

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

**Charles University in Prague, Faculty of Science
Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources**

Doktorský studijní program: Aplikovaná geologie
Ph.D. study program: Applied Geology

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



**ENVIRONMENTÁLNÍ CHARAKTERISTIKY MINERÁLNÍCH
ODPADŮ Z METALURGIE**

**ENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS OF MINERAL WASTE
FROM METALLURGY**

Martina Vítková

Školitel/Supervisor: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha/Prague 2012

ABSTRAKT

Předmětem zkoumání byly metalurgické odpady z Cu-Co hutí z oblasti zambijského Copperbeltu a jejich mineralogické a geochemické charakteristiky. Pro identifikaci primárních a sekundárních fází metalurgických strusek a prachů byla použita řada instrumentálních analytických metod (XRD, SEM/EDS, EPMA, TEM/EDS). Dále byla provedena série loužících experimentů (pH-statický test CEN/TS 14997, vsádkový test EN 12457) v kombinaci s geochemickým modelováním. Testování bylo zaměřeno zejména na loužící charakteristiky potenciálních kontaminantů v závislosti na pH. Byl posouzen také vliv přípravy vzorku na vyluhovatelnost kovů ze strusky s ohledem na zmenšení velikosti částic, které je požadováno ve standardizovaných loužících protokolech. Bylo provedeno posouzení environmentálních a zdravotních rizik vzorků prachu.

Hlavními nositeli kovů ve studovaných struskách byly sulfidy Cu (bornit, digenit, chalkozín), sulfidy Co (kobaltpentlandit), slitiny a intermetalické fáze s Co. Měď a kobalt byly detekovány také v silikátech a spinelech, v jejichž struktuře zastupují Fe nebo Mg, a ve skle. Přítomnost sekundárních fází, které byly pozorovány na povrchu vzorků strusek, ukazuje na reaktivitu strusek při jejich kontaktu s vodou/atmosférou. Výsledky mineralogického studia také ukázaly, že v odůvodněných případech je nezbytné použít metody s vysokým rozlišením (jako je FIB-TEM) pro ověření speciace prvků v daném odpadovém materiálu. Dále byly studovány tři typy prachů: prach z drtičů strusek (zde *struskový prach*), prach z elektrostatického odlučovače (zde *prach z ESP*) a prach z vodního filtru (zde *popílek*). Speciace kovů v pevné fázi se u jednotlivých typů lišila. Minoritní až stopové fáze sulfidů Cu různého složení (Cu(Fe,Co)S) byly zjištěny ve všech vzorcích prachu.

Loužící charakteristiky strusky a prachu prokázaly výraznou závislost na pH. V případě strusky byly nejvyšší koncentrace Cu, Co a Zn uvolněny při pH 4–5. Na základě výpočtů pomocí programu PHREEQC se předpokládá srážení karbonátů, hydroxidů, oxidů či síranů Cu a Co, vedoucí ke snížení vyluhovatelnosti kovů v pseudoneutrálních podmínkách. Různé metody přípravy vzorků strusky (drcení, sítování, čištění) vedly k významným rozdílům v loužení kontaminantů. Větší uvolňování Cu, Co a Zn bylo zaznamenáno u vzorků s vyšším podílem jemných prachových částic. Značně vysoká vyluhovatelnost kontaminantů byla pozorována u *prachu z ESP*, a to i v přirozeném pH (~ 4.3) výluhu tohoto materiálu. Přibližně 30–40% celkového obsahu Cu, Co a Zn se uvolnilo při pH 3. Primární chalkantit (CuSO₄·5H₂O) se snadno rozpouštěl za vzniku sekundárních síranů Cu. Loužení kovů z *popílku* lze vysvětlit zejména rozpouštěním minoritních metalických fází a částečným rozpouštěním silikátů a/nebo skla. Oxidy CoO a ZnO byly podle modelu ORCHESTRA hlavními fázemi řídícími rozpustnost Co a Zn během loužení. Sorpce kovů na oxyhydroxidy Fe se ukázala jako účinný mechanismus snižující uvolňování Pb a Cu z *popílku*. Vzhledem k pouze nepatrným změnám vyluhovatelnosti po 168 hod lze usuzovat, že během standardní doby loužení (48 hod) bylo v systému *popílek*–voda dosaženo podmínek blízkých rovnováze.

Reaktivita strusek a prachů podléhající změnám pH prokázala vysoké riziko kontaminace kyselých půd v hutní oblasti zambijského Copperbeltu, zejména v období dešťů. Vysoká gastrická biodostupnost Co, Cu, Pb, Zn a As zjištěná při testování metalurgických prachů navíc ukázala vážná zdravotní rizika pro místní obyvatele této těžební a hutní oblasti.

SUMMARY

Mineralogical and geochemical characteristics of metallurgical wastes from the Cu-Co smelters situated in the Zambian Copperbelt have been investigated. A number of instrumental analytical methods (XRD, SEM/EDS, EPMA, TEM/EDS) has been used to identify primary and secondary phases in smelter slags and dusts. A set of leaching experiments (CEN/TS 14997 pH-static test, EN 12457 batch test) in combination with geochemical modelling has been performed, with the emphasis on the leaching behaviour of potential contaminants and their release as a function of the pH. The effect of sample preparation on metal leachability from slag was also evaluated, considering the grain size reduction required by the standardised leaching protocols. Environmental and health risk assessments of the dust samples have been performed.

