem. Na konci expoziční doby jsou stanoveny počty přeživších a nově vzniklých jedinců, buď mokrou filtrací půdy a spočítáním jedinců a kokonů (u žížal a enchytraeidií) nebo sečtením dospělých a vylíhnutých jedinců (u chvostoskoků) po plavení či Tullgrenově extrakci (zahřívání povrchu vzorku nutí bezobratlé postupovat hlouběji do vzorku kvůli vyšší teplotě, světlu a snižující se vlhkosti; mohou být tak shromážděny ve sběrné nádobě na konci nálevky).

OECD a ISO koncept reprodukčního testu na žížalách. Žížaly představují vhodný citlivý organismus pro posouzení vlivu antropogenních zátěží na půdu (Spurgeon et al., 2005). Ačkoli se většina raných ekotoxikologických prací soustředila na stav končící úmrtní žížal, subletální metody testování jsou nyní také dispozici. Ty umožňují měřit například reprodukci (Kula a Rombke, 1992) nebo růst a vývoj (Spurgeon et al., 2004). Dosud byl standardizován jen test reprodukce. Mezi mnoha publikovanými

studiemi, které zkoumaly chemickou toxicitu pomocí testu reprodukce žížal, jich pouze několik testovalo kontaminovanou zemědělskou půdu. Dvě studie byly provedeny podél kontaminačních gradientů způsobených provozem hutí (Spurgeon a Hopkin, 1995; Posthuma et al., 1998) a obě ukázaly vliv zvyšující se koncentrace kontaminantů na reprodukci žížal. Souhrnně tak žížaly reprezentují vhodný monitorovací nástroj pro hodnocení vitality půd.

OECD/ISO doporučuje pro reprodukční test na žížalách druh *Eisenia fetida*. Nicméně byly úspěšně vyzkoušeny i další druhy jako *Lumbricus rebellus* (Spurgeon et al., 2003), *Aporrectodea caliginosa* (Khalil et al., 1996), *Lumbricus terrestris* (Spurgeon et al., 2000) a *Eudrilus eugeniae* (Reinecke a Reinecke, 1997). Porovnáváním citlivosti mezi druhy projevila *E. fetida* nižší citlivost (Spurgeon et al., 2000). Navzdory tomu pokračuje užívání *E. fetida* jako testovacího druhu, i když se přirozeně nevyskytuje v půdách (obydluje hnojiště) a ačkoliv by bylo vhodnější využít v půdě přirozeně žijící organismy.

ISO test reprodukce chvostoskoků. Pomocí standardního laboratorního testu reprodukce chvostoskoků druhu *Folsomia candida* nebo *Folsomia fimetaria* byla hodnocena toxicita TNT, fenolů, PAU, PCB, fungicidů a jeho modifikovaná verze pro zemědělské půdy byla úspěšně aplikována při testování toxicity kontaminovaných půd Zn, Cu (Smit a Van Gestel, 1996). V některých případech ovlivňují toxikanty reprodukci přímo, avšak reprodukce může být také nepřímo postižena zpomalením růstu jedinců. Nevýhodou existujících testů na chvostoskocích je, že toxický efekt není znám dříve, dokud nejsou chvostoskoci extrahováni na konci expoziční doby (Sandifer a Hopkin, 1996). Proto nemohou být monitorovány faktory jako růst, kladení vajíček a čas líhnutí (Scott-Fordsmand et al., 2000). Druhým problémem je skutečnost, že některé vlastnosti půdy jako obsah organické hmoty ovlivňují reprodukci chvostoskoků. To poukazuje na nutnost zvolit vhodnou kontrolní půdu. Je-li zajištěna vhodná kontrolní půda, je bezesporu test reprodukce chvostoskoků vhodný pro posouzení kontaminovaných půd (Spurgeon et al., 2005).

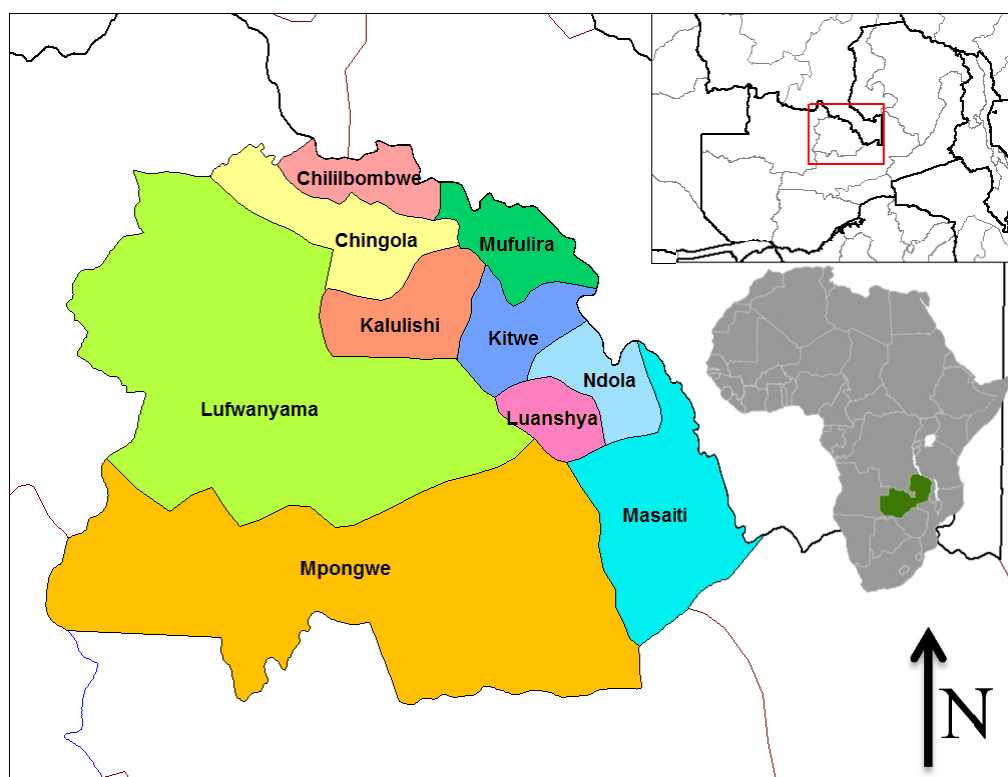
OECD a ISO koncept testu reprodukce enchytraeidií. Enchytraeida (roupice) jsou jednou z nejdůležitějších čeledí bezobratlých v evropských půdách. Z tohoto důvodu byly doporučeny pro použití v nyní standardizovaných testech reprodukce. Přes zjevnou vhodnost enchytraeidií pro testování kontaminovaných půd není tato metoda tak široce používána jako testy na žížalách a chvostoskocích. Z výsledků několika studií, které byly dosud provedeny (většinou s uměle přidaným kontaminantem) vyplývá, že test reprodukce *enchytraeidií* má podobnou citlivost a robustnost jako test reprodukce žížal (Kuperman et al., 1999). Test byl také použit v několika studiích, které zkoumaly vliv půdních faktorů na změnu toxicity kovů (Lock et al., 2000).

4.4.3 Biosenzory

ISO koncept Microtox testu toxicity. Systém Microtox využívající kmene *Vibrio fischeri* NRRL B-11177 a další podobné testy založené na luminiscenčních bakteriích mohou být použity pro měření toxicity environmentálních vzorků. Celá řada studií popisuje environmentální aplikaci včetně monitoringu odpadních vod a testování přitékajících a odtékajících čistírenských vod. Pro provedení testu je nezbytné získat vhodný vodný vzorek (lze využít z řady extrakčních metod), což představuje nevýhodu při testování půd kontaminovaných hydrofobními sloučeninami. Kvůli tomuto omezení byl postup modifikován pro přímé testování pevných maticí, například půd (Kwan a Dutka, 1992). Znatelnou nevýhodu Microtoxu v případě hodnocení kontaminovaných půd představuje testovací organismus, kterým je mořská bakterie. To poukazuje na nezbytnost přidávat do vzorků sůl. Jedním z důsledků je omezená ekologická relevance zkoušky. Ačkoliv tato skutečnost nezbytně nevyklučuje použití Microtoxu jako testovacího nástroje, vývoj technologií genetického inženýrství umožňuje přenést gen zodpovědný za bioluminiscenci do bakterií přirozeně sídlících v půdě. Takové bakterie by měly mít přirozenější vztah k půdnímu systému, a tak by mohly být vhodnější pro testování půdy (Spurgeon et al., 2005).

5.1 Fyzická geografie Zambie

Zambie se nachází na náhorní plošině v centrální Africe mezi 8⁰ a 18⁰ jižní šířky a 22⁰ až 36⁰ východní délky a zaujímá 752620 km². Země sousedí celkem se sedmi dalšími státy: Demokratickou republikou Kongo, Tanzanií, Malawi, Mosambikem, Zimbabwe, Botswanou a Namibií. Většina Zambie se nachází v nadmořské výšce 1000-1500 m. Vegetace je většinou savanového typu s oblastmi tropických lesů a pastvin. Vyskytují se zde i sezónní záplavové oblasti v blízkosti mokřadů, např. u řeky Kafue. Celoroční projevy počasí lze charakterizovat třemi odlišnými obdobími: chladným a studeným během května až srpna (14-26°C), horkým a suchým od září do listopadu (27-32°C) a teplým a vlhkým od prosince do dubna (20-27°C). Nejvyšší úhrn srážek se vyskytuje v severozápadní oblasti Zambie, průměrně 1270 mm ročně, na jihu se snižuje k zhruba 700 mm. Mufulirský důl se nachází v severovýchodní části zambijského Copperbeltu, asi 10 km od hranic s Kongem v nadmořské výšce 1280 m. Podle informací z meteorologické stanice v Ndole (65 km od Mufuliry) převládá v této oblasti severozápadní a jihovýchodní směr větru s průměrnou rychlostí zhruba 2,7 m/s. Roční úhrn průměrných hodnot měsíčních srážek je zhruba 1300 mm, ale evaporace přesahuje 2000 mm ve stejném období. Lokální vegetaci dominují stromy rodu Miombo (*Brachystegia*) a vytrvalé traviny druhu *Pennisetum purpureum* (EIB, 2005).



Obr. 7. Schematická mapa zobrazující polohu Zambie v rámci Afriky a jednotlivých správních oblastí v provincii Copperbelt. (Upraveno podle: <http://mapsof.net>).

5.2 Geologie zambijského Copperbeltu

Zambijský Copperbelt je severozápadně směřující oblast, 150 km dlouhá a 50 km široká, kde se nachází jedna z největších ložisek mědi na světě. Měděné a s ním související kobaltové zrudnění se vyskytuje v prekambrijských sedimentárních systémech Katanga na styku se starší podložní horninou. Tvoří ho sulfidické minerály vyvinuté především v sedimentech nižší roánské skupiny a v menším rozsahu i v hlubších vrstvách. Toto zrudnění je charakteristické velmi souvislou a homogenní mineralizací. Vrstvy 10-20 m široké obsahující 2-4% Cu se běžně rozprostírají několik kilometrů do šířky i délky a jen ojediněle se v nich vyskytují oblasti s malou nebo žádnou koncentrací mědi. Zrudnění utváří primární sulfidické minerály s lokální, často rozsáhlou, sekundární mineralizací oxidů a sulfidů. Mezi primární sulfidické minerály patří pyrit, chalkopyrit, borit a chalkozín. Primární minerály kobaltu jsou pak carrollit a kobaltem bohatý pyrit. Hlavní sekundární minerály představují chalkozín, malachit a kuprit. Ryzí měď, chryzokol a azurit se vyskytují ojediněle. Ložiska jsou různě zasažena vyluhováním a oxidací minerálů. K remobilizaci mineralizace kvůli geologickým deformacím docházelo často (CSMA, 2001).

Ložisko mědi v Mufuliře se skládá ze tří nad sebou ležících rudních těles až 6 km dlouhých. Úklon rudních těles se pohybuje kolem 45 stupňů. Zrudnění bylo prokázáno do hloubky 1500 m a v současné době se těží v hloubce kolem 1400 m. Zásoby ve svrchních polohách byly z větší části už vytěženy. Měděnou mineralizaci tvoří rozptýlené částice zejména bornitu (Cu_5FeS_4), chalkopyritu (CuFeS_2) a chalkozínu (Cu_2S) v jemnozrnných křemičitých horninách (CSMA, 2001).

Všechny níže popsané profily se vyvinuly na horninách předkatanžského podložního komplexu. Konkrétně se profily A a O i G a H nachází na muskovito-biotitických a křemeno-muskovito-chloritických břidlicích, zatímco profily E a F se vyskytují na porfyroblastickém granitu a granitických rulách.

5.3 Hutnictví v Mufuliře

Měděná ruda se začala v okolí Mufuliry těžit v roce 1930. Roku 1937 byla uvedena do provozu huť se dvěma vzduchovými (reverberatory) pecemi a čtyřmi Peirce-Smithovy konvertory, která produkovala surovou měď (blister). V roce 1952 byly instalovány dvě anodové pece pro žárovou rafinaci surové mědi a zařízení na lití kovu. Třetí vzduchová pec, pátý Peirce-Smithův konvertor, další dvě anodové pece a zařízení pro elektrolytickou rafinaci se zapojily do výroby roku 1956. Pokles produkčního potenciálu vzduchových pecí způsobený nekvalitním uhlím, možnost zpracovávat koncentráty dalších společností a nízká cena elektrické energie byly příčinami nahrazení dvou plamenných pecí jednou elektrickou obloukovou pecí v roce 1971. Roku 1972 pak přibyl šestý konvertor a 1978 byla vyřazena z provozu zbývající vzduchová pec. Elektrická oblouková pec byla přestavěna v roce 1991 a od té doby huť provozovala čtyři konvertory, čtyři anodové pece a zařízení na lití kovů ve stejné konfiguraci jako v roce 1956. Provozní kapacita pece byla 400000 t měděného koncentrátu ročně. V roce 2006 došlo k rozsáhlé modernizaci hutě; elektrickou obloukovou pec nahradila pec s technologií Isasmelt

schopná zpracovat až 850000 t měděného koncentrátu ročně. Následovala stavba zařízení produkující kyslík pro oxidaci kamínku v peci Isasmelt, dvou nových anodových pecí pro žárovou rafinaci surové mědi a strusky z konvertorů a továrny vyrábějící z SO₂ kyselinu sírovou. V první fázi měl tento nový systém zachytit 55-59% SO₂ produkovaných hutí během zpracování koncentrátu (z toho 97% všech emisí produkovaných pecí). Po roce 2008 se měla účinnost ještě zvýšit zásluhou zachytávání SO₂ z odpadních plynů konvertorů. Mezi roky 1931-2000 bylo vytěženo z mufulirských dolů celkem 256 milionů tun rudy s průměrným obsahem 2,19% Cu a vyrobeno zhruba 5,6 milionu tun čisté mědi (CSMA, 2001). Chemické složení koncentrátu, tavidel, strusky i popílku během provozu pece s technologií Isasmelt je patrné v tabulce 1.

Hlavními zdroji znečištění v dané oblasti jsou: prach uvolněný při důlních operacích a transportu rudy, skládky hlušiny, haldy koncentrátu a transport koncentrátu, emise z hutí, skládky strusky a vyschlé části nádrží používané pro proplachování rudy (Kříbek et al., 2010). Obecně, chemické složení uvedených zdrojů znečištění záleží na složení rudy a používaných technologiích. V pevných emisích vypouštěných z komínů hutí v Mufuliře byly zjištěny následující koncentrace kovů: As 17,5-775 mg/kg, Cu 19,210-63,600 mg/kg, Co 29-490 mg/kg a Pb 50-3619 mg/kg. V prachovém spadu pak byly identifikovány stopy Be, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, a Zn (Kříbek et al., 2010).

