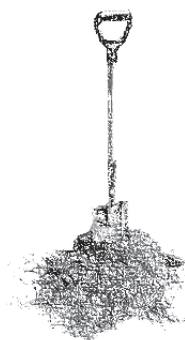


**Experimentální in situ transformace
metalurgických odpadů
v půdních systémech**

disertační práce

Alice Jarošíková

Experimentální *in situ* transformace metalurgických odpadů
v půdních systémech



Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Aplikovaná geologie

Studijní obor: Aplikovaná geologie



Mgr. Alice Jarošíková

Experimentální *in situ* transformace metalurgických odpadů
v půdních systémech

Experimental *in situ* transformation of smelting wastes
in soil systems

Disertační práce

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

Praha, 2017

ABSTRAKT

Metalurgické provozy představují riziko kontaminace pro jednotlivé složky životního prostředí především při nevhodném zacházení s odpadními produkty obsahujícími směs různých potenciálně škodlivých prvků. Zejména půdy v blízkosti hutních provozů jsou hlavním cílovým rezervoárem pro takto emitované kontaminanty. Tato práce zkoumá reaktivitu popílků a strusek z hutního provozu na výrobu mědi ve vodném a půdním prostředí pomocí laboratorních i polních (*in situ*) experimentů.

Vzorky strusek vykazovaly vysoké koncentrace As (až 0,95 hm.%), Cu (až 2,4 hm.%), Pb (až 1,02 hm.%), Sb (až 0,37 hm.%) a Zn (až 2,45 hm.%). Hlavními fázemi s obsahem Cu a ostatních (polo)kovů byly sulfidy, zejména bornit, digenit, chalkozín a galenit. V popílku ze zachytu spalin v hutním provozu převládala rozpustná fáze As_2O_3 (arsenolit a claudetit), dále byl zastoupen sádrovec, galenit, křemen a covellin. Hlavním kontaminantem v popílku byl zejména As (53,3 hm.%), a dále Pb (3,41 hm.%), Sb (1,26 hm.%), Zn (1,41 hm.%), Cu (1,07 hm.%) a Bi (0,80 hm.%).

Loužicí testy provedené na těchto metalurgických odpadech v rozmezí pH 3–12 prokázaly silnou závislost uvolňování kovů/polokovů na pH. Při loužení v deionizované vodě dosahovalo množství uvolněného As až 42 mg/kg u strusek a až 52,6 g/kg u popílku; zejména v případě popílku tato koncentrace překračovala limitní hodnoty EU pro nebezpečné odpady.

Krátkodobá stabilita velmi reaktivního popílku v osmi kontrastních typech půd byla studována pomocí laboratorního nádobového experimentu probíhajícího po dobu 504 hodin, a u vybraných půd až 1008 hodin. Průměrný úbytek hmotnosti popílku po ukončení nádobového experimentu se pohyboval v rozmezí 18–44 % s největším hmotnostním úbytkem v půdách s nízkým pH. Půdy po inkubaci popílku vykazovaly koncentrace až 2570 mg/kg As a pórové vody až 1820 mg/l.

Tříletý polní zvětrávací experiment ukázal, že inkubace strusky v půdě nevedla k větším hmotnostním změnám tohoto materiálu, ani nezpůsobila kontaminaci půdy oproti požadovým hodnotám. Naopak transformace popílku byla velmi výrazná už při prvním vzorkování po 6 měsících, kdy míra rozpuštění dosáhla až 35 % a zvyšovala se s dobou jeho expozice (až 60 %). I přes vysokou rozpustnost představoval primární arsenolit převažující složku popílku i po inkubaci v půdách; z novotvořených minerálů částečně určujících mobilitu As byly pozorovány například Pb-arseničnany, zejména mimetit. Dynamika uvolňování kovů/polokovů byla závislá na pH a typu půdy, ale svoji roli hrál také vodní režim a míra nasycení půdy ovlivněné přítomnou vegetací či obsahem jílové složky. Nejvyšší rozpustnost popílku byla zaznamenána v kyselých dystrických kambizemích vyvinutých pod bukovým porostem, kde bylo zjištěno až 980 mg/kg As v půdě a až 13,1 mg/l As v pórové vodě.

Výsledky provedených experimentů ukazují, že strusky jsou v půdách relativně stabilní i v dlouhodobém časovém horizontu, zatímco popílek vykazoval vysokou reaktivitu za všech studovaných podmínek. Tato práce ukazuje vhodnost polního experimentu pro účely zjišťování dlouhodobé reaktivity metalurgických odpadů v reálných půdách a zároveň podtrhuje nutnost efektivního čištění spalin v hutních provozech v rámci prevence kontaminace složek životního prostředí.