It was shown that the main carriers of metals in the studied slags were Cu sulphides (bornite, digenite, chalcocite), Co sulphides (cobaltpentlandite), Co-bearing intermetallic phases and alloys. Copper and cobalt were detected in major silicates and spinels, substituting for Fe or Mg in their structures, and in glass. The presence of secondary metal-bearing phases observed on the slag surfaces indicated the reactivity of the slags on contact with water/atmosphere. It was reported that in justified cases, high-resolution methods (such as FIB-TEM) need to be employed to verify the element speciation in solid waste materials. Dust from slag crushers (herein *slag dust*), dust from electrostatic precipitator (herein *ESP dust*) and dust from water filters (herein *fly ash*) were also studied. Different solid speciation of metals was observed for the dusts. Minor to trace Cu sulphides of various compositions (Cu(Fe,Co)S) were detected in all the studied dust samples.

The leaching behaviour of the slag and dust was strongly pH-dependent. For the slag, the highest concentrations of Cu, Co and Zn were released at pH 4–5. Based on the PHREEQC calculations, several Cu- and Co-bearing carbonates, hydroxides, oxides or sulphates were suggested to attenuate the metal release under near-neutral conditions. Various slag sample pretreatment (crushing, sieving, cleaning) has resulted in significant differences in contaminant leachability. Greater release of Cu, Co and Zn was reported for samples with a higher portion of fine dust particles. Extensive contaminant leaching was observed for the *ESP dust*, even at the natural pH (~ 4.3) of the dust suspension. About 30–40% of the total Cu, Co and Zn were released at pH 3. Primary chalcantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was readily dissolved and secondary Cu sulphates precipitated. The leaching of metals from the *fly ash* was mainly attributed to the dissolution of minor metallic phases and partial dissolution of silicates and/or glass. The ORCHESTRA model suggested CoO and ZnO to control the solubility of Co and Zn, respectively. Sorption on hydrous ferric oxides was assumed to effectively attenuate the release of Pb and Cu from the *fly ash*. Near-equilibrium conditions were achieved in the *fly ash*–water system during the standard testing time of 48 h as only slight changes in leachability were observed after 168 h.

The pH-dependent reactivity of slags and dusts showed high risk of contamination for acidic soils in the Zambian Copperbelt smelting area, particularly during the rainy season. Furthermore, high gastric bioaccessibility of Co, Cu, Pb, Zn and As reported for the smelter dusts indicated severe health risks for local populations in this mining and smelting region.

1. Úvod

Těžba a zpracování neželezných kovů představuje jeden z největších zdrojů potenciálně nebezpečných materiálů. Strusky a popílký patří mezi nejběžnější odpady produkované během pyrometalurgických procesů a byly popsány v celé řadě studií (např. Ettler et al., 2001, 2009; Kierczak et al., 2009; Piatak & Seal, 2010; Skeaff et al., 2011; Sobanska et al., 1999). Přestože se technologie v hutích neustále zlepšují, včetně systémů pro čištění spalin, určité množství metalurgických odpadů nabohacených kontaminanty se ukládá na haldy nebo je emitováno do okolního prostředí. Zambijský Copperbelt je díky rozsáhlé těžbě a zpracování Cu a Co příkladem oblasti extrémně ovlivněné antropogenní činností spojenou s výrobou neželezných kovů.

Různé typy metalurgických odpadů představují různá environmentální rizika. Podrobná chemická a mineralogická charakterizace je nezbytná pro pochopení distribuce kovů v primárních fázích a jejich odolnosti vůči zvětrávání. Dále je nutné posoudit stabilitu fází s obsahem kovů v daných fyzikálně-chemických podmínkách. Pro účely stanovení potenciální vyluhovatelnosti kontaminantů se běžně používají loužící experimenty. Rozpouštění/srážení pevných fází a procesy adsorpce/desorpce jsou ovlivňovány zejména změnami pH. Z tohoto důvodu se pro posouzení loužících charakteristik různých tuhých odpadů či kontaminovaných půd a sedimentů často používá loužení v závislosti na pH (např. Cappuyns & Swennen, 2008; Dijkstra et al., 2006; Gitari et al., 2009; Hyks et al., 2007). Pro zhodnocení nebezpečných vlastností odpadových materiálů se tradičně používá evropský standardizovaný test EN 12457 (1999). Norma však vyžaduje u hrubých materiálů zmenšení velikosti zrn. Příprava vzorku je v tomto ohledu zásadní a odlišné postupy mohou značně ovlivnit finální výsledky (Zandi et al., 2007). Pro posouzení environmentální stability tuhých odpadových produktů je nezbytné získat data o: (i) mineralogické charakteristice materiálu před a po loužení, (ii) loužících charakteristikách prvků v závislosti na pH v kombinaci s geochemickým modelováním speciace a rozpustnosti a (iii) vhodném postupu přípravy vzorku.

Tato práce se zabývá studiem metalurgických strusek a prachů z hutí ze zambijského Copperbeltu zejména vzhledem k vysokému riziku kontaminace půd, která byla nedávno dokumentována v okolí hutí (Ettler et al., 2011; Kříbek et al., 2010).

2. Cíle práce

Předkládaná disertační práce poskytuje detailní charakterizaci různých metalurgických odpadů, a to zejména v souvislosti s jejich loužícími charakteristikami a následným posouzením vlivu na životní prostředí a zdraví člověka. Cíle práce jsou následující:

- (i) charakteristika chemického a mineralogického složení metalurgických odpadů ze zambijského Copperbeltu
- (ii) studium loužících charakteristik strusek a prachů pomocí laboratorních experimentů a geochemického modelování
- (iii) zhodnocení vlivu přípravy/zpracování vzorku a experimentálních podmínek na uvolňování kontaminantů
- (iv) posouzení environmentálních a zdravotních rizik studovaných metalurgických odpadů.