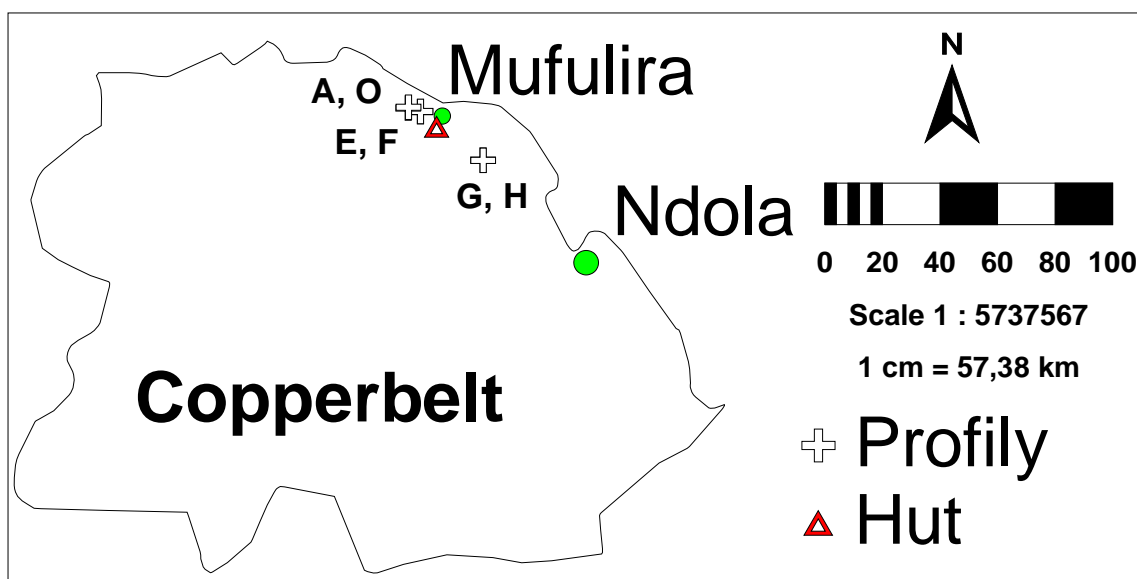
5.4 Odběr vzorků půdy a jejich základní úprava

Na základě provedené geochemické studie okolí hutí v Mufuliře (obr. 9 a 10) byly vybrány tři různé lokality pro odběr vzorků (Kříbek et al., 2010). V každé lokalitě, definované především její vzdáleností od hutě, byla dále zvolena dvě místa, jedno bez vegetačního pokryvu a druhé stíněné vegetací, odkud bylo odebráno po jednom půdním profilu. Dohromady ze všech lokalit tedy 6 profilů (obr. 8). Vzorkování profilů proběhlo kontinuálně od povrchu do hloubky 60-70 cm po vrstvách, přičemž první tři vrstvy byly odebrány v těchto intervalech: 0-1 cm, 1-3 cm a 3-10 cm. Dále se odebíraly vrstvy po 10 cm. Každý profil se tak skládá z 9-10 souvislých vrstev půdy. Celkově bylo tímto způsobem získáno 55 vzorků a jejich odběr provedl doc. RNDr. Bohdan Kříbek, DrSc. Profily E a F se nacházejí severozápadně od hutě po směru větru. Zatímco hnědošedé, hlouběji červenohnědé siltové půdy profilu F byly bez vegetačního pokryvu, profil E se nacházel pod korunami eukalyptových stromů. Podobně profil O, tvořený světle šedým až světle červenohnědým siltem, se nalézal pod korunami stromů, kdežto bažinaté, jílem bohaté půdy zvané Dambo, ve kterých se vyskytoval profil A, nebyly stíněny vegetací. Nakonec referenční profily G a H, 24 km od hutě proti převládajícímu směru větru v oblasti, reprezentují půdy nezasazené emisemi z hutě. Profil G se vyskytoval opět v bažinatých, jílových půdách Dambo, kdežto profil H pochází z písčitohlinitých zalesněných půd. Souhrnné základní informace o profilech jsou v tabulce 2. Půdní typy všech profilů identifikoval Ing. Vít Penížek, Ph.D. z České zemědělské univerzity na základě World reference base for soil resources 2006 (IUSS, 2007).

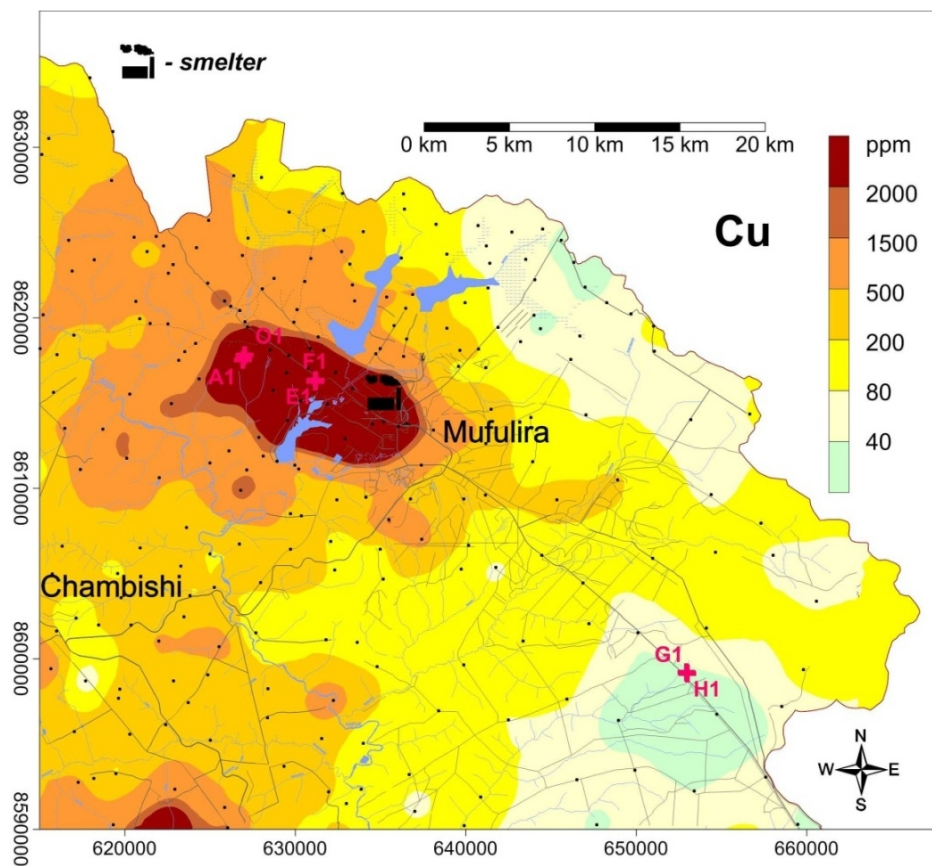
Tab. 2. Základní informace o profilech: vzdálenost od huti, vegetační pokryv, typy půd a zeměpisná poloha.

Profil	Vzdálenost od hutě [km]	Vegetační pokryv	Typ půdy (IUSS, 2007)	Zeměpisná poloha (ref. elipsoid: ARC1950-Zambie)
G	24	bez vegetace	Stagnic Plinthosols Eutric	35L 652940 E, UTM 8599220 N
H	24	listnatý les	Haplic Ferralsol Dystric	35L 653002 E, UTM 8599145 N
A	8,0	bez vegetace	Haplic Plinthosols Eutric	35L 626926 E, UTM 8617534 N
O	8,0	listnatý les	Haplic Ferralsol Xantic	35L 627026 E, UTM 8617821 N
F	3,6	bez vegetace	Haplic Ferralsol Eutric	35L 631162 E, UTM 8616265 N
E	3,6	listnatý les	Haplic Ferralsol Eutric	35L 631199 E, UTM 8616335 N

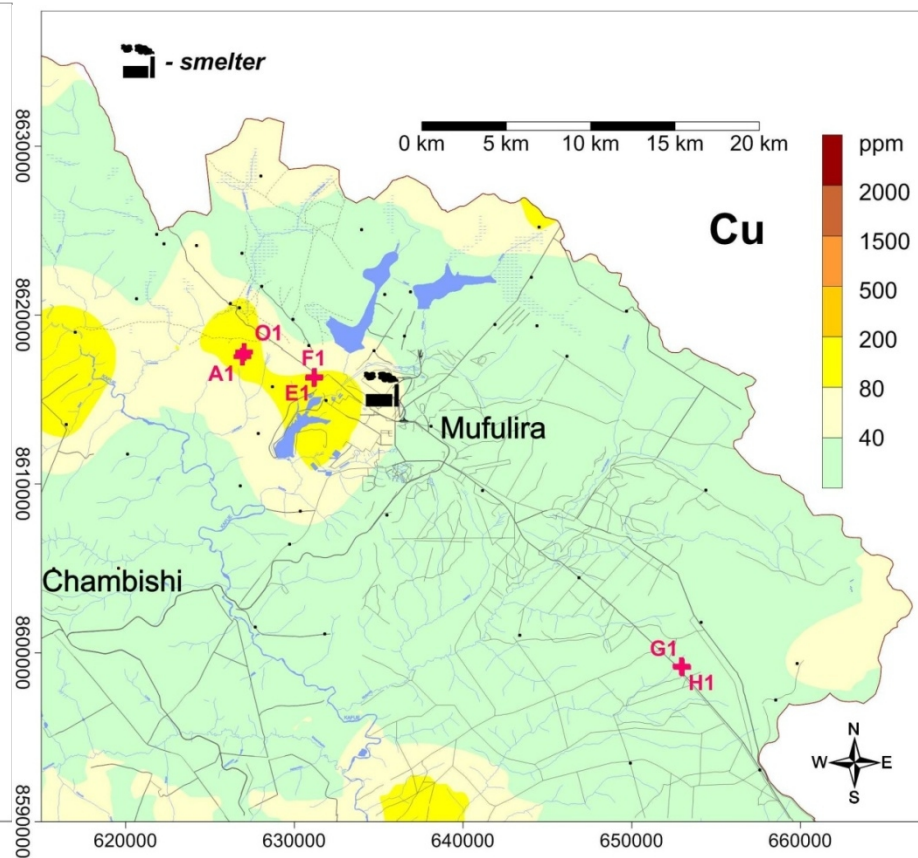
Odebraný materiál byl transportován v polyetylenových (PE) sáčcích do laboratoře. Mezi vzorkováním a počátečním zpracováním vzorků v laboratoři uplynuly 4 měsíce. Materiál byl nejprve homogenizován prosetím přes nerezové síto s průměrem 2 mm (Retsch, Německo) a následně kvartován. Kvůli nízkému obsahu vody (průměrně 1,6 W%) nebyl materiál sušen. Prosetý materiál <2 mm posloužil pro stanovení pH a kationtové výměnné kapacity (CEC). Další část materiálu <2 mm byla rozdrvena v achátovém hmoždíři (Pulverisette, Německo) na analytickou jemnost a použita pro chemické analýzy. Následovalo uskladnění všech vzorků v polyetylenových uzavíratelných nádobách za pokojové teploty a nízké vlhkosti.



Obr. 8. Mapa zobrazuje polohy jednotlivých zájmových lokalit; z každé byly odebrány dva profily.



Obr. 9. Celkové koncentrace Cu v povrchových vrstvách (0-5 cm) v okolí huti v Mufuliře. (Zdroj: Kříbek et al., 2010).



Obr. 10. Celkové koncentrace Cu v podložních vrstvách (70-90 cm) v okolí huti v Mufuliře. (Zdroj: Kříbek et al., 2010).

5.5 Analýza vzorků

5.5.1 Stanovení základních vlastností půdy, pH a kationtové výměnné kapacity

Nejprve byla určena barva pomocí Munsellových tabulek pro klasifikaci barvy půdy a procentuální zastoupení vody sušením za teploty 105°C. Měření pH proběhlo pomocí pH-metru Schott Handylab vybaveného Schott BlueLine 28 pH elektrodou (Schott, Německo) v roztoku demineralizované vody a půdy v poměru 5:1 (v/w) (Pansu a Gautheyroux, 2006). Postup při určení kationtové výměnné kapacity spočíval v navážení 2,5 g ($\pm 0,005$ g) materiálu, smísení s 30 ml 0,1 M BaCl₂ v plastové nádobě, následném hodinovém třepání a slití kapalné části po odstředění. Uvedený postup se opakoval celkem třikrát, nakonec byla směs roztoků doplněna 0,1 M BaCl₂ do 100 ml (Pansu a Gautheyroux, 2006). Jelikož titrace 0,05 M NaOH nebyla proveditelná, přistoupilo se k analytickému stanovení CEC. Celková koncentrace bazických kationtů (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺) a Al³⁺ v roztoku byla změřena optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; ThermoScientific iCAP 6500, USA). Ze získaných koncentrací pak byla spočítána CEC v jednotkách cmol(+)/kg. Operátorem byl RNDr. Ondřej Šebek (Laboratoře geologických ústavů PřF UK).

5.5.2 Stanovení celkových koncentrací kovů, uhlíku a síry

Celkové koncentrace půdního uhlíku (TC) a síry (TC) byly stanoveny termální analýzou za pomoci přístroje Eltra CS 500 (Neuss, Německo) v Laboratořích geologických ústavů PřF UK. Měření provedl Ladislav Konečný. Určení celkové koncentrace kovů proběhlo podle následující metody (Ettler et al., 2011). 0,1 g ($\pm 0,0005$ g) vzorku analytické jemnosti bylo žháno 12 hodin v muflové peci, pak rozpuštěno v Pt miskách za pomoci 10 ml kyseliny HF a 0,5 ml HClO₄ při současném zahřívání až do vysušení vzorku. Poté se rozpouštění opakovalo s 5 ml HF a 0,5 HClO₄ s cílem odstranit veškerý potenciální křemen ve vzorku. Poté byl zbytek vzorku za použití 2 % HNO₃ převeden do baňky a doplněn 2% HNO₃ do 100 ml. Všechny použité kyseliny pro rozpouštění vzorku byly určeny pro analytické účely (Merck, Německo a Lachner, Česká republika), podobně jako demineralizovaná voda MilliQ+ (Millipore, USA). Celkové rozklady byly provedeny u většiny vzorků v jedné replice. Následovala stanovení koncentrací Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V a Zn optickou emisní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES; ThermoScientific iCAP 6500, USA) a určení koncentrací Ag, As, Al, Fe, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V a Zn kvadrupolovým hmotnostním spektrometrem s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS; ThermoScientific Xseries^{II}, USA). Jelikož se předpokládalo, že se kovy Al a Fe budou vyskytovat ve vysokých koncentracích, byly ještě všechny roztoky vzorků včetně replik připraveny ve stonásobně zředěném roztoku a analyzovány oběma spektrometry. Operátorem ICP-OES byl RNDr. Ondřej Šebek (LGÚ PřF UK) a ICP-MS obsluhoval prof. RNDr. Martin Mihaljevič CSc. (ÚGMNZ PřF UK).

5.5.3 Extrakce kovů pomocí EDTA

Postup spočíval ve smísení 1 g vzorku prosetého 2 mm sítím s 10 ml 0,05 M EDTA (kyseliny etylendiamintetraoctové), následném hodinovém třepání, sedimentaci v odstředivce a konečně filtrování kapalně části roztoku filtrem o pórovitosti 0,45 μm . Roztok EDTA byl připraven podle Quevauviller (1998). Ve stonásobně zředěného filtrátu byly stanoveny celkové koncentrace následujících prvků: Ag, As, Al, Fe, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V a Zn za pomoci kvadrupólového hmotnostního spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS; ThermoScientific Xseries^{II}, USA). Měření provedl prof. RNDr. Martin Mihaljevič CSc. (ÚGMNZ PŘF UK).

5.5.4 Kontrola přesnosti analytickým metod

Přesnost stanovení koncentrací půdního TS byla ověřena pomocí standardu NIST 2710 (Montanská půda) a relativní standardní odchylka nikdy nepřesáhla 2%. Standardní referenční materiály NIST 2710 a NIST 2711 byly použity pro kontrolu správnosti průběhu totálních rozkladů půdy a následujícího stanovení koncentrací kovů. A nakonec standardní referenční materiál CRM483 pomohl ověřit jakost průběhu EDTA extrakce a určení koncentrace kovů.

Tab. 3. Tabulka certifikovaných a změřených hodnot standardních referenčních materiálů během stanovení celkových koncentrací kovů pomocí ICP-MS.

Prvek	Standardní referenční materiál NIST 2710			Standardní referenční materiál NIST 2711		
	Certifikovaná hodnota [mg/kg]	Naměřená hodnota [mg/kg]	RSD (%)	Certifikovaná hodnota [mg/kg]	Naměřená hodnota [mg/kg]	RSD (%)
Ag	35,3 ± 1,5	34,4	1%	4,63 ± 0,39	2,6	28%
Al	64400 ± 800	63145±229	1%	65300 ± 900	63935 ± 225	1%
As	626 ± 38	571 ± 1,5	5%	105 ± 8	137 ± 9,4	13%
Cd	21,8 ± 0,2	18,3	9%	41,7 ± 0,25	34,7 ± 1	9%
Cu	2950 ± 130	2661 ± 8,5	5%	114 ± 2	92 ± 1,6	11%
Fe	33800 ± 1000	29312 ± 197	7%	28900 ± 600	24850 ± 33	8%
Mn	10100 ± 400	10626 ± 52	3%	638 ± 28	592	4%
Ni	14,3 ± 1,0	20,2 ± 6,7	17%	20,6 ± 1,1	28,5 ± 8,6	16%
Pb	5532 ± 80	5095 ± 7,5	4%	1162 ± 31	1043 ± 8,5	5%
Sb	38,4 ± 3	32 ± 1	8%	19,4 ± 1,8	15,0	13%
V	76,6 ± 2,3	58,3	14%	81,6 ± 2,9	69,5 ± 1	8%
Zn	6952 ± 91	6309 ± 52	5%	350,4 ± 4,8	359 ± 1,7	1%

Tab. 4. Certifikované a změřené hodnoty standardních referenčních materiálů v rámci stanovení koncentrací EDTA extrahovatelných kovů a koncentrace celkové síry (TS).