SUMMARY

Metallurgical activities are one of the important sources of environmental pollution, especially due to inappropriate treatment of waste materials containing potentially harmful elements. Soils in the vicinity of smelting operations are the main target reservoirs for these emitted contaminants. The aim of this study was to depict reactivity of copper smelter flue dusts and slags in aqueous and soil environments using laboratory and field experiments.

Slags exhibited high concentrations of As (up to 0.95 wt.%), Cu (up to 2.4 wt.%), Pb (up to 1.02 wt.%), Sb (up to 0.37 wt.%), and Zn (up to 2.45 wt.%). Copper and other metal(loid)s were predominantly bound in sulphides, especially bornite, digenite, chalcocite, and galena. Flue dusts were mainly composed of As_2O_3 phase (arsenolite and claudetite), with minor amounts of gypsum, galena, quartz and covellite. The main contaminants in the dust were As (53.3 wt.%), Pb (3.41 wt.%), Sb (1.26 wt.%), Zn (1.41 wt.%), Cu (1.07 wt.%) and Bi (0.80 wt.%).

The leaching tests performed in the pH range of 3–12 indicated that the release of metal(loid)s from both types of metallurgical wastes was highly pH-dependent. During the leaching in deionised water, up to 42 mg/kg As was released from slags and up to 52.6 g/kg was leached from the flue dust; the latter highly exceeding EU limit values for hazardous wastes.

Short-term reactivity of the flue dust was investigated *via* laboratory pot experiments in eight different soil types in the time frame of 504 hours and, in some cases, of 1008 hours. Average mass losses of the dust at the end of the experiment were in the range 18–44 % with the maximum values obtained after weathering in acidic soils. Soils after dust incubation exhibited up to 2570 mg/kg As and pore water up to 1820 mg/l.

Field experiment indicated that mass losses were rather low for slags and no significant soil contamination has been observed after long-term (3-year) incubation. In contrast, flue dust transformation was rather fast (35 % dissolved after first 6 months of incubation) and further increased with time (mass loss up to 60 %). Despite high solubility of arsenolite, this primary phase was persistent in the material even after the long-term incubation; newly formed arsenates, especially mimetite, partly controlled the mobility of the released As. The dynamics of metal(loid)s release was not only dependent on soil pH, but also on water regime and soil saturation affected by the vegetation cover and clay content. The highest dust solubility was observed in acidic Dystric Cambisol developed under the beech cover: up to 980 mg/kg As was observed in soil and up to 13.1 mg/l As was found in pore water.

The results indicate that, in the long-term perspective, slags were relatively stable in soils, but flue dust was highly reactive under all the studied conditions. This study highlights the usefulness of long-term field experiments for understanding reactivity of metallurgical wastes in real systems and underlines the crucial role of the flue gas cleaning in smelting industries for preventing large-scale environmental contaminations.

OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. VLIV METALURGIE NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	2
2.1 Pyrometalurgie Cu.....	2
2.2 Metalurgické odpady	3
2.2.1 Strusky.....	3
2.2.2 Odpadní plyny a prachové částice z čištění spalin	3
2.3 Využití metalurgických odpadů.....	4
2.4 Půdy v okolí hutí.....	5
2.5 Výzkum reaktivity metalurgických odpadů v prostředí	6
2.5.1 Loužicí a extrakční testy.....	7
2.5.2 Nádobové a kolonové experimenty s půdami.....	9
2.5.3 Terénní experimenty.....	10
3. METODIKA PRÁCE	14
3.1 Měděná huť Tsumeb (Namibie)	14
3.2 Materiály.....	16
3.2.1 Strusky a popílky	16
3.2.2 Půdy.....	16
3.3 Jednoduché vsádkové a pH-statické loužicí testy.....	16
3.4 Nádobový experiment.....	17
3.5 In situ experiment	18
3.5.1 Popílek a struska	20
3.5.2 Půdy.....	20
3.5.3 Pórová voda	21
3.5.4 Celulóza.....	21
3.5.5 Mikrotoxikologie.....	21
3.6 Analytické metody.....	22
3.6.1 Mineralogická analýza pevných materiálů	22
3.6.2 Analýza výluhů a půdních pórových vod	24
3.6.3 Analýza půd.....	24
3.7 Kvalita stanovení	24
3.8 Speciační modelování.....	25
4. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	26
4.1 Charakteristika a environmentální stabilita strusek	26
4.1.1 Chemické a mineralogické složení	26
4.1.2 Výluhové charakteristiky strusek	27
4.1.3 Environmentální implikace.....	29
4.2 Charakteristika a environmentální stabilita popílku	29
4.2.1 Chemické a mineralogické složení	29
4.2.2 Výluhové charakteristiky popílku.....	30
4.2.3 Environmentální implikace.....	32
4.3 Krátkodobá stabilita popílku z čištění spalin v půdách	32
4.4 Dlouhodobá stabilita popílku a strusky z čištění spalin v půdách	36
4.4.1 Rozpustnost materiálů	36
4.4.2 Uvolňování a mobilita kontaminantů	37
4.5 Toxicita odpadů a půd	39
5. ZÁVĚR A PERSPEKTIVY	41
POUŽITÁ LITERATURA	42