3. Materiál a metodika

Strusky ze tří hutí z provincie Copperbelt (Zambie), dále prach z drtičů strusky (označen jako *struskový prach*), prach z elektrostatického odlučovače (označen jako *prach z ESP*) a prach z vodních filtrů (označen jako *popílek*; produkován při přetavování strusek) byly podrobeny chemickému a mineralogickému zkoumání. Celkové chemické složení vzorků bylo stanoveno po rozkladu v kyselinách (HClO_4 , HF, HNO_3) a/nebo sintraci podle Ettlera et al. (2009). Hlavní prvky byly stanoveny pomocí vážkové a odměrné analýzy a fotometrie. Stopové prvky byly analyzovány pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Obsahy celkové síry a celkového uhlíku byly stanoveny pomocí analyzátorů ELTRA. Mineralogické složení vzorků bylo určeno na základě výsledků získaných několika instrumentálními metodami. Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla použita pro identifikaci hlavních primárních i sekundárních fází všech studovaných vzorků. Leštěné výbrusy strusek byly podrobeny mikroskopickému studiu v procházejícím a odraženém světle. Skenovací elektronový mikroskop vybavený energiově-disperzním spektrometrem (SEM/EDS) byl použit pro následné snímání a semi-kvantitativní chemickou analýzu primárních i sekundárních fází. Kvantitativní mikroanalýza byla provedena pomocí elektronové mikrosondy (EPMA). Navíc byla ze vzorku strusky metodou fokusovaného iontového svazku (FIB) připravena tenká fólie pro transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) za účelem analýzy vybraných objektů v nanoměřítku a ověření spolehlivosti předchozí chemické mikroanalýzy. Leštěné nábrusy vzorků prachu zalité v epoxidové pryskyřici byly opět zkoumány v polarizačním mikroskopu a kvantitativní mikroanalýza byla provedena pomocí SEM/EDS. Vzorky prachu byly dále studovány pomocí TEM spojené s EDS či elektronovou difrakcí se selekční clonou.

Většina studovaných vzorků byla podrobena laboratorním loužícím experimentům. Nejčastěji byl používán pH-statický test (CEN/TS 14997, 2006) s poměrem kapalné/pevné fáze (L/S) 10 L/kg a standardní dobou testování 48 hod. *Prach z ESP* byl testován v rozmezí pH 3–7 s krokem 0,5 hodnoty pH (Vítková et al., 2011a) a *popílek* byl podroben loužení v rozmezí pH 5–12 s časovými intervaly 24 hod, 48 hod a 168 hod (Vítková et al., submitted). Struska rozdrcená na velikost částic < 5 mm a < 1 mm a vliv přítomnosti prachových částic na loužení byly zkoumány v rozmezí pH 4–12 (Vítková et al., 2011b). Vsádkový loužící test (EN 12457-2, 1999) s poměrem L/S 10 L/kg a standardní dobou testování 24 hodin byl proveden na strusce rozdrcené na velikost zrn < 4 mm a dále byl studován vliv odstranění jemného prachu na vyluhovatelnost (Vítková et al., 2011b). Výsledky všech loužících testů byly použity pro geochemické modelování, a to pomocí programu PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) nebo programu ORCHESTRA (Meeussen, 2003).

Vzorky prachu byly podrobeny testování biodostupnosti v simulovaných tělních tekutinách za účelem posouzení možných zdravotních rizik. Pro loužení v simulovaném plicním roztoku (složení dle Twining et al., 2005) s poměrem L/S 100 L/kg a teplotou 37°C byla použita frakce < 10 μm . Loužení probíhalo v časech 2, 6, 12 a 24 hodin. Test v simulovaném žaludečním roztoku (0,4 M glycin upravený na pH 1,5 pomocí HCl; USEPA, 2007) s poměrem L/S 100 L/kg a teplotou 37°C byl proveden na původních vzorcích prachu.

4. Výsledky a diskuse

Chemická analýza strusek ukázala významné obsahy Cu, Co a As (Vítková et al., 2010). Fázové složení odpovídalo mineralogii metalurgických strusek pocházejících z jiných hutí (např. Ettler et al., 2001; Kierczak et al., 2009; Piatak & Seal, 2010). Hlavními primárními fázemi byly Ca-Fe silikáty (klinopyroxen, olivín), leucit, oxidy spinelového typu a silikátové sklo. Sulfidické/metalické fáze byly pozorovány jako inkluze různých velikostí v silikátové matici. Přestože jsou tyto metalické inkluze zastoupeny pouze minoritně či stopově, snadno podléhají zvětrávání a přispívají tak k uvolňování kontaminantů (Ettler et al., 2001; Piatak & Seal, 2010). Bylo zjištěno, že kovy významně zastupují Fe (či Mg) ve struktuře silikátů a oxidů (analýza ukázala až 7,15 hm.% CoO v olivínech, 4,11 hm.% CuO ve spinelech). Zvýšené koncentrace kovů byly zaznamenány v intersticiálním skle, podobně jako v silikátovém skle strusek z hutě Tsumeb v Namibii (Ettler et al., 2009). Hlavními fázemi kovů byly sulfidy a metalické slitiny, nejčastěji sulfidy Cu, konkrétně bornit (Cu_5FeS_4), digenit (Cu_9S_5) nebo chalkozín (Cu_2S). Byly identifikovány také fáze Co, zastoupené především kobaltpentlanditem ($(\text{Co},\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$). Na povrchu strusek byly často pozorovány sekundární fáze brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) a malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) a dále také sférokobaltit (CoCO_3) (Vítková et al., 2010). Produkty zvětrávání jsou indikátorem reaktivity strusek při kontaktu s vodou a atmosférou, a tedy potenciálního uvolňování kovů/polokovů do prostředí. Dále bylo na zjištěno, že chemická mikroanalýza pomocí EPMA a SEM nemusí být dostačující a v některých případech je pro ověření speciace prvků nutné použít vysokorozlišovacích metod jako FIB-TEM (Ettler et al., 2012).