Standardní referenční materiál NIST 2710			
Prvek	Certifikovaná hodnota [mg/kg]	Naměřená hodnota [mg/kg]	RSD (%)
Cd	24,3 ± 1,3	26,1	4%
Cr	28,6 ± 2,6	43,9	21%
Cu	215 ± 11	255 ± 2,5	8%
Ni	28,7 ± 1,7	34,3	9%
Pb	229 ± 8	279 ± 8,5	10%
Zn	612 ± 19	672 ± 4,3	5%
Standardní referenční materiál CRM 483			
S	2400 ± 60	2310 ± 72	2%

5.5.5 Test vlivu půdních kontaminantů na reprodukci roupic

Jako testovací organismus posloužily roupice *Enchytraeus crypticus*, které byly pěstovány v kultivačních miskách s agarem za teploty 20⁰C a krmeny sušenými vločkami. Pro samotné testování byli vybráni pouze přibližně stejně velicí dospělí jedinci s viditelným clitellem (opaskem). Test proběhl v souladu se standardizovaným postupem (ISO, 2004) a (OECD, 2004). Testováno bylo celkem deset různých vzorků půd. Jedna svrchní vrstva (0-1 cm) z každého profilu, kvůli vysokým koncentracím mědi, a čtyři další vrstvy vyskytující se do hloubky 20 cm, které měly relativně vysokou koncentraci jiného kovu než mědi. Nedošlo k žádné předúpravě vzorků, například kvůli eliminaci potenciálních konkurenčních nebo nežádoucích organismů, protože obsah vody ve vzorcích byl malý a kvůli několika měsíčnímu uskladnění půdy v laboratoři.

Do plastové nádoby bylo nejprve dáno 20 g půdy a promíseno s 20 mg jemně mletými vločkami; pro každou vrstvu půdy vyhotoveno ve čtyřech replikách. Následovalo přidání zhruba 2,5 ml destilované vody a další promíchání vzorku. Poté bylo do vzorku zavedeno 10 dospělých roupic s vodou tak, aby celkový objem přidané vody odpovídal 5 ml. Testovací nádoby byly přemístěny na dalších 28 dní do místnosti s konstantní teplotou 20⁰C a fotoperiodou 12:8 hodin. Na konci testovacího období došlo k jejich přesunutí do místnosti s teplotou 5⁰C, aby se znemožnila další reprodukce. Následně byly maximálně do dvou dnů spočítány roupice v každém vzorku. Pro ověření jakosti použitých organismů byla provedena stejná zkouška v jedné replice s neznečištěnou dánskou půdou.

5.5.6 Zpracování dat

Základní početní a statistické úkoly byly řešeny v programu Excel 2011 (Microsoft, USA). Všechny grafy byly vytvořeny pomocí programu Grapher v9 (Golden Software, USA), Pearsonovo korelační koeficienty pak vypočítány v NCSS 2007 (NCSS, USA). K vytvoření schematických map posloužil MapViewer v7 (Golden Software, USA). I když byly celkové koncentrace kovů stanoveny dvěma analytickými metodami, za výchozí budou považovány přesnější hodnoty naměřené ICP-MS.

Nicméně kvůli nesprávně stanoveným hodnotám koncentrace Zn metodou ICP-MS, byly použity hodnoty změřené ICP-OES.

6 VÝSLEDKY

6.1 pH

Generálně se pH půd všech šesti profilů pohybuje v rozmezí 4,5-6,8, tedy půdy jsou slabě kyselé (tab. 5). S hloubkou se hodnoty pH výrazně nemění, většinou oscilují v rozmezí 1 stupně (obr. 11-13). Prokazatelně se pH zvyšuje s hloubkou v profilu F (první vrstva: 5,46, poslední vrstva: 6,24) a naopak s hloubkou klesá v profilu O (první vrstva: 6,85, poslední vrstva: 4,96). Celkově je pH referenčních neznečištěných profilů nepatrně nižší ve srovnání s profily blíže huti. Silná korelace (0,5-1) na hladině významnosti <0,0001 byla nalezena mezi hodnotami pH a bazickou saturací (BS), kationtovou výměnnou kapacitou (CEC), celkovou a EDTA extrahovatelnou koncentrací Mn (tab. 10). Konkrétní hodnoty pro každou půdní vrstvu všech profilů lze nalézt v Příloze I-III.

Tab. 5. Intervaly hodnot půdního pH v profilech různě vzdálených od hutě.

Profily:	3,6 km od hutě (F, E)	8 km od hutě (A, O)	referenční (G, H)
pH	5,16-6,70	4,93-6,85	4,52-6,55
pH průměr	5,91	5,36	5,07

6.2 Celkový uhlík (TC) a celková síra (TS)

Nejvyšší koncentrace TC a TS se nacházejí ve svrchních vrstvách (0-1 cm) všech šesti profilů (obr. 11-13). Trend změny koncentrace TC s hloubkou je pozvolně klesající ve všech profilech. Velmi podobně se chovají i koncentrace TS, ale jen ve čtyřech profilech. Ve zbývajících dvou profilech (O a E) se koncentrace TC nejprve snižují a poté v hloubce zhruba 30-40 cm zvyšují kontinuálně až do poslední vrstvy (70 cm). V povrchových vrstvách (0-1 cm) profilů blíže huti jsou koncentrace TS a TC zhruba 3x vyšší ve srovnání s referenčními profily (tab. 6). V hloubce zhruba 40 cm se pak hodnoty TC ve všech profilech podobají. Naopak hlouběji (>40 cm) v obou lesních profilech v blízkosti huti (O a E) dosahují koncentrace TS vyšších hodnot, než jsou nejvyšší koncentrace v referenčních profilech (obr. 16). Silná korelace (0,5-1) na hladině významnosti <0,0001 byla nalezena mezi hodnotami TC a TS a bazickou saturací (BS), kationtovou výměnnou kapacitou (CEC), celkovými koncentracemi kovů: Co, Cu, Pb a kovy vyloužené EDTA: Al, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn (tab. 10). Konkrétní hodnoty pro každou půdní vrstvu všech profilů lze nalézt v Příloze I-III.

Tab. 6. Intervaly hodnot celkového uhlíku (TC) a celkové síry (TS) v profilech různě vzdálených od hutě.

Profily:	3,6 km od hutě (F, E)	8 km od hutě (A, O)	referenční (G, H)
TC [%]	0,25-8,92	0,26-8,24	0,15-2,85
TC průměr [%]	1,32	1,89	0,66
TS [mg/kg]	51-810	42-705	28-229
TS průměr [mg/kg]	213	177	68

6.3 Kationtová výměnná kapacita CEC

Kromě profilu A se nejvyšší hodnoty kationtové výměnné kapacity vyskytují v povrchových vrstvách (0-1 cm) (obr. 11-13). Další změny s hloubkou jsou velmi nepravidelné, nicméně obecně se CEC s hloubkou snižuje. Lze konstatovat, že CEC v obou referenčních profilech je nepatrně nižší než v ostatních profilech blíže huti (tab. 7). Zhruba dvojnásobné hodnoty CEC se vyskytují ve svrchních vrstvách (0-1 cm) obou lesních profilů ve srovnání s jejich protějšky bez vegetace. V referenčních profilech tento trend není. Silná korelace (0,5-1) na hladině významnosti <0,0004 byla nalezena mezi hodnotami CEC a pH, TC, TS, bazickou saturací (BS), celkovou koncentrací Mn a kovy extrahovanými EDTA: Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn (tab. 10). Konkrétní hodnoty pro každou půdní vrstvu všech profilů lze nalézt v Příloze I-III.

Tab. 7. Intervaly hodnot kationtové výměnné kapacity (CEC) v profilech různě vzdálených od hutě.

Profily:	3,6 km od hutě (F, E)	8 km od hutě (A, O)	referenční (G, H)
CEC [cmol/kg]	3,28-15,06	2,23-8,44	1,83-8,93
CEC průměr [cmol/kg]	5,32	4,11	3,10

6.4 Celkové koncentrace kovů

Ze šestnácti stanovovaných kovů a nekovů byly Ag, As, Cd, Mo, Se a Sn pod detekčními limity použité metody. Koncentrace kovů i jejich změny s hloubkou se v obou referenčních profilech G a H, velmi podobají. Kromě Mn jsou koncentrace všech ostatních kovů (obr. 11) v povrchové vrstvě (0-1 cm) téměř identické. Hodnoty Al, Co, Cr, Fe, Pb, V, Zn se směrem do hloubky zvyšují. Malé rozdíly lze najít pouze u Cu a Mn. Zatímco v lesním profilu H koncentrace Mn roste s hloubkou, v profilu G klesá. Cu v obou profilech osciluje mezi 20-40 mg/kg, ale v posledních dvou vrstvách profilu G narůstá až na 85 mg/kg. Oba referenční profily vyhovují průměrným hodnotám naměřených v neznečištěných půdách (tab. 8). Profily A a O spojuje výrazně klesající koncentrace Cu a Mn a naopak rostoucí koncentrace Fe s hloubkou (obr. 12). Lesní profil O se pak liší od A zhruba polovičními koncentracemi Al, Cr, Cu, Mn, V a Zn v prvních třech vrstvách půdy (0-10 cm). Porovnáním těchto profilů s těmi referenčními nalezneme výraznou odlišnost v hodnotách Cu, kdy v prvních třech vrstvách půdy (0-10 cm) jsou koncentrace blíže huti 50-150x vyšší. Podobný trend rapidně klesající koncentrace Cu a rostoucí Fe s hloubkou nalezneme v obou profilech F a E. Dvojnásobné koncentrace Mn a naopak třetinové Cu diferencují lesní profil F od profilu nestíněného vegetací E.

V oblasti 3,6 km od huti dosahuje Cu v povrchové vrstvě (0-1 cm) téměř 9000 mg/kg. Vzájemným porovnáním všech profilů a průměrnou neznečištěnou půdou pak zjišťujeme, že pouze koncentrace mědi se výrazně zvyšují se snižující vzdáleností od hutě. Silná korelace (0,5-1) na hladině významnosti <0,0005 byla nalezena mezi celkovými koncentracemi Cu a Pb. Konkrétní koncentrace kovů pro každou půdní vrstvu všech profilů lze nalézt v Příloze IV-VI.

Tab. 8. Intervaly hodnot celkových koncentrací kovů a jejich mediány (mg/kg suché půdy) v v profilech různě vzdálených od hutě.

Kovy	3,6 km od hutě (F, E)	8 km od hutě (A, O)	Referenční (G, H)	Světový průměr ^a
Al	37674-111127 (78453)	31699-134925 (74148)	28163-111925 (60335)	–
Co	4-46 (6)	3-27 (14)	3-7 (4)	10
Cr	14-84 (20)	31-92 (64)	39-168 (71)	60
Cu	3-8980 (37)	17-5477 (69)	17-85 (29)	14-109
Fe	19923-58826 (40087)	6688-79194 (13278)	7666-40947 (14318)	35000
Mn	319-666 (395)	122-545 (200)	150-318 (203)	411-550
Ni	11-25 (15)	16-102 (44)	11-75 (26)	13-37
Pb	9-42 (15)	5-39 (11)	3-10 (5)	27
V	35-110 (78)	19-72 (44)	21-129 (47)	69-320
Zn	40-68 (58)	23-97 (53)	14-37 (25)	60-89

^a neznečištěné půdy různých druhů (Kabata-Pendias a Pendias, 2011).

6.5 EDTA extrahovatelné kovy

Prvky, jejichž koncentrace v půdě byla pod detekčním limitem (Ag, As, Cd, Mo, Se a Sn) nebylo možné stanovit ani v EDTA výluhu. Generálně i vyluhovatelnost dalších kovů byla malá obzvláště v případě Co, Cr, Ni, V a Zn (koncentrace oscilují většinou kolem 1 mg/kg; tab. 9). K nejvyšší výtěžnosti loužení za pomoci EDTA dochází v naprosté většině případů ve svrchních vrstvách půdy (0-1 cm). Kromě několika výjimek se vyluhovatelnost výrazně snižuje s hloubkou. V referenčních profilech G a H se podařilo v prvních dvou vrstvách půdy (0-1 a 1-3 cm) extrahovat pomocí EDTA zhruba polovinu z celkové koncentrace Cu. Vyluhovatelnost Mn a Fe se s hloubkou výrazně snižovala, i když celkové koncentrace obou prvků s hloubkou narůstaly. V případě Al se nejvíce kovu uvolnilo zhruba ve vrstvě 20 cm pod povrchem. Nejvyšší EDTA uvolnitelné koncentrace Al a Fe (ze všech profilů) se nachází v povrchové vrstvě (0-1 cm) profilu A. Extrahovatelnost Mn v téže vrstvě byla naopak nejnižší. Vyluhovatelnost Cu dosáhla v povrchových vrstvách profilu A i O velmi podobných hodnot, zhruba 1200 mg/kg, což představuje cca čtvrtinu celkově přítomné Cu. V profilu F, kde dosahuje koncentrace Cu v povrchové vrstvě téměř 9000 mg/kg bylo za pomoci EDTA vylouženo 3500 mg/kg. Silná korelace (0,5-1) na hladině významnosti <0,0002 byla nalezena mezi Cu EDTA a TS, TOC, Cu, Co, Co EDTA, Fe EDTA, Ni EDTA, Pb EDTA, Zn EDTA.

V tabulce 10 jsou zobrazeny součtové koncentrace získané sečtením koncentrací jednotlivých kovů ve všech vrstvách daného profilu. V závorce je potom uvedeno, kolik procent z této součtové koncentrace bylo uvolnitelné za použití EDTA. Pouze u Mn lze konstatovat, že čím vyšší je jeho součtová koncentrace, tím více se ho vyskytuje v EDTA uvolnitelné formě. Pokud porovnáme procenta celkově uvolnitelných kovů pomocí EDTA mezi profily, lze konstatovat, že vzdálenost od hutě jen nepatrně ovlivnila vyluhovatelnost těchto kovů: Al, Cr, Fe, Ni a V. Většinou se totiž liší o méně než 1% (max. o 3%) ve srovnání s referenčními profily, ale i mezi sebou. O 10-25% se liší extrahovatelnost Co, Mn a Pb, respektive narůstá nedaleko huti. A v případě Cu se její vyluhovatelnost v profilech blíže huti také

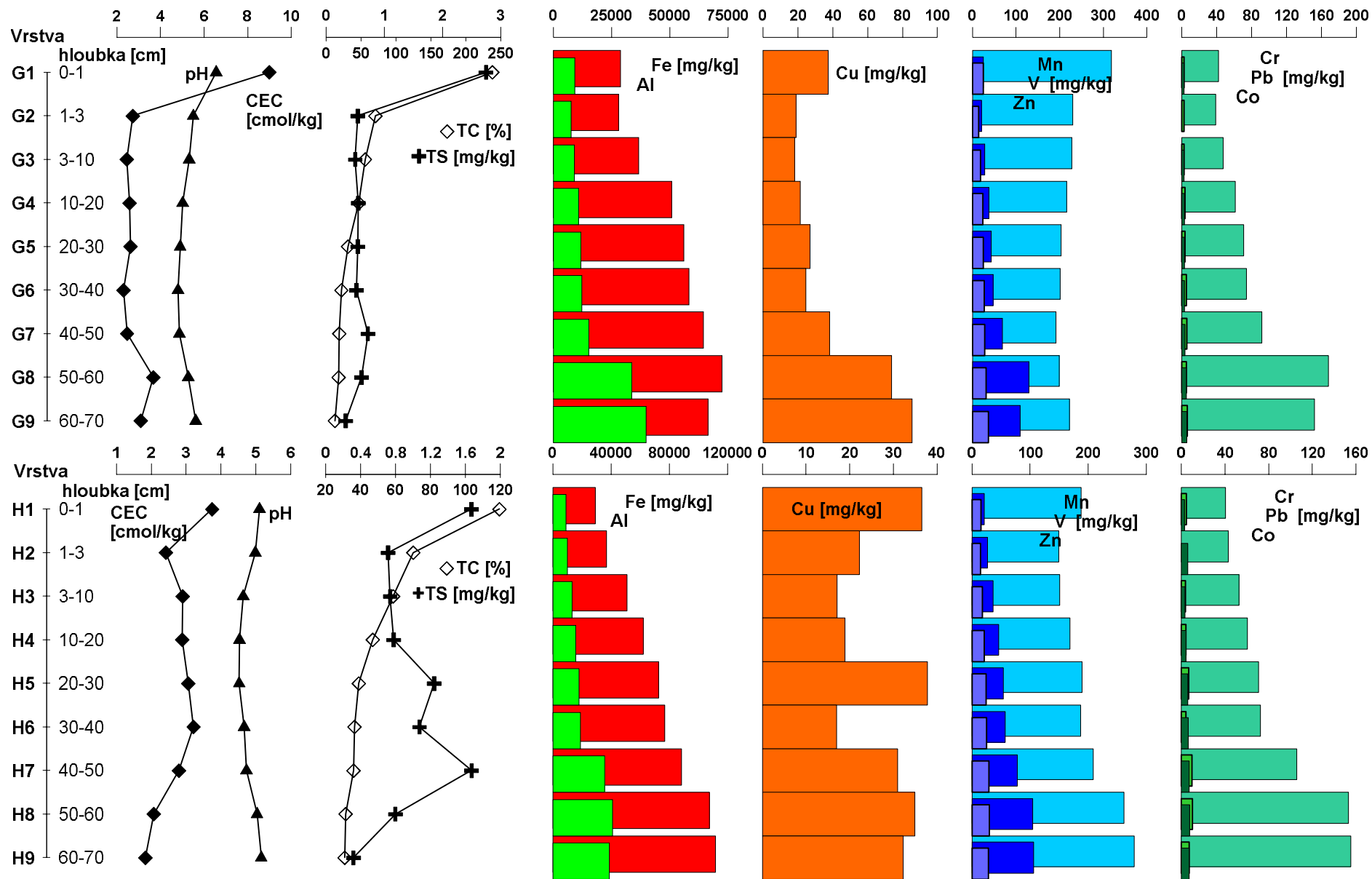
zvyšuje o 10-40%. Porovnání celkových a EDTA extrahovatelných koncentrací kovů ve všech profilech je na obrázcích 19-23. Konkrétní EDTA uvolnitelné koncentrace kovů pro každou půdní vrstvu všech profilů lze nalézt v Příloze VII-IX.