SEZNAM PŘÍLOH

- I. Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Kříbek B., Mapani B. (2017). **The pH-dependent leaching behavior of slags from various stages of a copper smelting process: Environmental implications.** *Journal of Environmental Management* 187: 178–186.
- II. Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Drahotka P., Culka A., Racek M. (2017). **Characterization and pH-dependent environmental stability of arsenic trioxide-containing copper smelter flue dust.** Předloženo do *Journal of Environmental Management*.
- III. Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V., Matoušek T. (2016): **Reactivity of As-rich smelter dust in contrasting soils – a 2-year in situ experimental study.** In: Bhattacharya P., Vahter M., Jarsjö J., Kumpiene J., Ahmad A., Sparrenbom Ch., Jacks G., Donselaar M. E., Bundschuh J., Naidu R. *Arsenic Research and Global Sustainability: Proceedings of the Sixth International Congress on Arsenic in the Environment (As2016)*, Stockholm, str. 219–220.
- IV. Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V., Matoušek T., Culka A. Drahotka P. (2017). **Transformation of arsenic-rich copper smelter flue dust in contrasting soils: a 2-year field experiment.** Předloženo do *Environmental Pollution*.

PODĚKOVÁNÍ

Předně patří největší dík mému drahému školiteli prof. Vojtěchu Ettlerovi za jeho nekonečnou trpělivost a obrovskou podporu v průběhu celého mého studia.

Následující část textu je věnována dalším, bez jejichž přičinění by tato disertační práce nemohla vzniknout. Veliké poděkování patří zejména doc. Vítu Penížkovi za jeho odborné pedologické zásahy během vzorkování v terénu. Dále děkuji naší paní laborantce Marii Fayadové za rozklad nepočteného množství vzorků a prof. Martinu Mihaljevičovi za jejich následné podrobení prvkové analýze pomocí ICP–MS. Mé poděkování patří dále Věře Vonáskové za rozklady popílku, Lence Jílkové za měření aniontů (HPLC), Dr. Tomáši Matouškovi za změření speciace As (HPLC–ICP–MS), doc. Petru Drahotovi za vyhotovení difrakčních záznamů (XRD), Dr. Adamu Culkovi za analýzy pomocí Ramanovy mikrospektrometrie a Dr. Ondřeji Šebkovi za prvkovou analýzu (ICP–OES). Za mikroskopické analýzy děkuji Dr. Zuzaně Korbelové (SEM/EDS), Dr. Marianě Klementové (TEM), Dr. Radimu Jedličkovi (SEM, EPMA) a Dr. Martinu Rackovi (EPMA). Doc. Josefu Ježkovi děkuji za pomoc se statistickým vyhodnocením dat.

Prof. Janu Jehličkovi vděčím za zprostředkování mého pobytu na Hebrejské univerzitě v Izraeli, z něhož vzešla toxikologická část této práce. Poděkování patří Dr. Rachel Rosenové za získání a zpracování dat bioluminiscence v rámci laboratoře prof. Shimshona Belkina, a prof. Tomáši Cajthamlovi velice děkuji za pomoc s jejich interpretací.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektů GAUK 1326214 a GAČR 13-17501S.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně, pod vedením svého školitele prof. RNDr. Vojtěcha Ettlera, Ph.D., a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 27. 11. 2017

Jaroslavičková Alice

1. ÚVOD

Těžba nerostných surovin a jejich zpracování vede k redistribuci nejrůznějších prvků v rámci zemského povrchu a jeho přilehlých sfér. Výrazný dopad má v tomto ohledu především produkce hlavních barevných kovů Cu, Pb a Zn (Dudka a Adriano 1997, Nriagu a Pacyna 1988). Jedná se zejména o emise plynů a částic s obsahem kontaminantů vznikajících během zpracování rud a eroze působící na materiál uložený na haldách nebo odkalištích. Migrace znečišťujících látek může v krajním případě nabýt až globálního charakteru, protože obzvláště jemné částice mají tendenci setrvávat dlouho v atmosféře (Csavina a kol. 2012, Sánchez de la Campa a kol. 2015). Může se také jednat o plynné emise, např. Hg (Podolský a kol. 2015). Obecně ale převažuje depozice uvolněných částic a plynů v blízkém okolí zpracovatelských provozů na základě působení gravitace a vlivem atmosférických srážek. Půdy pak představují cílový rezervoár, ve kterém se tyto kontaminanty zachytávají (Beavington a kol. 2004, Douay a kol. 2008, Ettlér 2016, Hiller a kol. 2012, Pascaud a kol. 2014).