Vzorky metalurgického prachu obsahovaly vysoké koncentrace kovů a polokovů. Mineralogické složení *struskového prachu* v zásadě odpovídalo složení silikátových strusek studovaných Vítkovou et al. (2010). Ve vzorku byly pozorovány minoritně až stopově zastoupené sulfidy Cu (např. chalkozín nebo nestechiometrický $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})\text{S}$), sulfidy Co a elementární měď. Sobanska et al. (2009) identifikovali metalické sírany a sulfidy jako hlavní fáze v emisích z olověné hutě. Naproti tomu kalcit, klinopyroxeny a křemen dominovaly ve studovaném metalurgickém *popílku* (Vítková et al., submitted). Jako minoritní až stopové fáze byly identifikovány sulfidy Cu (zejména nestechiometrické $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co},\text{Zn})\text{S}$), elementární měď a slitiny Fe-Cu-Co. Dále bylo zjištěno nabožení Cu, Co a Zn v silikátech a sklovité frakci. Přítomnost kovů v silikátovém skle detekovali také Skeaff et al. (2011). Hlavními fázemi ve vzorku *prachu z ESP* byly chalkantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), magnetit (Fe_3O_4) a delafosit (CuFeO_2) se stopově zastoupenými sulfidy Cu (Vítková et al., 2011a). Oxidy Fe a Cu dominovaly rovněž v *popílku z ESP ze Švédska* (Samuelsson & Carlsson, 2001).

Loužicí charakteristiky vzorků strusek a prachů prokázaly výraznou závislost na pH. Vysoká vyluhovatelnost kovů byla zaznamenána u *prachu z ESP*, a to i v přirozeném pH (~ 4.3) materiálu (Vítková et al., 2011a). Přibližně 30–40% celkového obsahu Cu, Co a Zn se uvolnilo při pH 3. Vyluhovatelnost Cu byla řízena zejména rozpouštěním chalkantitu a tvorbou sekundárního antleritu ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) a brochantitu ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). Při loužení *popílku* byly nejvyšší koncentrace Co, Cu, Pb a Zn zaznamenány při pH 5 a nejnižší převážně v rozmezí pH 9–11 (Vítková et al., submitted). Loužení kovů bylo dáno zejména rozpouštěním minoritních metalických fází a částečným rozpouštěním silikátů a/nebo skla.

Naproti tomu Vítková et al. (2009, 2011a) nebo Skeaff et al. (2011) zjistili, že loužení metalurgických prachů je řízeno především vysoce rozpustnými metalickými solemi. Oxidy CoO a zinečnatý (ZnO) byly podle modelu ORCHESTRA pravděpodobně hlavními fázemi řídícími rozpustnost Co a Zn během loužení *popílku*, zatímco sorpce na oxyhydroxidy Fe byla důležitým atenuačním mechanismem pro loužení Pb a Cu. Loužící charakteristiky byly podobné pro 24-hod, 48-hod i 168-hod test, což naznačuje, že v systému *popílek*–voda bylo dosaženo podmínek blízkých rovnováze. Při loužení strusky se nejvyšší koncentrace Cu, Co a Zn uvolnily při pH 4–5 (Vítková et al., 2011b). Podle výpočtů PHREEQC řada karbonátů, hydroxidů, oxidů či síranů Cu a Co dosahovala v pseudoneutrálních podmínkách saturačních indexů blízkých nule, což pravděpodobně přispělo k atenuaci uvolňování kovů. Různé postupy přípravy vzorků strusky (drcení, sítování, čištění) mělo za následek významné rozdíly ve vyluhovatelnosti kovů; větší loužení bylo pozorováno u vzorků s vyšším podílem jemných prachových částic. Zvýšené uvolňování potenciálních kontaminantů v kyselých podmínkách, a to u hrubších i jemnozrnných vzorků strusek, bylo popsáno také v dalších studiích (Ettler et al., 2009; Piatak & Seal, 2010).

Během dešťů může docházet ke zvýšenému vyluhování potenciálních kontaminantů z půd a metalurgických odpadů. Fragментy strusek na haldách, stejně jako jemné částice strusky rozptýlené v okolí drtičů strusky nebo prach emitovaný z hutí jsou významnými zdroji znečištění v hutních oblastech Afriky (Ettler et al., 2009; Kříbek et al., 2010). Při testování metalurgických prachů v simulovaném žaludečním roztoku byla navíc zjištěna vysoká biodostupnost Co, Cu, Pb, Zn a As.