Tab. 9. Intervaly hodnot koncentrací kovů extrahovatelných EDTA a jejich mediány (mg/kg) v profilech různě vzdálených od hutě.

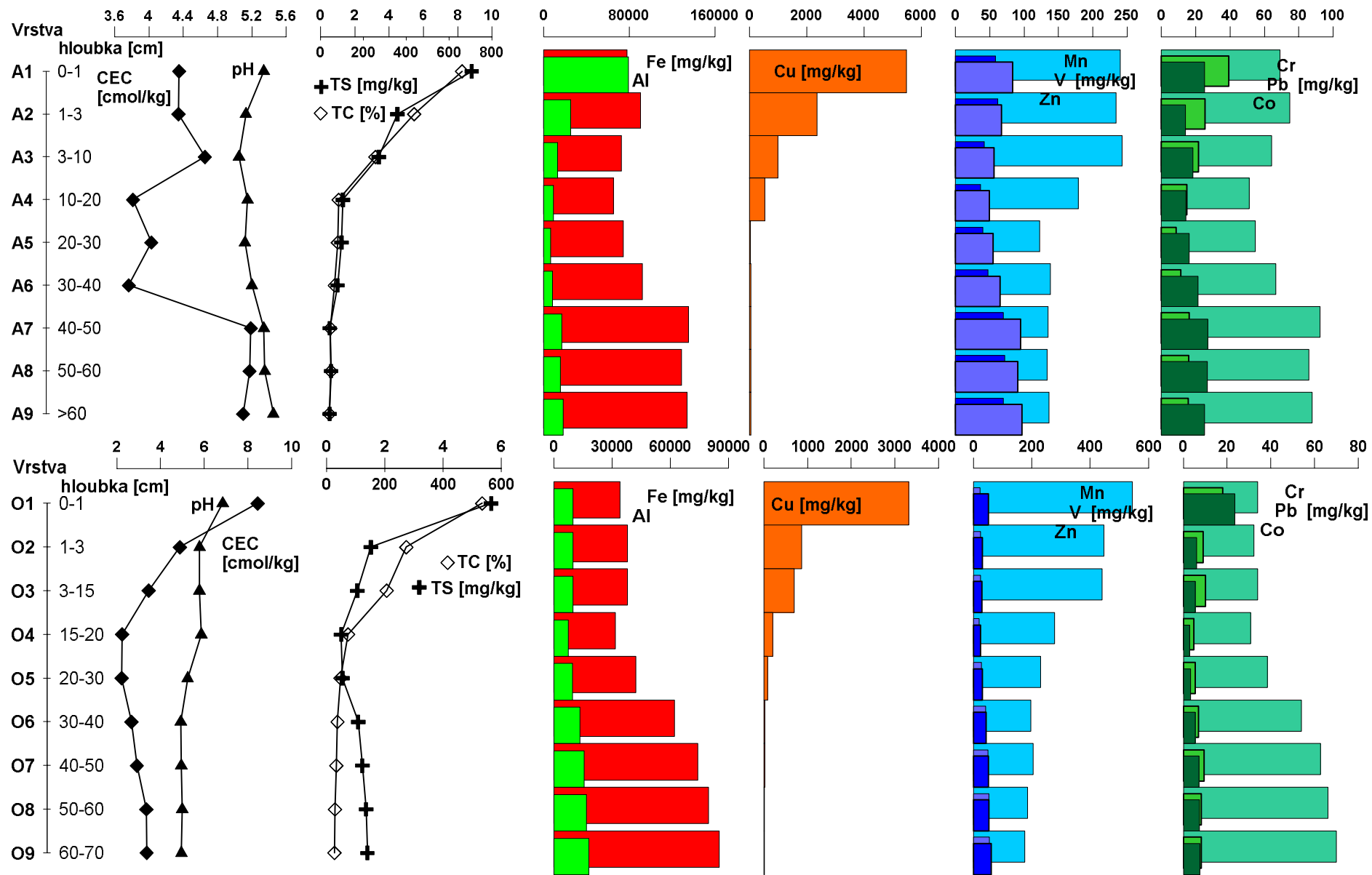
Kovy	3,6 km od hutě (F, E)	8 km od hutě (A, O)	Referenční (G, H)
Al	49-246 (71)	69-540 (120)	21-193 (110)
Co	0-8	0-6	0-1
Cr	0-0	0-0	0-0
Cu	1-3494 (32)	0-1244 (36)	1-15 (6)
Fe	21-359 (30)	10-431(22)	11-135 (23)
Mn	18-373 (59)	0-269 (12)	0-111 (2)
Ni	0-1	0-1	0-1
Pb	0-10	1-7	0-1
V	0-1	0-1	0-1
Zn	0-20	0-7	0-5

6.6 Test toxicity

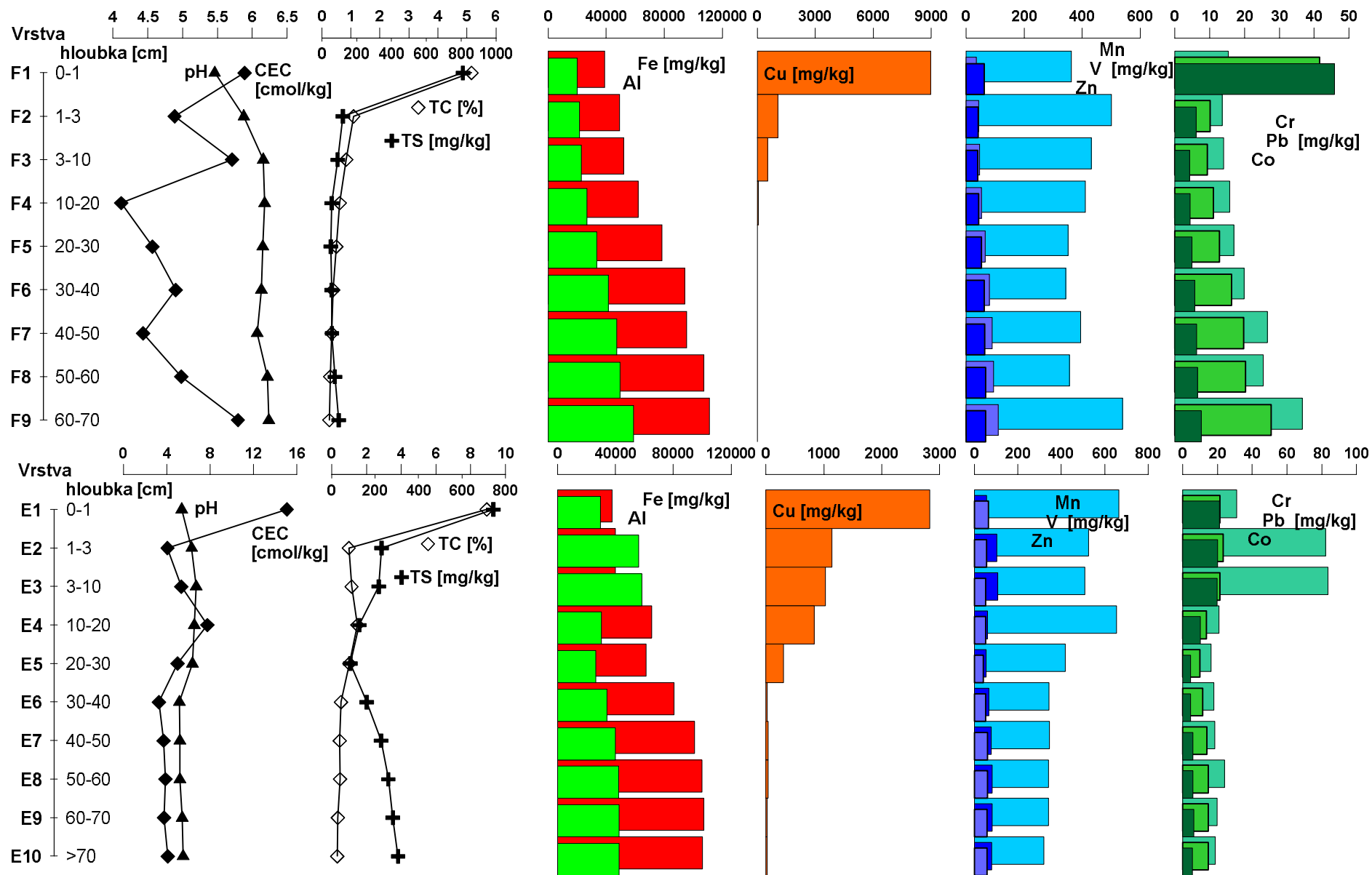
Výsledky jako i průběh testu jsou podrobně zpracovány v Příloze X.



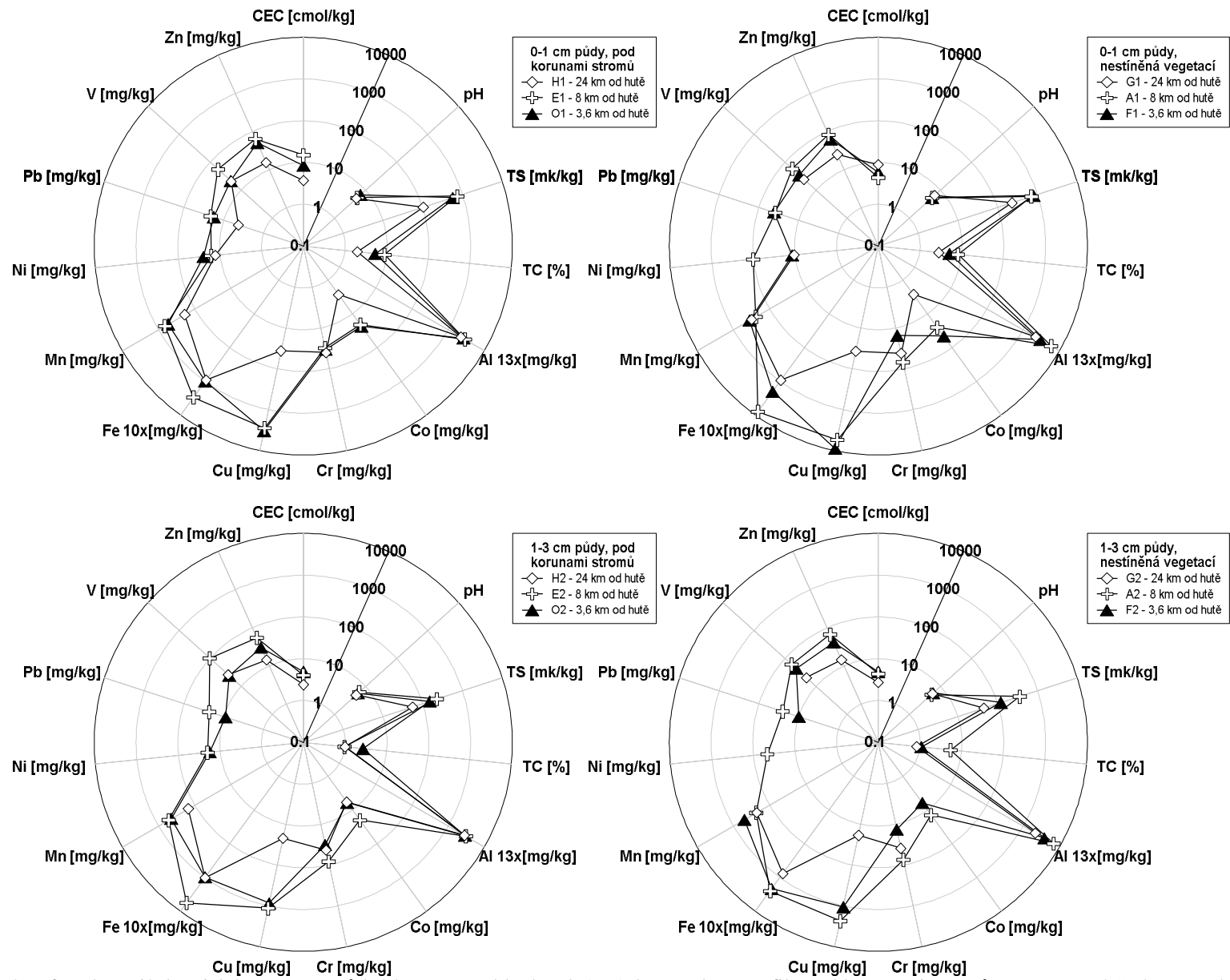
Obr. 11. Proměnlivost chemických parametrů s hloubkou v profilech vyskytující se 24 km od hutě. Profil G (nestíněň vegetaci) a H (pod korunami stromů).



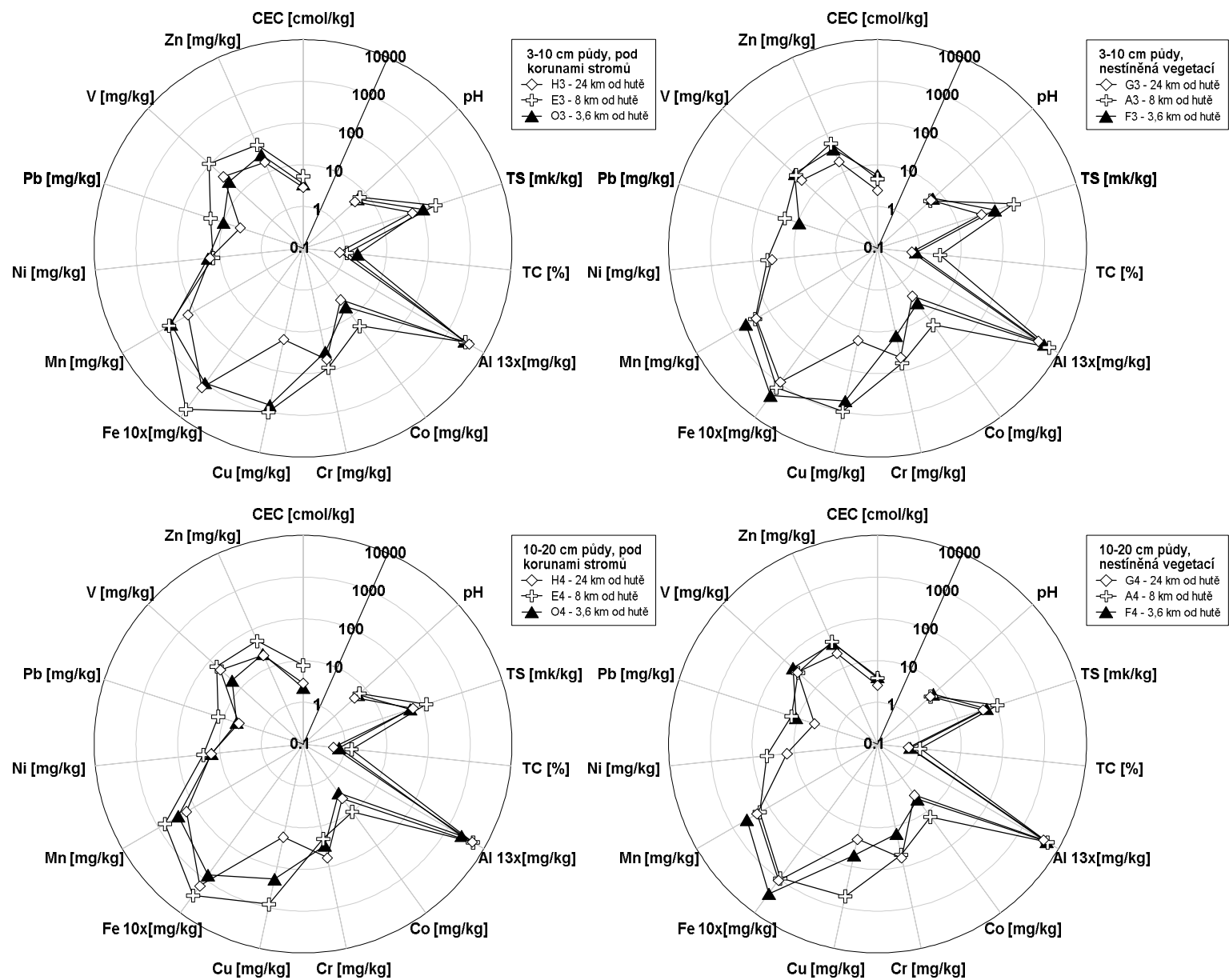
Obr. 12. Proměnlivost chemických parametrů s hloubkou v profilech vyskytující se 8 km od hutě. Profil A (nestíněn vegetací) a O (pod korunami stromů).