V současné době, zejména v rozvinutých zemích, nepředstavují metalurgické provozy z hlediska kontaminace životního prostředí takové riziko, jako tomu bylo dříve. Přispělo k tomu zavedení různých opatření jako jsou efektivní systémy čištění spalin sloužící k zachycení unikajících částic do atmosféry nebo odsiřovací zařízení omezující emise oxidu siřičitého (SO₂). Rizikové však může být nevhodné uložení odpadních produktů zejména na volně dostupných deponiích, kde by mohly být vystaveny intenzivním zvětrávacím procesům. Mezi hlavní odpadní produkty metalurgického procesu se řadí popílký (prachy z čištění spalin), strusky a kaly, které často obsahují směs různých potenciálně škodlivých prvků.

V rámci prevence vzniku nebezpečné kontaminace půdních ekosystémů v oblastech zasažených lidskou činností a ochrany zdraví člověka je vhodné detailně posoudit chování příslušného materiálu za různých podmínek. Chemické a mineralogické složení materiálu má zásadní vliv na jeho fyzikální strukturu, mechanickou a chemickou odolnost. Vystavení materiálu novým podmínkám může ovlivňovat jeho původní vlastnosti a zvyšovat rozpustnost, toxicitu nebo biologickou dostupnost prvků, které obsahuje. U materiálů z těžby a zpracování kovů se většinou jedná o anorganické kontaminanty (kovy a polokovy), na které je v této souvislosti zejména soustředěna pozornost (Clemente a kol. 2008). Důležité je znát nejen koncentraci kontaminantu, který do systému vstupuje, ale také jeho formu a její následnou transformaci v prostředí.

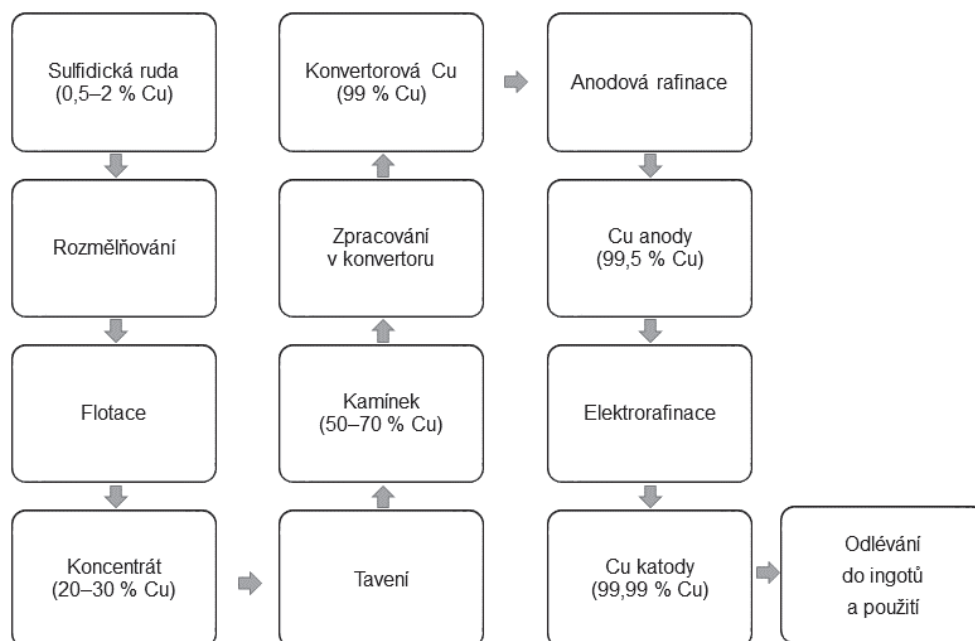
Cílem této práce bylo stanovit reaktivitu odpadních materiálů (popílký a strusek) z hutního provozu na výrobu mědi zpracovávajícího As-bohaté koncentráty a posoudit jejich potenciální riziko pro životní prostředí pomocí série loužících testů a nádobových experimentů s různými typy půd, a také pomocí víceletého *in situ* experimentu na několika lokalitách s různým typem půd a odlišným vegetačním pokryvem. Studie byla zaměřena na transformaci metalurgických odpadů během jejich expozice v půdě, a také na dynamiku uvolňování kovů/polokovů z těchto metalurgických odpadů.