5. Závěry

Určení distribuce potenciálních kontaminantů v primárních minerálních fázích představovalo první krok v environmentální charakteristice metalurgických odpadů Cu-Co z hutní oblasti zambijského Copperbeltu. Hlavními nositeli kovů ve struskách byly sulfidy, intermetalické fáze a slitiny. Dále bylo ve vzorcích strusek identifikováno několik primárních a sekundárních fází Co. V případě *struskového prachu*, *prachu z ESP* a *popílku* se speciace kovů v pevné fázi u jednotlivých typů vzorku lišila. Ve všech vzorcích prachu byly zjištěny minoritní až stopové fáze sulfidů Cu různého složení (Cu(Fe,Co)S). Loužící charakteristiky studovaných strusek a prachů prokázaly výraznou závislost na pH s nejvyššími koncentracemi uvolněnými v kyselém prostředí. Vysoká vyluhovatelnost kontaminantů byla pozorována u *prachu z ESP*, a to i v přirozeném pH výluhu materiálu. Předpokládá se srážení řady sekundárních minerálních fází vedoucí ke snížení vyluhovatelnosti kovů v pseudoneutrálních nebo slabě alkalických podmínkách. Loužení v závislosti na pH spolu s geochemickým modelováním a podrobným mineralogickým popisem se ukázalo jako účinný nástroj pro predikci vyluhovatelnosti kontaminantů. Dále byl posouzen vliv přípravy vzorků strusky na loužení kovů. Reaktivita strusek a prachů prokázala vysoké riziko kontaminace kyselých půd v okolí hutí v oblasti zambijského Copperbeltu, a to zejména během období dešťů. Vysoká gastrická biodostupnost Co, Cu, Pb, Zn a As z metalurgických prachů navíc ukázala na vážná zdravotní rizika pro místní obyvatele této těžební a hutní oblasti.

1. Introduction

Mining and smelting of non-ferrous metals represent some of the major sources of potentially hazardous materials. Slag and fly ash are the commonest wastes generated during pyrometallurgical processes and have been described in a number of studies (e.g. Ettler et al., 2001, 2009; Kierczak et al., 2009; Piatak & Seal, 2010; Skeaff et al., 2011; Sobanska et al., 1999). Despite improvements in smelting technologies, including flue gas cleaning systems, certain amounts of smelter residues enriched in contaminants are still dumped or emitted into the environment. The Zambian Copperbelt with extensive Cu-Co mining and processing is an example of an area extremely affected by anthropogenic activities related to production of non-ferrous metals.

Different types of metallurgical wastes pose different environmental risks. Detailed chemical and mineralogical characterisation is essential for understanding the distribution of metals within primary phases and their resistance to weathering. The stability of metal-bearing phases under given physical-chemical conditions needs to be evaluated. The release potential of contaminants is commonly determined using leaching experiments. Dissolution/precipitation of solid phases and adsorption/desorption processes are mainly affected by changes in the pH. Therefore, controlled pH-dependent leaching has been widely used to assess the leaching behaviour of solid wastes or contaminated soils and sediments (e.g. Cappuyns & Swennen, 2008; Dijkstra et al., 2006; Gitari et al., 2009; Hyks et al., 2007). In order to evaluate the hazardous properties of waste materials, European standard EN 12457 (1999) is conventionally employed. Grain size reduction is required in the protocol for coarser materials. In this context, distinct sample preparation procedures can be employed, which may significantly affect the final results (Zandi et al., 2007). To assess the environmental stability of solid waste residues, it is necessary to provide data on: (i) mineralogical characterisation of the solids before and after leaching, (ii) leaching behaviour of elements as a function of the pH combined with speciation-solubility modelling, and (iii) suitable sample pretreatment.

In this study, smelter slags and dusts from the Zambian Copperbelt have been investigated, considering the high risk of soil contamination, which has recently been reported in the vicinity of the smelters (Ettler et al., 2011; Křibek et al., 2010).

2. Aims of the study

The presented thesis provides detailed characterisation of various metallurgical wastes mainly related to their leaching behaviour and subsequent environmental and health impact assessments. The aims of the thesis are to:

- (i) characterise the chemical and mineralogical compositions of metallurgical wastes from the Zambian Copperbelt
- (ii) investigate the leaching behaviour of smelter slags and dusts by laboratory experiments and geochemical modelling
- (iii) evaluate the effects of sample handling and the experimental conditions on the release of contaminants
- (iv) assess the environmental and health risks of the studied metallurgical wastes.

3. Materials and methods

Slags from three smelters situated in the Copperbelt Province (Zambia), dust from slag crushers (denoted as *slag dust*), dust from electrostatic precipitator (denoted as *ESP dust*) and dust from water filters (denoted as *fly ash*; generated during re-smelting of slags) were subjected to chemical and mineralogical investigations. The bulk chemical composition of the samples was determined after digestion in acids (HClO₄, HF, HNO₃) and/or sintering according to Ettler et al. (2009). Gravimetric and volumetric analyses and photometry were used to determine the major elements. Trace elements were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry or inductively coupled plasma mass spectrometry. The total S and total C contents were determined using ELTRA analysers. A combination of methods was employed to identify mineralogical composition of the samples. X-ray diffraction analysis (XRD) was used for the identification of major primary and secondary phases in all the studied samples. Polished thin sections of slags were used for microscopic examination in transmitted and reflected light. A scanning electron microscope equipped with an energy dispersion spectrometer (SEM/EDS) was used for subsequent imaging and semi-quantitative chemical analyses of both primary and secondary phases. Quantitative analyses were performed using electron probe microanalysis (EPMA). In addition, focused ion beam (FIB) foils from a slag sample were prepared for transmission electron microscopy (TEM) investigation to analyse nano-sized objects within the specimen and to verify the reliability of the previous chemical microanalyses. Similarly, polished sections of the dust samples embedded in the epoxy resin were investigated using polarising microscope and SEM/EDS was employed for quantitative microanalyses. The dust samples were studied using TEM coupled with EDS or selected area electron diffraction.