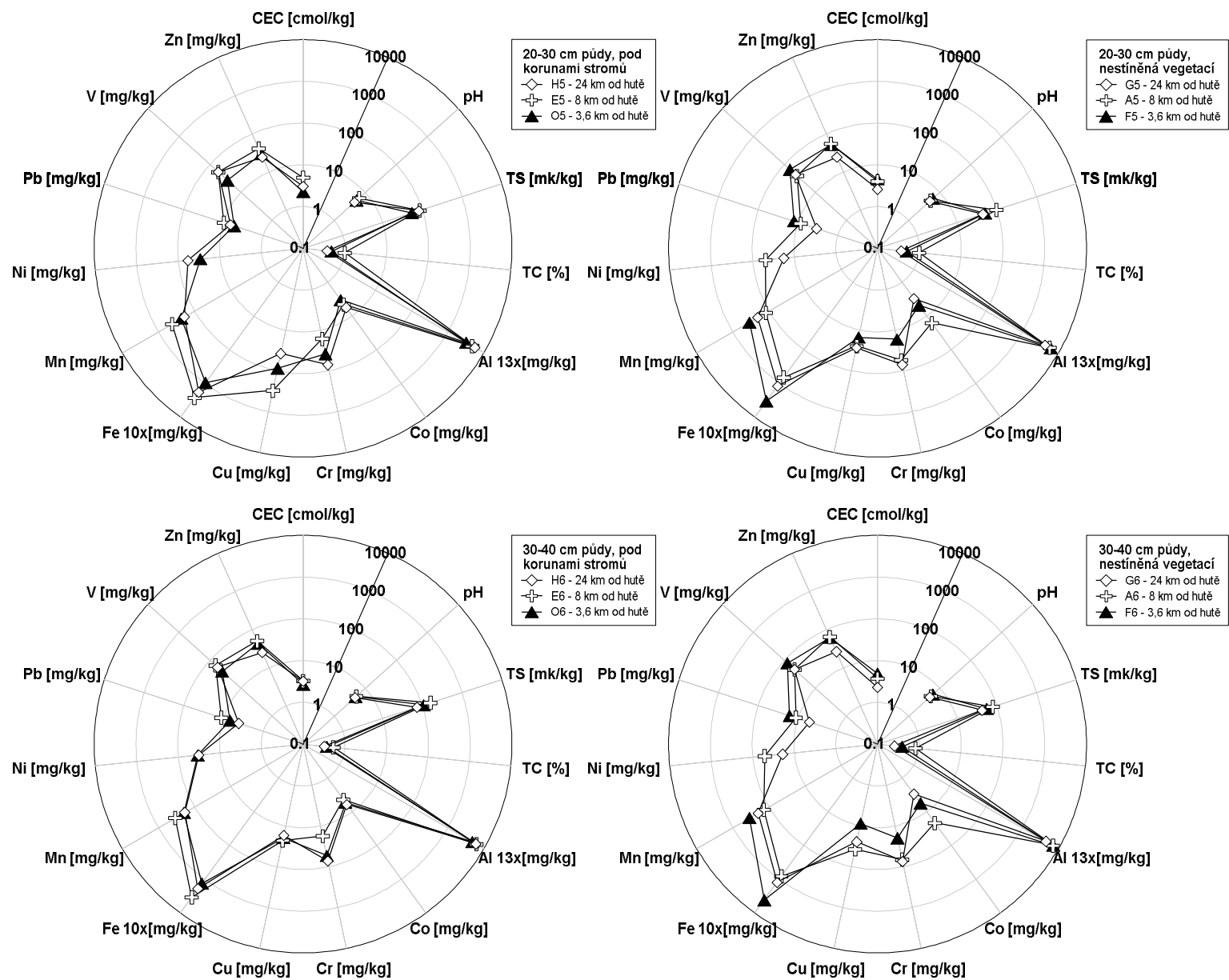
Obr. 13. Proměnlivost chemických parametrů s hloubkou v profilech vyskytující se 3,6 km od hutě. Profil F (nestíněná vegetace) a E (pod korunami stromů).



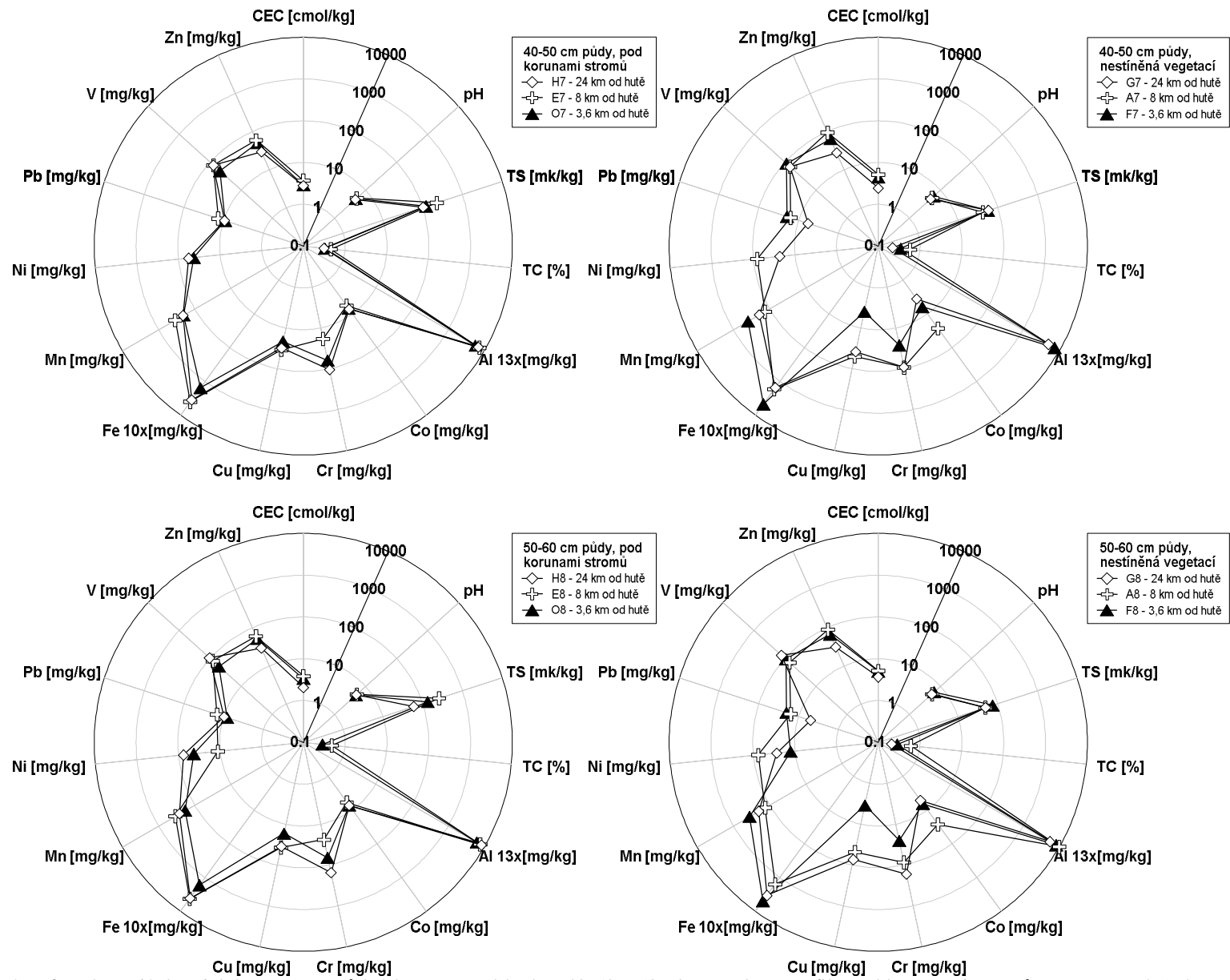
Obr. 14. Polární grafy zobrazují chemické parametry půdních vrstev ve hloubce 0-1 a 1-3 cm. Vlevo profily pod korunami stromů, vpravo nestíněné vegetací.



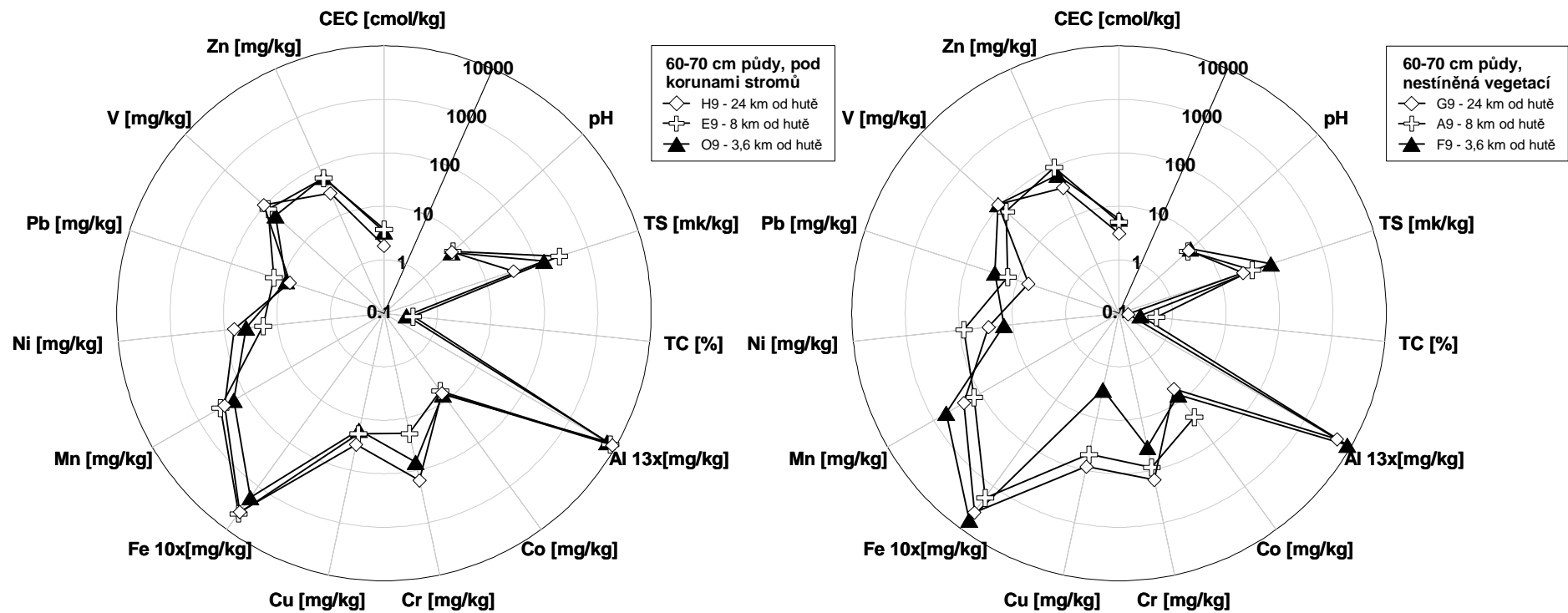
Obr. 15. Polární grafy zobrazují chemické parametry pŮdních vrstev ve hloubce 3-10 a 10-20 cm. Vlevo profily pod korunami stromŮ, vpravo nestŕinĕn vegeta.



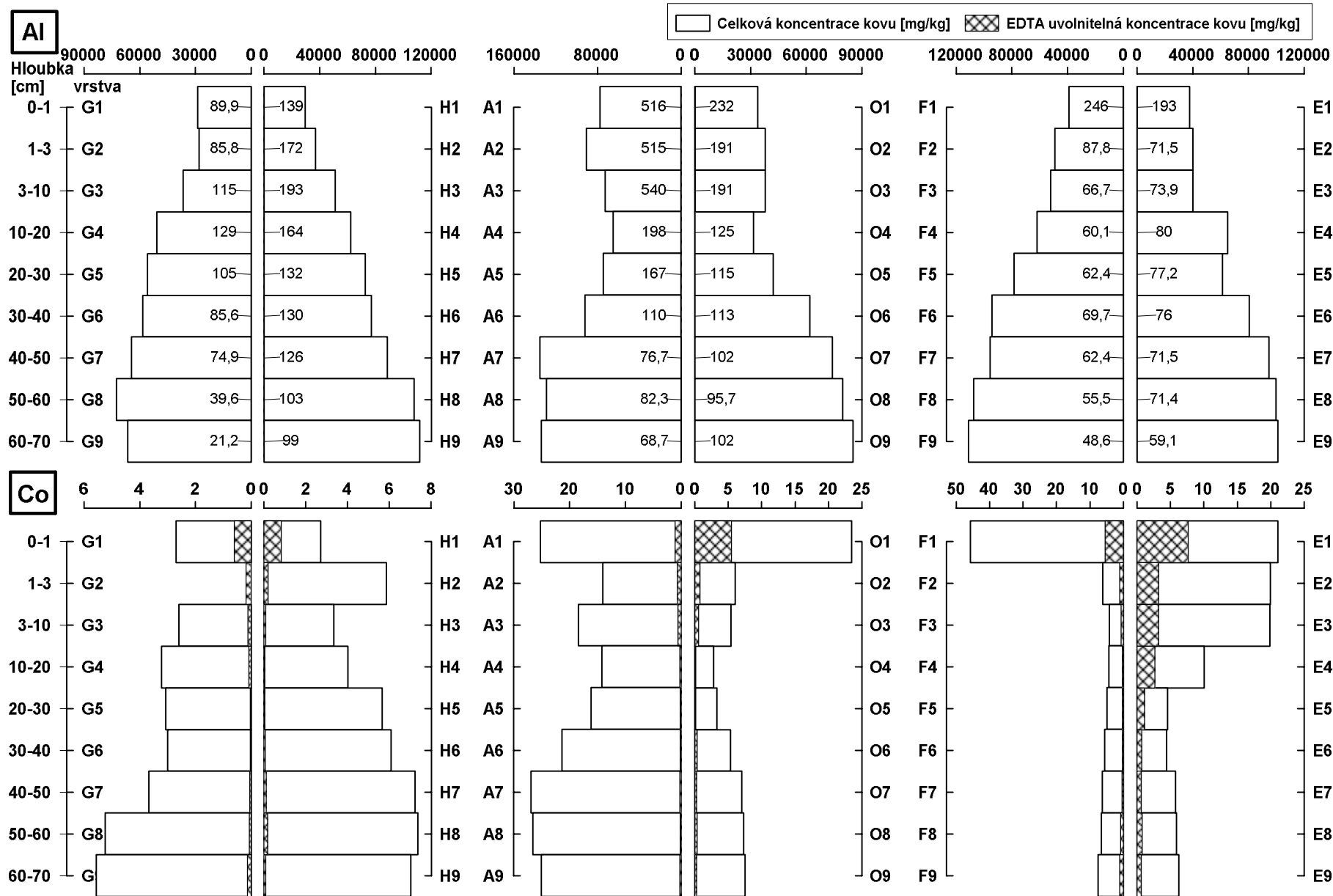
Obr. 16. Polární grafy zobrazují chemické parametry pŕdních vrstev ve hloubce 20-30 a 30-40 cm. Vlevo profily pod korunami stromŭ, vpravo nestíněné vegetací.