2. VLIV METALURGIE NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Měď a další kovy jsou nezbytnou surovinou pro fungující společnost moderní doby, a proto není překvapením, že se zvyšujícím se počtem světové populace narůstá také jejich spotřeba. V roce 2015 činila světová těžba Cu 19,1 Mt, což představuje trojnásobný nárůst za posledních padesát let (U.S. Geological Survey, 2017). Častěji je také nutné zpracovávat rudy s nižším obsahem zájmových kovů, což vede k produkci většího množství odpadu oproti minulosti. Pro výrobu 1 t Cu (z rudy o obsahu 0,5 %) byla výpočty odhadnuta spotřeba 326 t vytěženého materiálu, z něhož by 65 % činil důlní odpad (Goonan 2009). Nižší výtěžnost rudy často vede k vyššímu obsahu kovů v odpadním materiálu vzniklém v rámci metalurgických provozů během jejího zpracování. V současné době hutě a rafinérie nezpracovávají materiál pouze ze svého okolí, ale přijímají koncentráty z dolů po celém světě. To má dopad na konečné složení odpadních produktů, které vznikají jako nedílná součást každého takového provozu. Například As je přirozenou součástí rud Pb, Zn, Cu a Au (Garelick a kol. 2008). Získávání a zpracovávání těchto kovů je pak vedle spalování uhlí jedním z významných antropogenních zdrojů kontaminace životního prostředí arsenem (Nriagu a Pacyna 1988). Z celkového množství As uvolněného v rámci hutnické činnosti bylo v minulosti okolo 80 % součástí emisí vznikajících při metalurgickém zpracování Cu rud (Piver 1983).

2.1 Pyrometalurgie Cu

Extrakce Cu z rudy probíhá nejčastěji metodou pyrometalurgie nebo hydrometalurgie. Pyrometalurgie je proces tepelného zpracování, který se používá zejména pro Cu-Fe sulfidy, zatímco hydrometalurgický proces je určen pro zpracování oxidických nebo chudých sulfidických rud (Dhir a kol. 2017). Postup získávání Cu z rud pomocí pyrometalurgie je schématicky znázorněn na Obr. 1. Před samotným metalurgickým procesem zpravidla dochází k přepracování původní rudy na koncentrát s vyšším obsahem zájmových prvků.



Obr. 1. Proces extrakce Cu ze sulfidických rud (upraveno podle Schlesingera a kol. 2011).

2.2 Metalurgické odpady

Výroba kovů v hutních provozech s sebou přináší také produkci odpadních plynů a pevných materiálů. Mezi typické pevné hutní odpady, které vznikají během různých fází procesu výroby Cu, se řadí struska z primárního tavení či rafinace a popílek z čištění spalin. Jejich společným rysem bývá vysoký obsah rizikových prvků (Tab. 1 a 2).

2.2.1 Strusky

Metalurgické strusky jsou sklovité silikátové materiály skládající se zejména ze směsi oxidů kovů a silikátů, které vznikají v huti jako vedlejší produkt během procesu tavení a rafinace. Na každé množství získané Cu připadá přibližně dvojnásobné množství vyprodukovaných strusek (Gorai a kol. 2003, Goonan 2005). Z hlediska chemického složení vyjádřeného v oxidech (silikátová analýza) tvoří ve struskách Fe, Si, Al, Ca a Mg až 95 % z celkového množství (Gorai a kol. 2003). Kovy a polokovy ve struskách vykazují široké rozmezí koncentrací a mohou se vyskytovat v řadě fází, nejčastěji jako sulfidy nebo (inter)metalické sloučeniny (Tab. 1). V metalurgických struskách z procesu výroby neželezných kovů se nacházejí převážně silikáty skupiny olivínu, pyroxenu a melilitu, velmi běžné je sklo, fáze spinelového typu a neroztavený SiO₂ pocházející ze vsázky do pece (Piatak a kol. 2015).

Tab. 1. Koncentrace rizikových prvků ve struskách z metalurgie Cu (mg/kg).

Lokalita	Cu	Pb	Zn	As	Co	Sb	Cd	Reference
Mansfeld, Německo	2300	805	n.a.	102	134	n.a.	n.a.	Miganei a kol. (2017)
Boliden Harjavalta, Finsko	3800	6000	27900	1600	380	400	n.a.	Kaksonen a kol. (2017)
Guangdong, Čína	13500	11600	17000	n.a.	40900	n.a.	n.a.	Yang a kol. (2010)
Copperbelt, Zambie	18390*	n.a.	211*	92*	12280*	12	n.a.	Vítková a kol. (2011a)
Svět (n = 97)	354000*	184000*	280000*	75900*	24100*	n.a.	14000*	Piatak a kol. (2015)
Chile	80300	1000	79000	4000	n.a.	600	n.a.	Montenegro a kol. (2008)

n.a. – neanalyzováno

* – maximální hodnoty

2.2.2 Odpadní plyny a prachové částice z čištění spalin

Odpadní plyny z hutí zahrnují zejména SO₂ vznikající během tavení sulfidických koncentrátů, N₂ pocházející ze vzduchu používaného pro oxidaci koncentrátu, a malé množství CO₂, H₂O a jiné těkavé složky. Součástí těchto plynů mohou být i prachové částice v množství až 0,3 kg/m³ (Schlesinger a kol. 2011) s vysokými koncentracemi kovů a polokovů (Tab. 2).