Laboratory leaching experiments were performed on most of the studied samples. A pH-static test (CEN/TS 14997, 2006) with liquid-to-solid (L/S) ratio of 10 L/kg and standard testing time of 48 hours was mainly employed. The *ESP dust* was tested in the range of pH 3–7 with a step of 0.5 pH (Vítková et al., 2011a) and the *fly ash* was subjected to 24-h, 48-h and 168-h leaching in the range of pH 5–12 (Vítková et al., submitted). Slag crushed to grain sizes < 5 mm and < 1 mm and the effects of presence/absence of dust particles on leaching were investigated in the range of pH 4–12 (Vítková et al., 2011b). A batch test (EN 12457-2, 1999) with L/S ratio of 10 L/kg and standard testing time of 24 hours was performed on slag crushed to < 4 mm and additionally, the effects of dust removal were studied (Vítková et al., 2011b). All the leaching results were coupled with the geochemical modelling and predictions using generally the PHREEQC geochemical speciation-solubility code (Parkhurst & Appelo, 1999) or the ORCHESTRA modelling framework (Meeussen, 2003).

Health risk assessments of the dust samples were performed using the bioaccessibility testing in simulated biofluids. Leaching in simulated lung fluid (composition from Twining et al., 2005) with L/S ratio of 100 L/kg and the temperature of 37°C was employed for the nominal < 10 µm fraction. Each sample was subjected to 2-h, 6-h, 12-h and 24-h leaching. Leaching in simulated gastric fluid (0.4 M glycine adjusted to pH 1.5 with HCl; USEPA, 2007) with L/S ratio of 100 L/kg and performed at 37°C was employed for the bulk dust samples.

4. Results and discussion

The slags were enriched in Cu, Co and As (Vítková et al., 2010). The phase associations were in good accordance with the mineralogical characterisation reported for other smelting slags (e.g. Ettler et al., 2001; Kierczak et al., 2009; Piatak & Seal, 2010). The principal primary phases were Ca-Fe silicates (clinopyroxene, olivine), leucite, spinel-type oxides and silicate glass. Sulphide/metallic droplets of various sizes were observed within the matrix. Despite their minor to trace contents, metallic droplets are susceptible to weathering and contribute to the release of contaminants (Ettler et al., 2001; Piatak & Seal, 2010). Important substitutions of metals for Fe (or Mg) in the silicate or oxide structures were detected (up to 7.15 wt.% CoO in olivines, 4.11 wt.% CuO in spinels). Elevated concentrations of metals were observed in the interstitial glass, similar to silicate glass in slags from the Tsumeb smelter, Namibia (Ettler et al., 2009). Sulphides and metallic alloys represented the main metal-bearing phases, most commonly observed as Cu sulphides, namely bornite (Cu_5FeS_4), digenite (Cu_9S_5) or chalcocite (Cu_2S). Also, Co-bearing phases mainly represented by cobaltpentlandite ($(\text{Co},\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$) were determined. Brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) and malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) were typically observed on the slag surfaces and sphaerocobaltite (CoCO_3) was also determined (Vítková et al., 2010). The weathering features indicated the slag reactivity on contact with water and the atmosphere, and thus potential release of metals/metalloids into the environment. Additionally, it was reported that chemical microanalysis using EPMA and SEM may be insufficient, and thus methods with higher resolution such as FIB-TEM need to be used to verify the element speciation (Ettler et al., 2012).

The smelter dust samples were highly enriched in metals and metalloids. The mineralogical composition of the *slag dust* generally corresponded to silicate slags studied by Vítková et al. (2010). Minor to trace Cu sulphides (e.g. chalcocite or non-stoichiometric $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})\text{S}$), Co sulphides and elemental Cu were observed in the sample. Metallic sulphates and sulphides were determined as principle phases in lead smelter emissions by Sobanska et al. (1999). In contrast, calcite, clinopyroxenes and quartz dominated in the *fly ash* (Vítková et al., submitted). Minor to trace Cu sulphides (mainly non-stoichiometric $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co},\text{Zn})\text{S}$), elemental Cu and Fe-Cu-Co alloys were identified in the *fly ash* sample. Furthermore, the enrichment of Cu, Co and Zn in silicate and glassy fractions was detected. The presence of metals incorporated in silicate glass was also detected by Skeaff et al. (2011). Chalcantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), magnetite (Fe_3O_4) and delafossite (CuFeO_2) represented the main phases in the *ESP dust* with trace Cu sulphides (Vítková et al., 2011a). Similarly, Fe- and Cu-oxides dominated in the ESP copper dust from Sweden (Samuelsson & Carlsson, 2001).

The leaching behaviour of the slag and dust samples was strongly pH-dependent. Extensive release of metals was observed for the *ESP dust*, even at the natural pH (~ 4.3) of the dust (Vítková et al., 2011a). About 30–40% of the total Cu, Zn, and Co were released at pH 3. The leachability of Cu was mainly controlled by dissolution of chalcantite and formation of secondary antlerite ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) and brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). The highest release of Co, Cu, Pb and Zn from the *fly ash* was observed at pH 5, generally with the lowest concentrations leached at pH 9–11 (Vítková et al., submitted). The leaching of

metals was mainly attributed to the dissolution of minor metallic sulphides or alloys and partial dissolution of silicates and/or glass. In contrast, highly soluble metallic salts were typically observed to influence the leaching of smelter dusts investigated by Vítková et al. (2009, 2011a) or Skeaff et al. (2011). The ORCHESTRA model predictions for the *fly ash* showed that CoO and zincite (ZnO) were likely to control the Co and Zn solubility, respectively, while sorption of Pb and Cu onto hydrous ferric oxides was assumed. The release patterns were similar for 24-h, 48-h and 168-h test, indicating near-equilibrium conditions in the *fly ash*–water system. The highest concentrations of Cu, Co and Zn from the slag were released at pH 4–5 (Vítková et al., 2011b). According to the PHREEQC calculations, several Cu- and Co-bearing carbonates, hydroxides, oxides or sulphates exhibited close-to-zero saturation indices under near-neutral conditions and were considered to attenuate the metal release. Various slag sample pretreatment (crushing, sieving, cleaning) has resulted in significant differences in the leachability of metals with greater release observed for samples with a higher portion of fine dust particles. Enhanced leaching of potential contaminants under acidic conditions for both coarser sized and fine grained slag samples has also been reported in other studies (Ettler et al., 2009; Piatak & Seal, 2010).