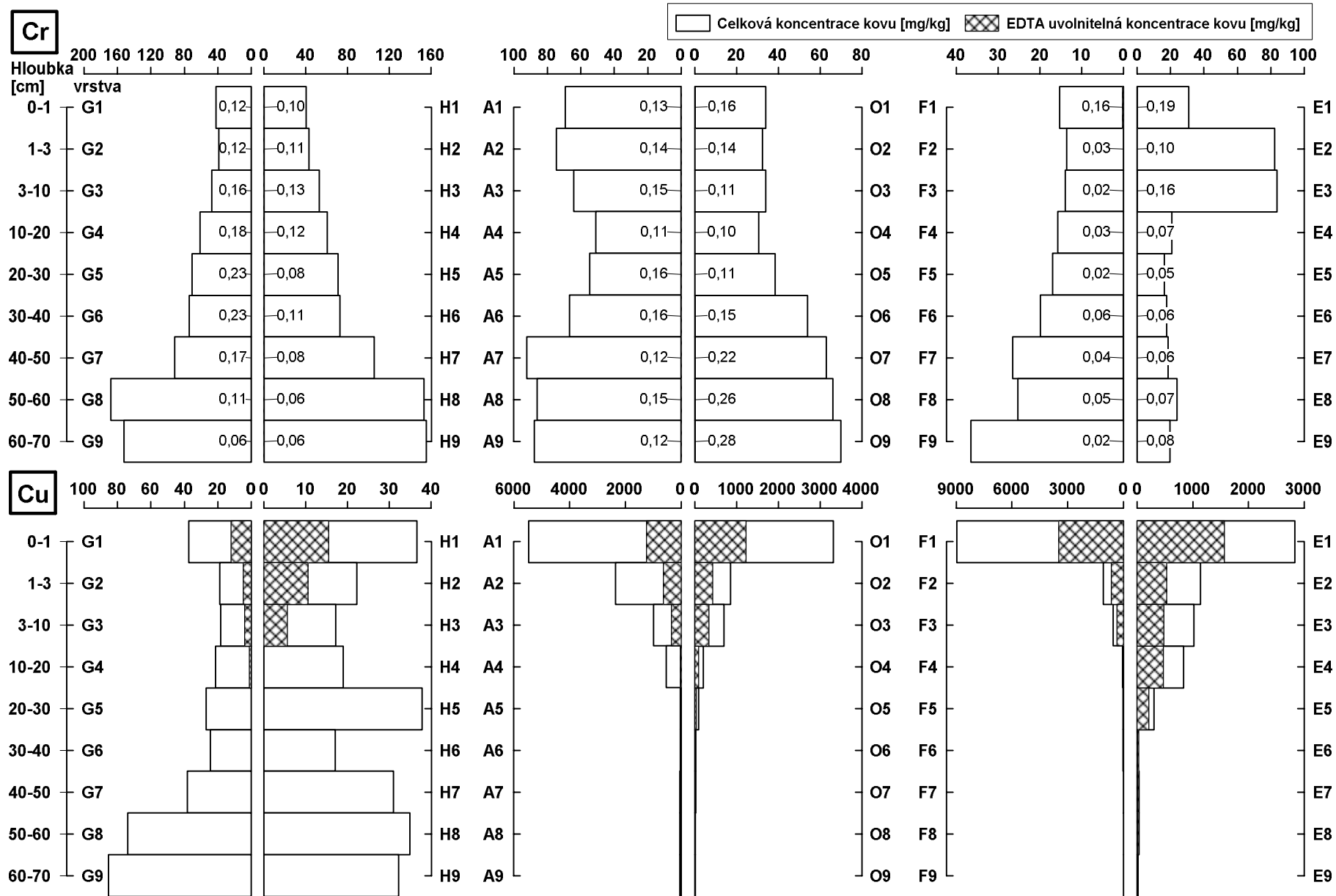
Obr. 17. Polární grafy zobrazují chemické parametry pŕdních vrstev ve hloubce 40-50 a 50-60 cm. Vlevo profily pod korunami stromŭ, vpravo nestiněné vegetací.



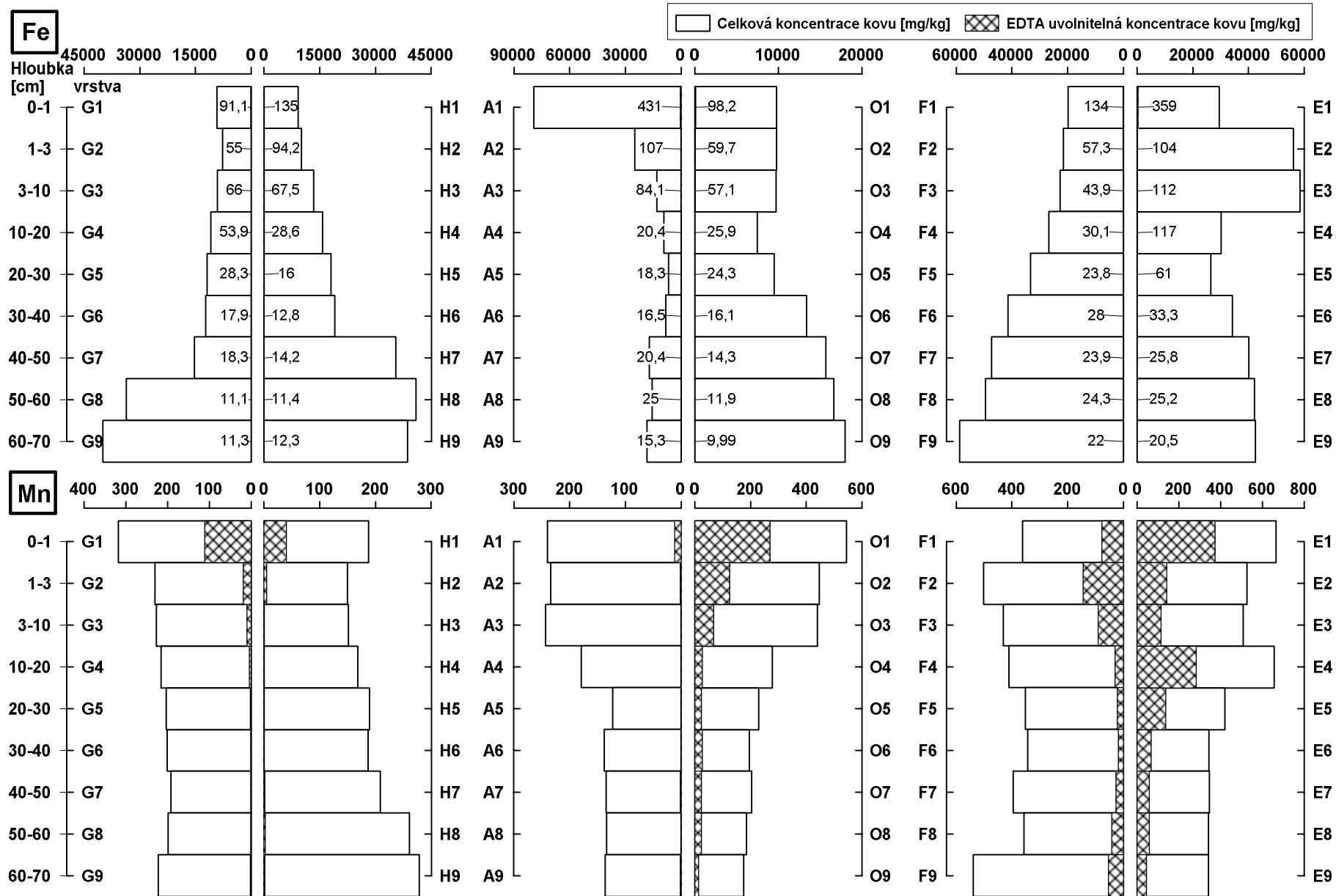
Obr. 18. Polární grafy zobrazují chemické parametry půdních vrstev ve hloubce 60-70 cm. Vlevo profily pod korunami stromů, vpravo nestíněné vegetací.



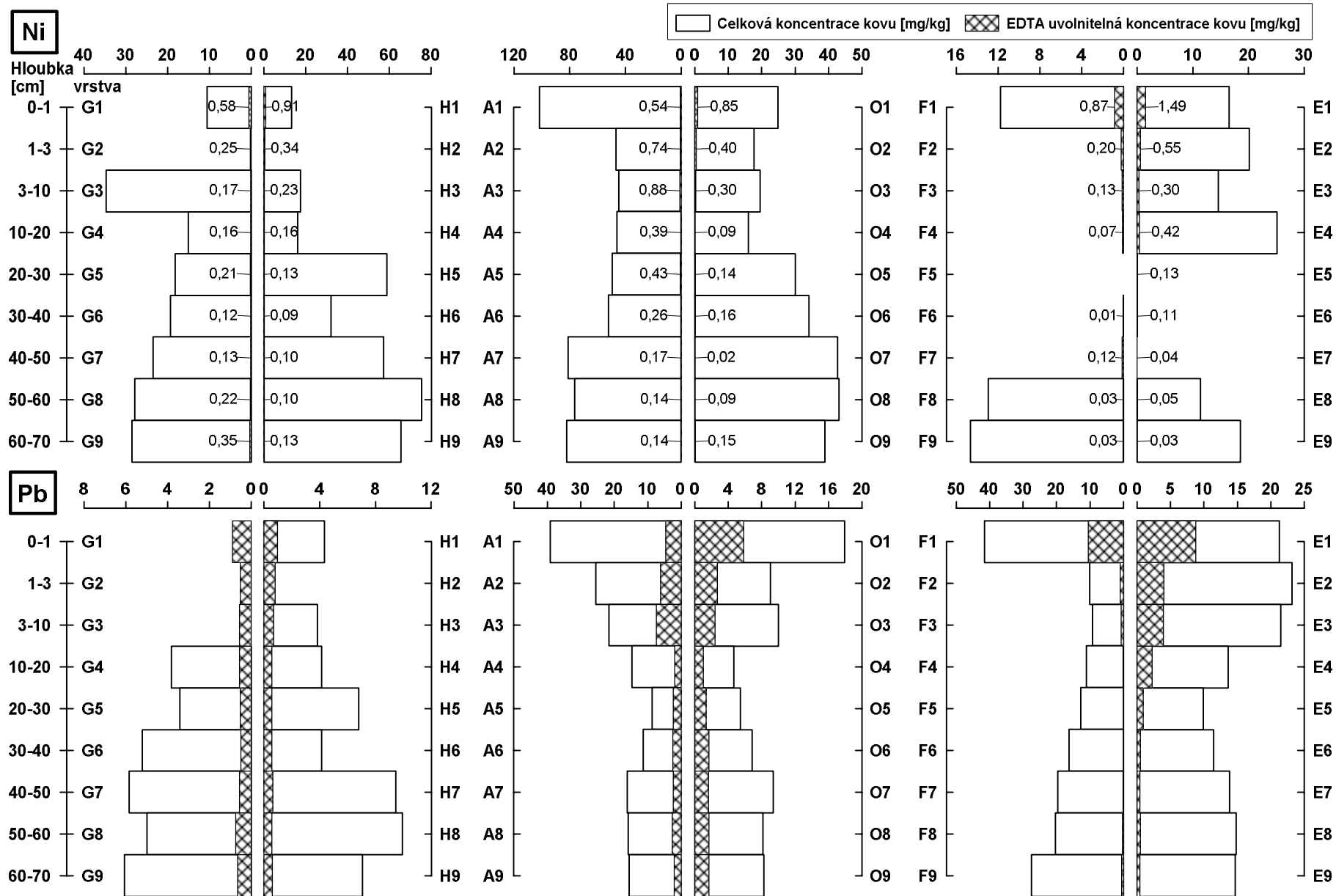
Ob. 19. EDTA extrahovatelné frakce Al a Co (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivostí s hloubkou ve všech šesti profilech.



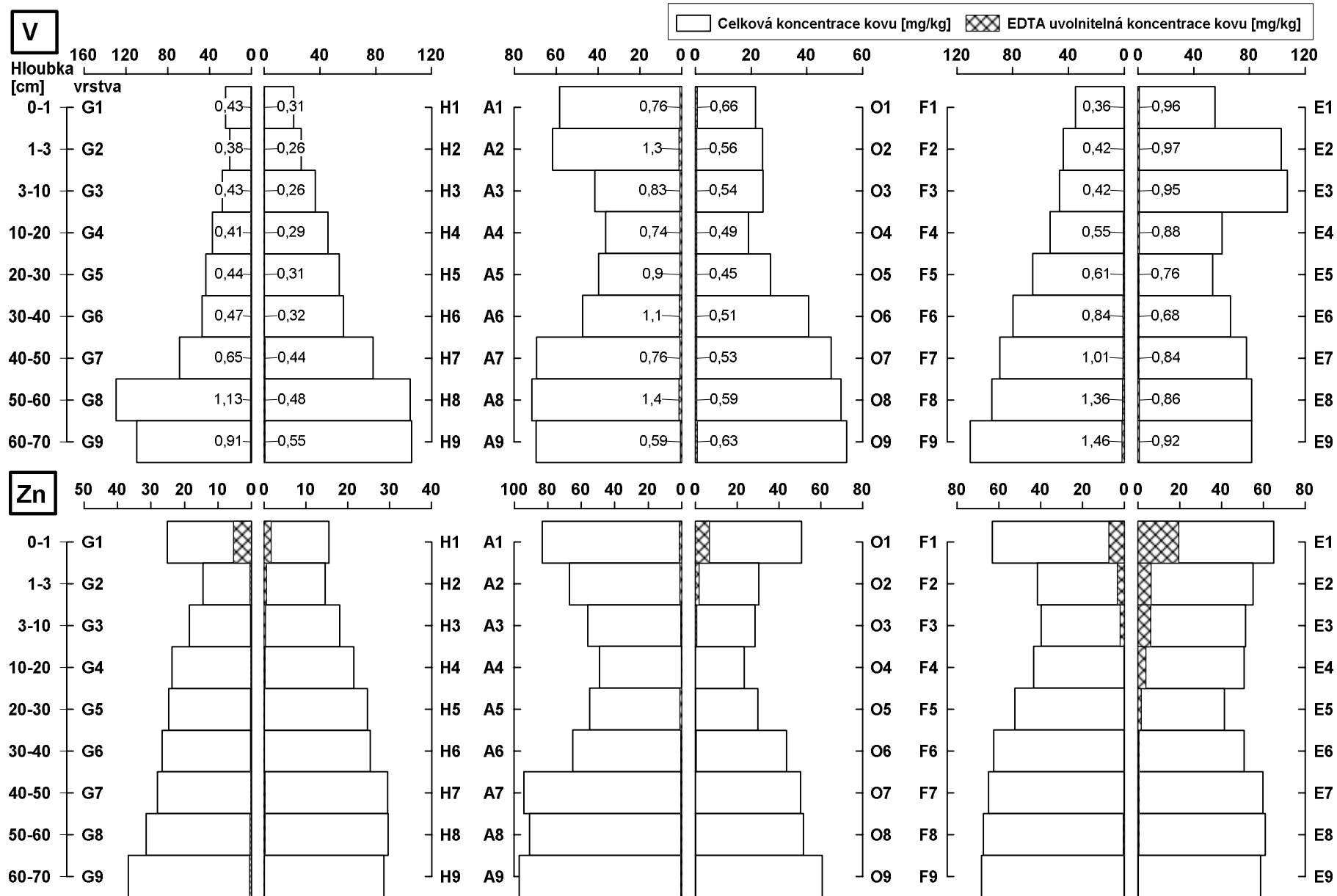
Obr. 20. EDTA extrahovatelné frakce Cr a Cu (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.



Obr. 21. EDTA extrahovatelné frakce Fe a Mn (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivostí s hloubkou ve všech šesti profilech.



Ob. 22. EDTA extrahovatelné frakce Ni a Pb (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.



Obr. 23. EDTA extrahovatelné frakce V a Zn (šrafované) ve srovnání s jejich celkovou koncentrací a jejich proměnlivost s hloubkou ve všech šesti profilech.

Tab. 10. Součtová koncentrace kovů (součet koncentrací všech vrstev) v jednotlivých profilech. V závorce souhrnná uvolnitelná část kovu pomocí EDTA v procentech.

	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	mg/kg (%)									
G	462215 (0,16)	29 (4,58)	746 (0,18)	345 (6,37)	149791 (0,24)	2010 (7,57)	178 (1,24)	29 (18,6)	509 (1,03)	230 (3,38)
H	637043 (0,20)	49 (3,26)	753 (0,11)	248 (12,7)	200595 (0,20)	1781 (2,92)	336 (0,65)	50 (11,8)	529 (0,61)	207 (1,56)
A	869502 (0,26)	188 (1,78)	647 (0,19)	9559 (23,6)	192786 (0,38)	1561 (1,21)	581 (0,63)	168 (19,0)	495 (1,69)	658 (0,91)
O	484312 (0,26)	68 (12,4)	422 (0,37)	5235 (40,6)	109972 (0,29)	2702 (22,1)	267 (0,82)	80 (25,3)	312 (1,59)	369 (2,87)
F	689166 (0,11)	91 (11,3)	184 (0,23)	10684 (42,3)	321346 (0,12)	3693 (13,7)	39 (3,71)	169 (7,84)	618 (1,14)	503 (2,67)
E	720591 (0,11)	103 (20,6)	333 (0,28)	6263 (53,1)	402260 (0,22)	4465 (29,7)	120 (2,64)	159 (13,9)	767 (1,14)	551 (7,09)

Tab. 11. Korelační matice (Pearsonovy korelační koeficienty, statisticky významná korelace na hladině významnosti $p < 0,05$). Tučně jsou vyznačeny silné ($>0,5$) korelace.