Metalurgické popílký jsou heterogenní a vysoce reaktivní odpadové produkty vznikající během všech fází pyrometalurgického zpracování Cu koncentrátů. Mohou vznikat chemicky (sublimací a kondenzací) nebo mechanicky během procesu čištění plynu (Okanigbe a kol. 2017). Často se jedná o velmi jemnozrnný materiál o velikosti částic obvykle v řádu jednotek až desítek μm.

Goonan (2009) provedl hmotnostní bilanci v nejvýznamnějších světových hutních provozech na výrobu Cu a zjistil, že množství prachu z čištění spalin odpovídá 20–480 kg na 1 tunu vyrobené Cu (vážený průměr je 200 kg). Vznikající množství popílků může dosáhnout až 10 % hmotnosti vstupního materiálu (Schlesinger a kol. 2011). V rámci výrobního procesu se popílký

shromažďují pomocí rekuperačních kotlů používaných pro chlazení spalin, elektrostatických odlučovačů (ESP) nebo rukávových filtrů. Množství prvků obsažených v popílku se odvíjí od parametrů konkrétního procesu výroby. V mnoha pyrometalurgických procesech se vyskytuje As ve formě prachu o složení As_2O_3 nebo As_2S_3 (Nazari a kol. 2016).

Tab. 2. Koncentrace rizikových prvků v popílcích z čištění spalin v metalurgii Cu (mg/kg).

As	Pb	Cu	Sb	Zn	Al	Cd	Co	Reference
523	8420	41000	n.a.	n.a.	25700	n.a.	4060	Ettler a kol. (2016b)
470000*	230000*	n.a.	350000*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Dutré a Vandecasteele (1998)
194000	78000	104000	1000	156000	n.a.	n.a.	n.a.	Montenegro a kol. (2008)
130000	15000	270000	n.a.	58000	n.a.	1600	n.a.	Morales a kol. (2010)
465000*	206000*	n.a.	347000*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Dutré a Vandecasteele (1995)
2786	2156	272745	n.a.	2137	9715	195	992	Vítková a kol. (2011b)
93000*	216000	255100*	570*	79000	14300*	n.a.	n.a.	Balladares a kol. (2014)

* maximální hodnoty

2.3 Využití metalurgických odpadů

Strusky a popílký z pyrometalurgie Cu mohou být v závislosti na stanovených kritériích řazeny z hlediska evropské a české legislativy mezi nebezpečné odpady (Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech; Vyhláška č. 94/2016 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů; Nařízení komise EU č. 1357/2014). Dle české legislativy jsou odpady z pyrometalurgie Cu vedeny pod katalogovým číslem 10 06 (odpady z tepelných procesů, Vyhláška č. 93/2016 Sb., o katalogu odpadů). Vlivem loužení či alteračních procesů těchto materiálů může docházet k uvolňování prvků v toxickém množství do prostředí. Predikce mobility a zadržování rizikových složek je tedy nezbytná při rozhodování o dalším využití odpadních produktů z metalurgie.

Vyšší obsah ekonomicky významných složek v metalurgických odpadech může umožnit jejich recyklaci v procesu získávání kovů. Některé strusky mohou sloužit např. jako zdroj Fe (Schlesinger a kol. 2011). Kaly z rafinace mohou například obsahovat významné množství Au, Ag, Se a Te. Získání těchto prvků může významně přispět k ekonomické efektivitě celého zpracovatelského zařízení. Také strusky s obsahem Cu nad 1 % se vyplatí dále zpracovat jako zdroj tohoto prvku (Dhir a kol. 2017). V rámci provozu také dochází k recirkulaci materiálů či k jejich hydrometalurgickému zpracování (Potysz a kol. 2015).

Strusky z Cu hutí mají potenciál pro využití jako aditiva do cementů a betonových směsí, jako brusná drť, do keramických dlaždic, pro zajištění stability svahů v rámci rekultivací nebo jako součást kompozitních materiálů s polymerní matricí (Dhir a kol. 2017, dos Anjos a kol. 2017, Gorai a kol. 2003, Schlesinger a kol. 2011). Např. v Německu je struska z metalurgie Cu komerčně využívána jako tzv. „iron silicate stone“ v gabionech pro účely zpevnění říčních koryt a příbřežní zóny (Duester a kol. 2016). Řada prací však poukazuje na fakt, že tyto materiály mohou být difúzním zdrojem kontaminace (Schmukat a kol. 2012, 2013, 2016).