During rainy periods, enhanced leaching of potential contaminants from soils and metallurgical residues may occur. Slag fragments on the dumps as well as fine slag particles dispersed near the slag crushers or dust emitted from the smelters are relevant sources of pollution in smelting sites in Africa (Ettler et al., 2009; Křibek et al., 2010). Furthermore, high bioaccessibility of Co, Cu, Pb, Zn and As was determined upon contact of the smelter dusts with simulated gastric fluid.

5. Conclusions

Determination of the distribution of potential contaminants in the primary phases represented the first step in the environmental characterisations of Cu-Co metallurgical wastes from the smelting area of the Zambian Copperbelt. The main metal carriers in the smelter slags were sulphides, intermetallic phases and alloys. Several primary and secondary Co-bearing phases were identified in the slag samples. Different solid speciation of metals was observed for the *slag dust*, *ESP dust* and *fly ash*. Minor to trace Cu sulphides of various compositions (Cu(Fe,Co)S) were detected in all the studied dusts. The leaching behaviour of the slag and dust was strongly pH-dependent with the highest concentrations released under acidic conditions. Extensive contaminant leaching was observed for the *ESP dust*, even at the natural pH of the dust suspension. Various secondary phases were considered to precipitate and attenuate the metal release under near-neutral or slightly alkaline conditions. The pH-dependent leaching combined with geochemical modelling and detailed mineralogical investigations proved to be a powerful tool for contaminant leachability prediction. The effect of slag sample preparation on the release of metals was assessed. The reactivity of slags and dusts showed high risk of contamination for acidic soils in the Zambian Copperbelt smelting area, particularly during the rainy season. Moreover, high gastric bioaccessibility of Co, Cu, Pb, Zn and As of the smelter dusts indicated severe health risks for local population in this mining and smelting district.

6. References (Použitá literatura)

- Cappuyns, V., Swennen, R. (2008): The application of pHstat leaching tests to assess the pH dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *J. Hazard. Mater.* **158**: 185–195.
- CEN/TS 14997 (2006): Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control. CEN, Brussels, Belgium.
- Dijkstra, J.J., van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J. (2006): The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochem.* **21**: 335–351.
- EN 12457 (1999): Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges, parts 1–4. CEN, Brussels, Belgium.
- Ettler, V., Legendre, O., Bodéan, F., Touray, J.C. (2001): Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *Can. Mineral.* **39**: 873–888.
- Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M. (2009): Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.* **24**: 1–15.
- 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.
- Ettler V., Johan Z., Vítková M., Skála R., Kotrlý M., Habler G., Klementová M. (2012): Reliability of chemical microanalyses for solid waste materials. *J. Hazard. Mater.* **221–222**: 298–302.
- Gitari, W.M., Fatoba, O.O., Petrik, L.F., Vadapalli, V.R.K. (2009): Leaching characteristics of selected South African fly ashes: Effect of pH on the release of major and trace species. *J. Environ. Sci. Health. Part A* **44**: 206–220.
- Hyks, J., Astrup, T., Christensen, T.H. (2007): Influence of test conditions on solubility controlled leaching predictions from air-pollution-control residues. *Waste Manage. Res.* **25**: 457–466.
- Kierczak, J., Néel, C., Puziewicz, J., Bril, H. (2009): The mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni ores, Szklary, Southwestern Poland. *Can. Mineral.* **47**: 557–572.
- 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.
- Meeussen, J.C.L (2003): ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environ. Sci. Technol.* **37**: 1175–1182.

- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. US Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep. No. 99-4259.
- Piatak, N.M., Seal II, R.R. (2010): Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). *Appl. Geochem.* **25**: 302–320.
- Samuelsson, C., Carlsson, G. (2001): Characterization of copper smelter dusts. *CIM Bull.* **94**: 111–115.
- Skeaff, J.M., Thibault, Y., Hardy, D.J. (2011): A new method for the characterisation and quantitative speciation of base metal smelter stack particulates. *Environ. Monit. Assess.* **177**: 165–192.
- Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C., Wignacourt, J.P. (1999): Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environ. Sci. Technol.* **33**: 1334–1339.
- Twining, J., McGlenn, P., Loi, E., Smith, K., Gieré, R. (2005): Risk ranking of bioaccessible metals from fly ash dissolved in simulated lung and gut fluids. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 7749–7756.
- USEPA (2007): Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using *in vivo* and *in vitro* methods. Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington. OSWER 9285.7-77.
- Vítková, M., Ettler, V., Šebek, O., Mihaljevič, M., Grygar, T., Rohovec, J. (2009): The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *J. Hazard. Mater.* **167**: 427–433.
- Vítková M., Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Šebek O., Mihaljevič M. (2010): Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. *Mineral. Mag.* **74**: 581–600.
- Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T., Kříbek B. (2011a): Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Appl. Geochem.* **26**: S263–S266.
- Vítková M., Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O. (2011b): Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag. *J. Hazard. Mater.* **197**: 417–423.
- Vítková M., Hyks J., Ettler V., Astrup T.: Stability and leaching of cobalt smelter fly ash. *Appl. Geochem.* (revised manuscript submitted).
- Zandi, M., Russell, N.V., Edyvean, R.G.J., Hand, R.J., Ward, F. (2007): Interpretation of standard leaching test BS EN 12457-2: is your sample hazardous or inert? *J. Environ. Monit.* **9**: 1426–1429.