	TOC	TS	BC	CEC	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
pH	,15	,15	,65	,51	-,17	,14	-,37	,75	,33	,12	-,36	,15	,24	,32	-,21	,35	-,41	,57	,15	,41	,10	,14	,33	,10
TOC	1,0	,87	,58	,65	-,30	-,27	-,17	,35	,10	,53	,13	,77	,25	,58	,71	,09	,21	,52	,88	,69	,83	,72	,69	,80
TS		1,0	,57	,59	-,18	-,09	-,24	,40	,27	,62	,03	,86	,36	,72	,54	,14	,19	,52	,75	,79	,69	,84	,69	,81
BC			1,0	,97	-,12	,05	-,37	,73	,21	,37	-,23	,38	,41	,44	-,03	,36	-,11	,83	,52	,77	,55	,47	,81	,47
CEC				1,0	-,12	-,02	-,31	,64	,12	,41	-,14	,38	,39	,42	,10	,31	-,01	,81	,56	,77	,64	,47	,84	,55
Al					1,0	,61	,28	-,25	,39	,18	,53	-,24	,66	,26	-,14	,51	-,21	-,37	-,33	-,33	-,44	-,28	-,39	-,21
V						1,0	,49	,16	,77	,05	,15	-,16	,37	,29	-,33	,60	-,36	-,09	-,16	-,02	-,29	-,08	-,07	-,17
Cr							1,0	-,44	,10	,08	,59	-,15	-,09	-,17	,00	,07	,20	-,38	-,15	-,24	-,05	-,12	-,17	-,05
Mn								1,0	,41	,08	-,47	,29	,13	,40	-,10	,26	-,36	,85	,35	,68	,29	,39	,61	,28
Fe									1,0	,12	,06	,17	,42	,59	-,05	,51	-,44	,11	,30	,18	-,13	,15	,09	-,02
Co										1,0	,44	,72	,67	,74	,37	,29	,23	,21	,41	,57	,50	,73	,45	,80
Ni											1,0	,09	,40	,19	,33	,11	,21	-,33	,12	-,20	,00	,02	-,18	,18
Cu												1,0	,28	,74	,55	,00	,15	,34	,65	,68	,60	,96	,52	,81
Zn													1,0	,72	,12	,67	-,02	,11	,18	,25	,07	,24	,15	,38
Pb														1,0	,44	,51	-,10	,25	,51	,54	,37	,73	,36	,67
Al															1,0	,00	,25	-,02	,56	,17	,58	,40	,13	,65
V																1,0	-,15	,13	,05	,16	,04	-,04	,09	,18
Cr																	1,0	-,05	,13	,12	,27	,26	,17	,36
Mn																		1,0	,50	,83	,55	,44	,82	,44
Fe																			1,0	,61	,71	,57	,65	,61
Co																				1,0	,72	,78	,92	,75
Ni																					1,0	,62	,77	,81
Cu																						1,0	,63	,83
Zn																							1,0	,68
Pb																								1,0

Kříbek et al., (2010), kteří zkoumali zdroje kovů a síry v půdách severní části Copperbeltu o rozloze 4700 km², zahrnující i mufulirskou hut', dospěli k zajímavým závěrům. Předně v blízkosti huti, kde se vyskytují profily A, O a E, F, byla faktorovou analýzou vyhodnocena právě hut' jako hlavní a výrazný zdroj zvýšených koncentrací kovů a síry. Nezanedbatelně ale připívají také strusky a nakonec geologické podloží. Dále na základě porovnáním mapy koncentrací Cu/S v povrchové vrstvě půdy (0-5 cm) s mapou hlubší vrstvy (70-90 cm) lze vyslovit domněnku o mobilitě obou prvků (obr. 9 a 10). Oblasti nejvyšších koncentrací Cu a S v povrchové vrstvě se totiž kryjí se zvýšenými koncentracemi těchto prvků v podloží. Pravidelnost a rovnoběžnost těchto oblastí v podstatě vylučuje jinou příčinu.

7.1 Fyzikálně-chemické parametry

Na základě stanovených hodnot pH půd a kritérií pro hodnocení kyselosti půd (USDA) lze jednotlivé profily klasifikovat: G – silně kyselý (5,1-5,5), H – velmi silně kyselý (4,5-5); A – silně kyselý, O – silně kyselý; F – středně až slabě kyselý (5,6-6 a 6,1-6,5), E – silně kyselý. V blízkosti hutí často dochází k acidifikaci půd, zejména kvůli emisím SO₂ (Klumpp et al., 2003; Ginocchio et al., 2003; Neaman et al., 2009). Proto by se dalo očekávat, že profily nedaleko huti (E, F a A, O) budou mít minimálně v povrchových vrstvách nižší pH, než referenční, nezasažené emisemi. Pokud budeme porovnávat profily, které nejsou stíněny vegetací, potom nejvyšší pH 6,5 má profil referenční zatímco profily 3,6 km a 8 km od huti 5,34 a 5,46. V případě profilů pod korunami stromů je pH referenčního profilu 5,1, kdežto v profilech O a E dosahuje 6,85 a 5,39. Jelikož oba profily mají vyšší CEC než ten referenční, měly by být odolnější vůči acidifikaci. Druhým možnou příčinou vyšších hodnot pH by mohl být spad popílku s dostatečným množstvím oxidů kovů, které by dokázaly kompenzovat účinky SO₂.

Koncentrace TS v blízkosti huti bývají následkem skutečnosti, že SO₂ jsou hlavním odpadním plynem při výrobě mědi (i dalších). Naopak relativně nízké koncentrace síry (28-104 mg/kg) v referenčních profilech jsou v souladu s často zjištěným deficitem síry v tropických půdách nezasažených průmyslovou činností (Pasricha a Fox, 1993). Silné korelace (0,5-1) mezi TS a Co, Cu a Pb poukazují na výraznou afinitu těchto kovů k síře a přítomnost jejich sloučenin.

Celkový uhlík (TC) stanovený termální analýzou v sobě zahrnuje uhlík anorganický i organický. Nicméně vzhledem k převládajícím typům půd (ferralsoly), jejich pH a zjištěným hodnotám TIC v dané oblasti (Kříbek et al., 2010), lze TC považovat rovnocenné TOC. Profily bez vegetačního pokryvu G a A obsahovaly více TC než jejich lesní ekvivalenty, pravděpodobně proto, že se nacházely na místě vyschlých mokřadů zvaných Dambo. V těch totiž během období dešťů dochází k rozkladu vegetace, především travin a rákos, a následnému vzniku organické hmoty. Nejvíce TC obsahoval lesní profil E, což lze vysvětlit dostatečným přísunem lesního steliva. Ze stanovených parametrů patrně nejvíce ovlivňuje kationtovou výměnnou kapacitu (CEC) koncentrace TC a Mn, protože ve

většinu případů s jejich nárůstem se zvyšuje i hodnota CEC. Oxidy Mn mají totiž relativně velký specifický povrch (32–300 m²/g) a CEC v rozmezí 150–320 cmol/kg (Kabata-Pendias, 2011).

7.2 Distribuce kovů v půdních profilech

I když jsou referenční profily G a H tvořeny různým typem půd a jejich vegetační pokryv je odlišný, distribuce i celkové koncentrace kovů v jednotlivých vrstvách jsou si velmi podobné. Polární grafy na obrázcích 14-18 umožňují zjednodušeně vizuálně porovnat fyzikální a chemické vlastnosti jednotlivých půdních vrstev mezi sebou. Porovnáním celkových koncentrací kovů svrchní vrstvy (0-1 cm) referenčních profilů s 90. percentilem copperbeltské svrchní půdy (určen ze 719 vzorků; Kříbek et al., 2010) lze přibližně ověřit jejich správnost. Srovnání odhalilo, že koncentrace kovů, kromě Cr, která je o 6 mg/kg vyšší, se nachází pod hodnotami 90. percentilu.

Pearsonovy korelační koeficienty jsou často používány pro vyjádření závislosti mezi dvěma parametry. Nicméně jedná se jen o závislost lineární. Nevýhodou Pearsonových korelačních koeficientů je skutečnost, že jsou citlivé na distribuci dat, respektive na odlehle hodnoty. Z tohoto důvodu mohou být vypočtené koeficienty pro měď nepřesné, protože její hodnoty se pohybují v rozmezí 3-8980 s mediánem (37).

Porovnáním intervalů koncentrací jednotlivých kovů sestavených z hodnot stanovených 3,6 km, 8 km a 24 km od hutě (tab. 8) zjistíme, že referenční profily vyhovují hodnotám průměrné neznečištěné půdy. Nicméně při zanedbání koncentrací Cu a Fe by i profily v blízkosti hutě vyhověly koncentracím neznečištěné půdy. Za předpokladu, že profily nedaleko huti měly dříve podobné chemické složení jako současné referenční a že je huť jediným znečišťovatelem, potom by byla odpovědná za zvýšení koncentrací především: Co, Cu, Pb, Zn. Měď a kobalt se vyskytují v místním zrudnění a Pb a Zn bývají v doprovodné prvky. Mezi Cu a Co a Co a Pb, Zn byla nalezena silná korelace (>0.5) na hladině významnosti <0.02 (tab. 11).

7.3 Mobilita kovů v půdních profilech

Mnoho půdních parametrů například pH, redoxní potenciál, přítomnost jílových minerálů a organické hmoty atd. ovlivňuje mobilitu kovů. pH půdy je obecně považováno za rozhodující. S rostoucím pH se zvyšuje i zachytávání kovů, protože adsorbční plochy Fe, Al, Mn oxidů získávají negativní náboj a tak přitahují kationty. Obecně, mobilnější kovy (Ni, Cd, Zn) jsou citlivější na zvyšování pH než například Cu nebo Pb.

Extrahovatelnost Cu, Co, Pb a Zn pomocí EDTA byla nejvyšší ve svrchních vrstvách půdy a velmi strmě se snižovala s hloubkou. Nejvíce se podařilo uvolnit Cu (3495 mg/kg) pak 20 mg Zn/kg, 11 mg Pb/kg a 8 mg Co/kg (za pH 5.5). Cu EDTA silně korelovala s Co EDTA, Pb EDTA a Zn EDTA na hladině významnosti <0,02.

7.4 Doplnkové metody

Provedení dalších analýz a stanovení nových parametrů by pravděpodobně napomohlo hlouběji porozumět distribuci a mobilitě kovů ve zkoumaných profilech. Mezi takové analýzy patří například speciace minerálů, sekvenční extrakční analýza nebo stanovení zastoupení jednotlivých půdních frakcí.

Stanovením zrnitosti půd lze zjistit, jaké je zastoupení jílových minerálů ve vzorku. Jílové minerály mohou díky velkému specifickému povrchu a povrchovému náboji zásadně ovlivnit fyzikální a chemické vlastnosti půdy. Proto informace o jejich koncentraci může být užitečná.

Sekvenční extrakční analýza většinou probíhá ve čtyřech krocích. Nejprve se extrahují vyměnitelné, v kyselině a vodě rozpustné kovy, poté redukovatelné kovy, následně oxidovatelné a nakonec zbývající residua. Výsledkem jsou informace o procentuálním zastoupení různých forem kovů ve vzorku. S takovými informacemi lze pak třeba usuzovat o mobilitě kovů.

Stanovit mineralogickou speciaci znamená identifikovat konkrétních druhy minerálů, které jsou přítomné ve vzorku. Často se stanovuje mineralogická speciace zájmového prvku, třeba kovu. Znalost mineralogické speciace může pomoci při volbě optimální technologie pro extrakci kovů, nebo při hodnocení rizika uvolnění kontaminantu atd.

Analýzy provedené v rámci této diplomové práce poskytly mnoho zajímavých informací o aktuálním stavu zambijských půd v okolí měděné huti. Ve všech čtyřech profilech z kontaminované oblasti byly nalezeny koncentrace mědi mnohokrát převyšující hodnoty referenčních profilů, mezinárodní průměrné koncentrace neznečištěných půd i legislativně stanovené limity. Překvapující spíše bylo, že se žádný z mědi přidružených prvků (např. Co, Zn, Pb) nevyskytoval ve výrazně vysokých koncentracích. Polovina zkoumaných profilů byla odebrána v lese pod stromy, druhá polovina pak na volném prostranství bez vegetačního pokryvu. Nepodařilo se však najít žádný jednoznačný parametr, kterým by se místa lišila. Některé lesní profily mají nejen nižší koncentrace kovů, ale i celkového uhlíku ve srovnání s jejich ekvivalentním profilem bez vegetačního pokryvu.

Nebyly nalezeny žádné obecně platné vzory reflektující distribuci určitého kovu v půdním profilu nebo profilech. Nicméně se ve všech profilech zvyšovaly koncentrace hliníku s hloubkou. Zhruba v hloubce >40 cm se koncentrace mnoha kovů ustalovaly na podobných hodnotách ve všech profilech. Celkově pH oscilovalo mezi 4,5-6, celkový uhlík ubýval s hloubkou a koncentrace síry v profilech nedaleko huti byly minimálně dvojnásobné oproti referenčnímu profilu.

Obecně lze říci, že čím vyšší byla koncentrace daného kovu, tím větší část byla extrahovatelná pomocí EDTA. Zároveň vyluhovatelnost kovů se výrazně snižovala s hloubkou. O viditelné mobilitě kovu lze patrně hovořit v případě mědi, kdy její koncentrace v hloubce >20 cm v okolí huti dosahuje 500 mg/kg, zatímco v referenčních profilech sotva 40 mg/kg. Podobně 30 cm pod povrchem dohází ke zvyšování množství síry až na 306 mg/kg, ale v téže úrovni referenčního profilu se nachází 40 mg/kg.

Roupice hrají důležitou roli v procesech rozkladu a přeměny organické hmoty v půdě. Toxikologický test inhibice reprodukce roupic druhu (*Enchytraeus crypticus*) využívá po celém světě rozšířeného bezobratlého organismu. Test deseti různých vrstev půdy ukázal, že některé látky v nich přítomné mají výrazně negativní vliv na reprodukci roupic. Díky znalosti geochemického složení jednotlivých vzorků a statistickému vyhodnocení dat byla jako pravděpodobný toxikant označena měď.

9 REFERENCE

- Aceves, M., Grace, C., Ansorena, J., Dendooven, L., Brookes, P.C., 1999. Soil microbial biomass and organic C in a gradient of zinc concentrations in soils around a mine spoil tip. *SOIL BIOL BIOCHEM* 31: 867-876.
- Adams, W., and P. Chapman (eds.), 2007. Assessing the hazard of metals and inorganic metal substances in aquatic and terrestrial systems. *Proceedings from the Workshop on Hazard Identification Approach for Metals and Inorganic Metal Substances, 3-8 May 2003, Pensacola Beach, Florida, USA*. SETAC; CRC Press, Pensacola FL, Boca Raton.
- Ahumada, I., Mendoza, J., Navarrete, E., Ascar, L., 1999. Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater. *COMMUN SOIL SCI PLAN* 30: 1507-1519.
- Appel, C., Ma, L., 2002. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils 31: 581-589.
- Barcan, V., 2002. Leaching of nickel and copper from soil contaminated by metallurgical dust. *ENVIRON INT* 28: 63-68.
- Baudgrasset, F., Baudgrasset, S., Safferman, S., 1993. Evaluation of the bioremediation of a contaminated soil with phytotoxicity tests. *CHEMOSPHERE* 26: 1365-1374.
- Bogomolov, D., Chen, S., Parmelee, R., Subler, S., Edwards, C., 1996. An ecosystem approach to soil toxicity testing: A study of copper contamination in laboratory soil microcosms. *APPL SOIL ECOL* 4: 95-105.
- Brohon, B., Delolme, C., Gourdon, R., 2001. Complementarity of bioassays and microbial activity measurements for the evaluation of hydrocarbon-contaminated soils quality. *SOIL BIOL BIOCHEM* 33: 883-891.
- Carrizales, L., Razo, I., Tellez-Hernandez, J., Torres-Nerio, R., Torres, A., Le Batres, Cubillas, A., Diaz-Barriga, F., 2006. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *ENVIRON RES* 101: 1-10.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., Puchelt, H., 1997. 200 years of mining activities at La Paz San Luis Potosi Mexico - Consequences for environment and geochemical exploration. *J GEOCHEM EXPLOR* 58: 81-91.
- CSMA Consultants Limited, ACA Howe Limited, SGS Ghana Limited, 2001. The assets of First Quantum Minerals Limited in Zambia and Zimbabwe.
- Davenport, W., King, M., Schlesinger, M., 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*. 4th ed. Elsevier, Burlington.
- EIB, 2005. Environmental Project Brief (EPB), vol. 2. URL: http://www.eib.org/attachments/pipeline/902_epb2_en.pdf.
- 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. *ANAL BIOANAL CHEM* 378: 311-317.