Množství vznikajících metalurgických odpadů je však veliké a jejich vlastnosti nebývají pro další zpracování vždy vhodné. Tyto a další důvody společně s ekonomickou náročností případné recyklace těchto odpadů vedou k jejich uložení na skládky či haldy. Vzhledem k možnému vysokému obsahu sloučenin kovů je důležité ukládat tyto odpadní materiály na místa s vhodnými

parametry tak, aby nedošlo k nechtěné kontaminaci okolního prostředí. Jedním z nově navrhovaných a testovaných řešení je vitifikace odpadového materiálu za účelem prevence loužení rizikových prvků (Zhao a kol. 2017). Jako nízkonákladová technika pro fixaci As z metalurgických odpadů, zejména popílků z čištění spalin, se zdá být vhodný proces neutralizace vápnem nebo cementace (Nazari a kol. 2016).

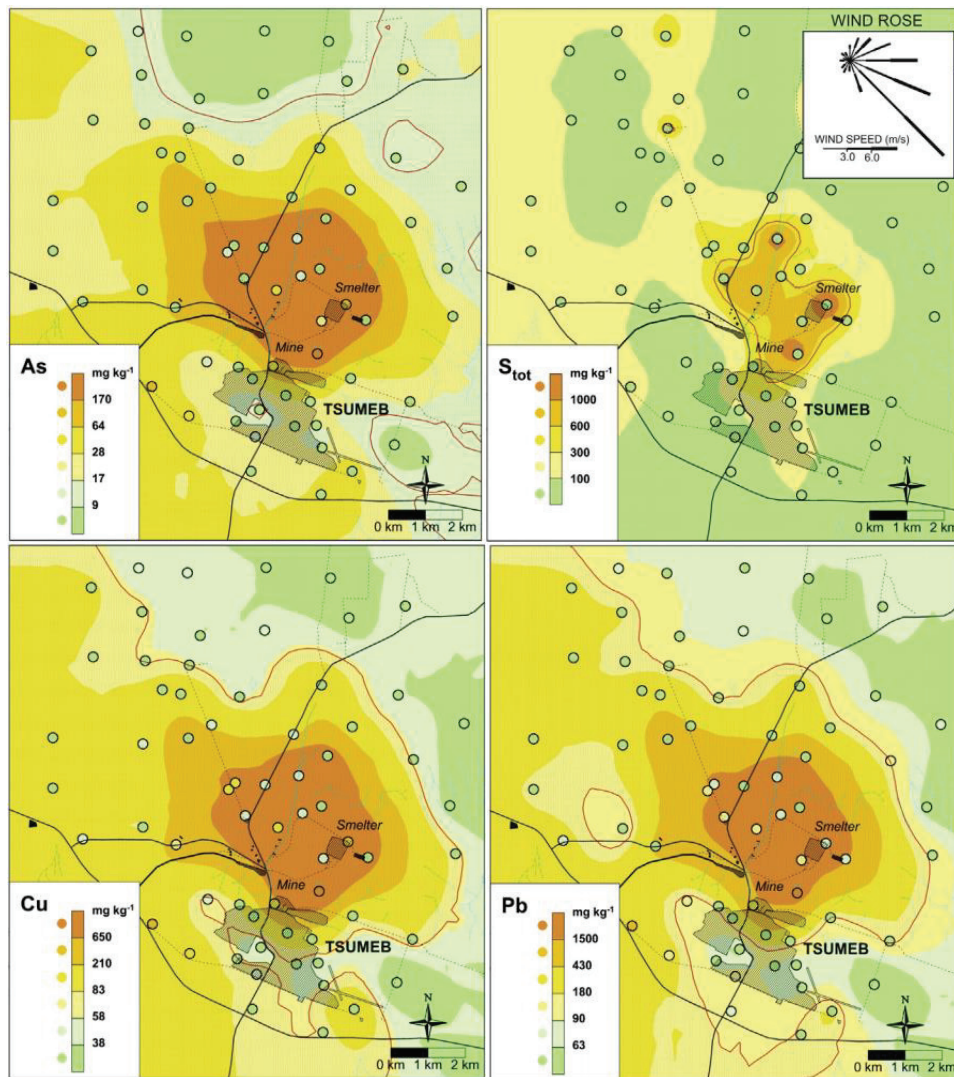
2.4 Půdy v okolí hutí

Půdy v blízkosti hutních provozů vykazují zvýšené koncentrace nepůvodních prvků (např. Kříbek a kol. 2010) a není vyloučena jejich migrace půdním profilem (např. Sterckeman a kol. 2000, Ettler a kol. 2014). Zásadní vliv na množství uvolněných prvků má velikost částic emitovaných z hutě, jejich mineralogické složení a vlastnosti půdy. Obvykle bývá kontaminace nejvyšší ve svrchních půdních horizontech. Příklady koncentrací vybraných kontaminantů ve svrchních částech půd z blízkého okolí Cu hutí jsou uvedeny v Tab. 3. V kompilační práci založené na více než 160 recentních studiích Ettler (2016) uvádí, že v půdách znečištěných metalurgií barevných kovů může být až 20,4 g As/kg, 15 mg Hg/kg, 680 mg Cd/kg, 6,15 g Co/kg, 41,9 g Cu/kg, 111 g Pb/kg a 51,5 g Zn/kg.