Martina Vítková – Curriculum Vitae

Born 3.9.1983 in Benešov, former Czechoslovakia

Contact: m.vitkova@seznam.cz

Education

- 2008 – present Postgraduate Study of Applied Geology,
Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources,
Faculty of Science, Charles University in Prague
- 2006 – 2008 Master's degree Study of Environmental Geology (MSc.),
Faculty of Science, Charles University in Prague
- 2003 – 2006 Bachelor's degree Study of Management of Natural Resources (BSc.),
Faculty of Science, Charles University in Prague

Employment

- 2008 – present Laboratory technician, Laboratories of the Geological Institutes,
Faculty of Science, Charles University in Prague

Projects

- 2012 Student project of the Grant Agency of Charles University No. 644112,
“Environmental mineralogy of micro- and nanoparticles in
metallurgical wastes”
- 2009 – 2011 Student project of the Grant Agency of Charles University No. 53009,
“Environmental characteristics of mineral wastes from metallurgy in the
Copperbelt district, Zambia”
- 2007 – 2008 Student project of the Grant Agency of Charles University No. 83207,
“Application of pH-static system for determination of leaching
behaviour of mineral wastes from metallurgy”

Publications

Vítková M., Hyks J., Ettler V., Astrup T. (2012): Stability and leaching of cobalt smelter fly ash. *Applied Geochemistry* (revised manuscript submitted).

Ettler V., Johan Z., Vítková M., Skála R., Kotrlý M., Habler G., Klementová M. (2012): Reliability of chemical microanalyses for solid waste materials. *Journal of Hazardous Materials* **221–222**: 298–302 (IF = 4.173).

Vítková M., Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O. (2011): Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag. *Journal of Hazardous Materials* **197**: 417–423 (IF = 4.173).

Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T., Kříbek B. (2011): Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Applied Geochemistry* **26**: S263–S266 (IF = 2.176).

Vítková M., Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Šebek O., Mihaljevič M. (2010): Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. *Mineralogical Magazine* **74**: 581–600 (IF = 1.321).

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., Grygar T., Rohovec J. (2009): The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *Journal of Hazardous Materials* **167**: 427–433 (IF = 4.173).

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M. (2008): Metal-contaminant leaching from lead smelter fly ash using pH-stat experiments. *Mineralogical Magazine* **72**: 521–524 (IF = 1.321).

Conference abstracts and contributions

Vítková M., Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O. (2012): The role of sample preparation in testing of metal leachability from metallurgical slag. In: WASCON 2012 – towards effective, durable and sustainable production and use of alternative materials in construction. 8th International conference on sustainable management of waste and recycled materials in construction, Gothenburg, Sweden, 30 May – 1 June, 2012. Proceedings. Ed by: Arm, M., Vandecasteele, C., Heynen, J., Suer, P. & Lind, B. WASCON 2012, 30 May – 1 June 2012, Gothenburg, Sweden (poster).

Vítková M., Ettler V., Veselovský F., Kříbek B., Šebek O. (2011): Dust from copper smelters in the Zambian Copperbelt. *Mineralogical Magazine* **75**, 2095–2095. Goldschmidt, Earth, Life and Fire, 21st Annual Goldschmidt Conference, 14–19 August 2011, Prague, Czech Republic (poster).

Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T., Kříbek B. (2011): Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Applied Geochemistry* **26**, S263–S266. GES-9, 9th International Symposium on Geochemistry of the Earth's Surface, 3–7 June 2011, Boulder, Colorado, USA (poster).

Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T. (2010): Assessment of the leaching behaviour of fly ash from a cobalt smelter, Zambia. In: Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste (extended abstracts, CD Version),

November 2010, Venice, Italy. VENICE 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 8–11 November 2010, Venice, Italy (poster).

Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T. (2010): Leaching of metals from metallurgical wastes in pH-static system: an experimental approach. In: Proceedings of the 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment (extended abstracts), September 2010, Gdansk, Poland. ICHMET, 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 19–23 September 2010, Gdansk, Poland (oral presentation).

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., Křibek B. (2009): Chemical and mineralogical investigation of smelting slags from the Copperbelt district, Zambia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, A1389–A1389. Goldschmidt, Our Volatile Planet, 19th Annual Goldschmidt Conference, 21–26 June 2009, Davos, Switzerland (poster).

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M. (2008): Metal contaminant leaching from lead smelter fly ash using pH-stat experiments. *Mineralogical Magazine* **72**: 521–524. GES-8, Geochemistry of the Earth's Surface 8, 18–22 August 2008, London, England (poster).

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M. (2007): Application of pH-static system for the determination of metallic contaminant leaching from Pb smelter fly ash. In: Proceedings of the 8th European Meeting on Environmental Chemistry, December 2007, Inverness, Scotland, p. 44. EMEC8, 8th European Meeting on Environmental Chemistry, 5–8 December 2007, Inverness, Scotland (poster).

Other

- 2011 PHREEQC course, hydrogeochemistry and hydrogeochemical transport modelling, Amsterdam, the Netherlands (Certificate of Attendance)
- 2009 A two-month research stay at the Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, Lyngby, Denmark
- 2008 Dean Price for excellent Diploma Thesis

In Prague, October 28, 2012

Martina Vítková