- Ettler, V., Mihaljevič, M., Křibek, 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: 73-84.
- Fairbrother, A., 2003. Lines of evidence in wildlife risk assessments. *HUM ECOL RISK ASSESS* 9: 1475-1491.
- Fauziah, C., Rozita, O., Zaayah, S., Anuar, A., Shamshuddin, J., 2001. Heavy metals content in soils of Peninsular Malaysia grown with cocoa and cocoa tissues. *MALAY. J. SOIL SCI.*: 47-58.
- Gnandi, K., Tobschall, H.J., 2002. Heavy metals distribution of soils around mining sites of cadmium-rich marine sedimentary phosphorites of Kpogame and Hahotoe (southern Togo). *ENVIRON GEOL* 41: 593-600.
- Gomes, P., Fontes, M., da Silva, A., Mendonca, E., Netto, A., 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *SOIL SCI SOC AM J* 65: 1115-1121.
- Gong, P., Gasparrini, P., Rho, D., Hawari, J., Thiboutot, S., Ampleman, G., Sunahara, G., 2000. An in situ respirometric technique to measure pollution-induced microbial community tolerance in soils contaminated with 2,4,6-trinitrotoluene. *ECOTOX ENVIRON SAFE* 47: 96-103.
- Harrison, R. M. (ed.), 2006. An introduction to pollution science. RSC Publishing, Cambridge.
- Herpin, U., Cerri, C., Carvalho, M., Markert, B., Enzweiler, J., Friese, K., Breulmann, G., 2002. Biogeochemical dynamics following land use change from forest to pasture in a humid tropical area (Rondonia, Brazil): a multi-element approach by means of XRF-spectroscopy. *SCI TOTAL ENVIRON* 286: 97-109.
- Hooda, P., Alloway, B., 1998. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *GEODERMA* 84: 121-134.
- Chander, K., Brookes, P., Harding, S., 1995. Microbial biomass dynamics following addition of metal-enriched sewage sludges to a sandy loam. *SOIL BIOL BIOCHEM* 27: 1409-1421.
- Chapman, P., Wang, F., Janssen, C., Goulet, R., Kamunde, C., 2003. Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids: Current status. *HUM ECOL RISK ASSESS* 9: 641-697.
- ISO, 2004. *Soil quality. Effects of pollutants on Enchytraeidae (Enchytraeus sp.) : determination of effects on reproduction and survival*. 1st ed. International Organization for Standardization, Genève.
- IUSS Working Group WRB, 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006. first update 2007.
- Johansen, P., Muir, D., Law, R., 2000. Contaminants in the Greenland environment - Foreword. *SCI TOTAL ENVIRON* 245: 1-2.
- Jones, W., Ananyeva, N., 2001. Correlations between pesticide transformation rate and microbial respiration activity in soil of different ecosystems. *BIOL FERT SOILS* 33: 477-483.
- Kabala, C., Singh, R., 2001. Fractionation and mobility of Copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J ENVIRON QUAL* 30: 485-492.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. CRC Press, Boca Raton.

- Karczewska, A., 1996. Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *APPL GEOCHEM* 11: 35-42.
- Katyal, J., Sharma, B., 1991. DTPA-extractable and total Zn, Cu, Mn, and Fe in Indian soils and their association with some soil properties. *GEODERMA* 49: 165-179.
- Kelm, U., Helle, S., Matthies, R., Morales, A., 2009. Distribution of trace elements in soils surrounding the El Teniente porphyry copper deposit, Chile: the influence of smelter emissions and a tailings deposit. *ENVIRON GEOL* 57: 365-376.
- Khalil, M., AbdelLateif, H., Bayoumi, B., vanStraalen, N., 1996. Analysis of separate and combined effects of heavy metals on the growth of *Aporrectodea caliginosa* (Oligochaeta; Annelida), using the toxic unit approach. *APPL SOIL ECOL* 4: 213-219.
- Khorasanipour, M., Aftabi, A., 2011. Environmental geochemistry of toxic heavy metals in soils around Sarcheshmeh porphyry copper mine smelter plant, Rafsanjan, Kerman, Iran. *ENVIRON EARTH SCI* 62: 449-465.
- King, L.D., 1988. Retention of metals by several soils of the southeastern united-states. *J ENVIRON QUAL* 17: 239-246.
- King, M.G., 2007. The evolution of technology for extractive metallurgy over the last 50 years: Is the best yet to come? *JOM-US* 59: 21-27.
- Klumpp, A., Hintemann, T., Lima, J., Kandeler, E., 2003. Bioindication of air pollution effects near a copper smelter in Brazil using mango trees and soil microbiological properties. *ENVIRON POLLUT* 126: 313-321.
- Kočí, V. (2010). Testy toxicity. *Základy toxikologie*, Praha.
- Kookana, R., Naidu, R., 1998. Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. *GEODERMA* 84: 235-248.
- Kozlov, M., Zvereva, E., Zverev, V., 2009. *Impacts of point polluters on terrestrial biota. Comparative analysis of 18 contaminated areas*. Springer, Dordrecht ; London.
- Křibek, 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. *J GEOCHEM EXPLOR* 104: 69-86.
- Kula, C., Rombke, J., 1998. Evaluation of soil ecotoxicity tests with functional endpoints for the risk assessment of plant protection products - State-of-the-art. *ENVIRON SCI POLLUT R* 5: 55-60.
- Kuperman, R., Simini, M., Phillips, C., Checkai, R., 1999. Comparison of Malathion toxicity using enchytraeid reproduction test and earthworm toxicity test in different soil types. *PEDOBIOLOGIA* 43: 630-634.
- Kwan, K., Dutka, B., 1992. Evaluation of toxi-chromotest direct sediment toxicity testing procedure and microtox solid-phase testing procedure. *BULL ENVIRON CONTAM TOXICOL* 49: 656-662.
- Lamb, D., Ming, H., Megharaj, M., Naidu, R., 2009. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. *J. HAZARD. MATER* 171: 1150-1158.

- Linder, G., Greene, J., Ratsch, H., Nwosu, J., Smith, S., Wilborn, D., 1989. *Seed germination and root elongation toxicity tests in hazardous waste site evaluation. Methods development and applications*. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, Corvallis, OR (200 SW 35th St., Corvallis 97333).
- Linz, D., and D. Nakles (eds.), 1997. Environmentally acceptable endpoints in soil. *Risk-based approach to contaminated site management based on availability of chemicals in soil*. American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD.
- Liu, L., Wu, L., Luo, Y., Zhang, C., Jiang, Y., Qiu, X., 2010. The impact of a copper smelter on adjacent soil zinc and cadmium fractions and soil organic carbon. *J SOIL SEDIMENT* 10: 808-817.
- Lock, K., Janssen, C., 2001. Test designs to assess the influence of soil characteristics on the toxicity of copper and lead to the oligochaete *Enchytraeus albidus*. *ECOTOXICOLOGY* 10: 137-144.
- Madyiwa, S., Chimbari, M., Nyumangara, J., Bangira, C., 2002. Cumulative effects of sewage sludge and effluent mixture application on soil properties of a sandy soil under a mixture of star and kikuyu grasses in Zimbabwe. *PHYS CHEM EARTH* 27: 747-753.
- Marschner, H., 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. 2nd ed. Academic Press, London.
- Martley, E., Gulson, B., Pfeifer, H., 2004. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. *SCI TOTAL ENVIRON* 325: 113-127.
- Matos, A. de, Fontes, M., da Costa, L., Martinez, M., 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *ENVIRON POLLUT* 111: 429-435.
- Mbila, M., Thompson, M., Mbagwu, J., Laird, D., 2001. Distribution and movement of sludge-derived trace metals in selected Nigerian soils. *J ENVIRON QUAL* 30: 1667-1674.
- Mogollon, J., Bifano, C., Davies, B., 1995. Distribution of metals in mechanical fractions of soils from a lake catchment in Venezuela. *ENVIRON GEOCHEM HLTH* 17: 103-111.
- Munkholm, L., Esu, I., Moberg, J., 1993. Trace-elements in some northern Nigerian soils. *COMMUN SOIL SCI PLAN* 24: 657-672.
- Murray, P., Ge, Y., Hendershot, W., 2000. Evaluating three trace metal contaminated sites: a field and laboratory investigation. *ENVIRON POLLUT* 107: 127-135.
- Naidu, R., Kookana, R., Sumner, M., Harter, R., Tiller, K., 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review. *J ENVIRON QUAL* 26: 602-617.
- Neaman, A., Reyes, L., Trolard, F., Bourrie, G., Sauve, S., 2009. Copper mobility in contaminated soils of the Puchuncavi valley, central Chile. *GEODERMA* 150: 359-366.
- Nikonov, V., Goryainova, V., Lukina, N., 2001. Ni and Cu migration and accumulation in forest ecosystems on the Kola Peninsula. *CHEMOSPHERE* 42: 93-100.
- Nyamangara, J., Mzezewa, J., 1999. The effect of long-term sewage sludge application on Zn, Cu, Ni and Pb levels in a clay loam soil under pasture grass in Zimbabwe. *AGR ECOSYST ENVIRON* 73: 199-204.
- OECD, 2004. *Test No. 220: Enchytraeid Reproduction Test*. OECD Publishing, Paris.

- Pomazkina, L., Radnaev, A., Kotova, L., Petrova, I., 2001. The transformation and balance of nitrogen in fluoride-polluted agroecosystems on gray forest soils of the Baikal region. *EURASIAN SOIL SCI+* 34: 645-650.
- Posthuma, L., G. Suter, and T. Traas (eds.), 2002. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Lewis Publishers, Boca Raton, Fla.
- Posthuma, L., van Gestel, C., Smit, C., Bakker, D., Vonk, J., 1998. *Validation of toxicity data and risk limits for soils: final report*. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.
- Rao, S. (ed.), 2006. Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes. Waste Management Series 7. Elsevier.
- Reinecke, A., Reinecke, S., Lambrechts, H., 1997. Uptake and toxicity of copper and zinc for the African earthworm, *Eudrilus eugeniae* (Oligochaeta). *BIOL FERT SOILS* 24: 27-31.
- Rieuwert, J.S., 2007. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *CHEM SPEC BIOAVAILAB* 19: 75-85.
- Roquin, C., Freyssinet, P., Zeegers, H., Tardy, Y., 1990. Element distribution patterns in laterites of southern Mali - consequence for geochemical prospecting and mineral exploration. *APPL GEOCHEM* 5: 303-315.
- Ross, J., Mpishi, A., Chalwe, V.K., Devries, D., 2004. Environmental project brief (EPB) for the smelter upgrade project. URL: http://www.eib.org/attachments/pipeline/902_epb1_en.pdf (Sep 3, 2011).
- Ross, J., Vries, D., 2005. Mfulira smelter upgrade project - 'Industry' smelting on the Zambian Copperbelt. URL: http://www.isasmelt.com/downloads/XTpaper_Mopani_MSUPyromet05.pdf.
- Ruan X., Zhang G., Ni L., He Y., 2008. Distribution and migration of heavy metals in undisturbed forest soils: A high resolution sampling method. *PEDOSPHERE* 18: 386-393.
- Sandifer, R., Hopkin, S., 1996. Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *Folsomia candida* Willem, 1902 (Collembola) in a standard laboratory test system. *CHEMOSPHERE* 33: 2475-2486.
- Saterbak, A., Toy, R., Wong, D., McMain, B., Williams, M., Dorn, P., Brzuzy, L., Chai, E., Salanitro, J., 1999. Ecotoxicological and analytical assessment of hydrocarbon-contaminated soils and application to ecological risk assessment. *ENVIRON TOXICOL CHEM* 18: 1591-1607.
- Scott-Fordsmand, J., Krogh, P., Weeks, J., 2000. Responses of *Folsomia fimetaria* (Collembola. Isotomidae) to copper under different soil copper contamination histories in relation to risk assessment. *ENVIRON TOXICOL CHEM* 19: 1297-1303.
- Sherameti, I., and A. Varma (eds.), 2010. Soil heavy metals. Soil biology, 1613-3382 v. 19. Springer, Heidelberg.
- Shevchenko, V., Lisitzin, A., Vinogradova, A., Stein, R., 2003. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. *SCI TOTAL ENVIRON* 306: 11-25.
- Smit, C., VanGestel, C., 1996. Comparison of the toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida* in artificially contaminated and polluted field soils. *APPL SOIL ECOL* 3: 127-136.

- Sodre, F., Lenzi, E., da Costa, A., 2001. Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils. *QUIM NOVA* 24: 324-330.
- Spurgeon, D., Hopkin, S., 1995. Extrapolation of the laboratory-based oecd earthworm toxicity test to metal-contaminated field sites. *ECOTOXICOLOGY* 4: 190-205.
- Spurgeon, D., Svendsen, C., Hankard, P., 2005. Biological methods for assessing potentially contaminated soils. In: Thompson, K., Wadhia, K., Loibner, A. (eds.) *Environmental toxicity testing*. Blackwell Publishing, Oxford, str. 183–225.
- Spurgeon, D., Svendsen, C., Kille, P., Morgan, A., Weeks, J., 2004. Responses of earthworms (*Lumbricus rubellus*) to copper and cadmium as determined by measurement of juvenile traits in a specifically designed test system. *ECOTOX ENVIRON SAFE* 57: 54-64.
- Spurgeon, D., Svendsen, C., Rimmer, V., Hopkin, S., Weeks, J., 2000. Relative sensitivity of life-cycle and biomarker responses in four earthworm species exposed to zinc. *ENVIRON TOXICOL CHEM* 19: 1800-1808.
- Spurgeon, D., Svendsen, C., Weeks, J., Hankard, P., Stubberud, H., Kammenga, J., 2003. Quantifying copper and cadmium impacts on intrinsic rate of population increase in the terrestrial oligochaete *Lumbricus rubellus*. *ENVIRON. TOXICOL. CHEM* 22: 1465-1472.
- Tagwira, F., Piha, M., Mugwira, L., 1993. Zinc distribution in Zimbabwean soils and its relationship with other soil factors. *COMMUN SOIL SCI PLAN* 24: 841-861.
- Temminghoff, E., VanderZee, S., deHaan, F., 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *ENVIRON SCI TECHNOL* 31: 1109-1115.
- Thompson, K., K. Wadhia, and A. Loibner (eds.), 2005. *Environmental toxicity testing*. Blackwell Publishing, Oxford.
- Twining, J., Payne, T., Itakura, T., 2004. Soil-water distribution coefficients and plant transfer factors for (134)Cs, (85)Sr and (65)Zn under field conditions in tropical Australia. *J ENVIRON RADIOACT* 71: 71-87.
- Vaasquez-Murrieta, M., Migueles-Gardunno, I., Franco-Hernandez, O., Govaerts, B., Dendooven, L., 2006. C and N mineralization and microbial biomass in heavy-metal contaminated soil. *EUR J SOIL BIOL* 42: 89-98.
- Wang, Y., Shi, J., Wang, H., Lin, Q., Chen, X., Chen, Y., 2007. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. *ECOTOX ENVIRON SAFE* 67(1). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651306000649>.
- Weissmann, S., Kunze, C., 1994. Microbial activity in heating oil contaminated soil under field and controlled conditions. *ANGEW BOT* 68: 137-142.
- Wilcke, W., Kretschmar, S., Bundt, M., Zech, W., 1999a. Metal concentrations in aggregate interiors, exteriors, whole aggregates, and bulk of Costa Rican soils. *SOIL SCI SOC AM J* 63: 1244-1249.
- Wilcke, W., Lilienfein, J., Lima, S., Zech, W., 1999b. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil. *J PLANT NUTR SOIL SC* 162: 539-548.

- Wolff, E., Suttie, E., Peel, D., 1999. Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century. *ATMOS ENVIRON* 33: 1535-1541.
- Zarcinas, B., Ishak, C., McLaughlin, M., Cozens, G., 2004. Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia. 1. Peninsular Malaysia. *ENVIRON GEOCHEM HLTH* 26: 343-357.
- Zhang, H., Yuan, H., Hu, Y., Wu, Z., Zhu, L., Zhu, L., Li, F., Li, D., 2006. Spatial distribution and vertical variation of arsenic in Guangdong soil profiles, China. *ENVIRON POLLUT* 144: 492-499.
- Zverev, V., 2009. Mortality and recruitment of mountain birch (*Betula pubescens* ssp *czerepanovii*) in the impact zone of a copper-nickel smelter in the period of significant reduction of emissions: The results of 15-year monitoring. *RUSS J ECOL+* 40: 254-260.