Tab. 3. Koncentrace kontaminantů zjištěné ve svrchních vrstvách půd v blízkosti vybraných metalurgických provozů na výrobu Cu (mg/kg).

Lokalita	Typ půdy	As	Co	Cu	Pb	Zn	Reference
Nkana, Zambie	Oxisol, travnatá plocha	3,13	56,8	1501	15,3	34,4	Ettler a kol. (2011)
Tsumeb, Namibie	Regosol, lesní půda	91,8	5,44	347	397	275	
Mufulira, Zambie	Ferrasol, travnatá plocha	5,1	45,8	8980	41,6	63,2	Ettler a kol. (2016a)
	Ferrasoly, lesní půda	6,31	21	2830	21,3	64,8	
Legnica, Polsko	Luvisol, lesní půda	2,8	18	464	188	138	Tyszka a kol. (2016)
	Luvisol, zemědělská půda	24	18	376	168	135	
Copperbelt, Zambie	Ferrasoly	0,46	10	289	<10	13	Kříbek a kol. (2010)

Příklad plošné distribuce As a dalších prvků v povrchových vrstvách půdy v okolí Cu hutí v Tsumebu (severní Namibie) je uveden na Obr. 2.



Obr. 2. Plošná distribuce obsahu As, S_{tot}, Cu a Pb (v mg/kg) ve svrchních vrstvách půd znečištěných prašným spadem v okolí Cu hutí Tsumeb, Namibie (Kříbek a kol. 2016).

2.5 Výzkum reaktivity metalurgických odpadů v prostředí

Ke studiu vlastností metalurgického odpadu a jeho chování v půdě lze přistupovat různými způsoby. Nejčastěji se provádí výzkum v laboratoři pomocí výluhových testů. Laboratorní zázemí umožňuje provádět experimenty za definovaných a kontrolovatelných podmínek. Nelze však simulovat zcela přesně všechny procesy probíhající v přirozeném prostředí, kde hraje roli více parametrů zároveň. Zásadní jsou zejména pH, Eh, biologická aktivita a složení půdy v místě uložení, včetně role půdní organické hmoty. Proto je také možné použít složitější terénní (*in situ*) experimenty konfrontující materiál s půdou přímo na místě v dané lokalitě (Birkefeld a kol. 2006, Pareuil a kol. 2010). Komplexní studium metalurgického odpadu vyžaduje kromě zjištění účinků interakce mezi pevnou fází a roztokem pomocí loužicích experimentů také charakteristiku pevné fáze před a po loužení, sledování procesu uvolňování prvků v závislosti na pH doprovázené speciálními výpočty, zahrnutí procesu tzv. stárnutí materiálu a výzkum místa uložení daného materiálu (Ettler a Johan 2014).

2.5.1 Loužicí a extrakční testy

V laboratoři se za účelem charakteristiky potenciálního chování materiálu v určitých podmínkách provádějí zejména loužicí či extrakční testy. Jednotlivé metody se od sebe mohou lišit způsobem provedení a typem použitých analýz. Loužicí testy se provádějí za kontrolovaných podmínek, kdy hlavním faktorem bývá stálá hodnota pH a extrakční potenciál použitého roztoku. Loužicí testy vsádkové (statické) studují uvolnění prvků z materiálu v závislosti na poměru kapalné a pevné fáze (L/S ratio) v řádu prvních desítek hodin. Kolonové (dynamické) loužicí testy probíhají dlouhodoběji, v řádu desítek dnů.

Pro zjištění vyluhovatelnosti a mobility stopových prvků z půd a sedimentů lze použít jednoduché nebo sekvenční chemické extrakce (např. Prudent a kol. 1996, Sahuquillo a kol. 2003). Metody sekvenční extrakce jsou založeny na postupné aplikaci série činidel se vzrůstající extrakční silou působících na (polo)kovy dle jejich vazby na různé složky půdy. Vzhledem ke specifickému obsahu a vlastnostem každé půdy je vhodné optimalizovat extrakční postup pro daný materiál a prvky, které obsahuje.

Wan a kol. (2017) srovnávali tři sekvenční extrakční metody (Tessier a kol. 1979, Rauret a kol. 1999, Shiowatana a kol. 2001) na půdách kontaminovaných As. Vzhledem k používaným činidlům byly první dva zmíněné postupy vhodnější pro kationty, zatímco pro frakcionaci As se potvrdila výhodnost metody podle Shiowatana a kol. (2001), během níž byla dosažena vyšší efektivita extrakčního procesu. Použito bylo pět extrakčních kroků s následujícími činidly: DI voda pro frakce rozpustné ve vodě, 0,5 M NaHCO₃ pro frakce adsorbované na povrchu, 0,1 M NaOH pro sloučeniny Fe a Al, 1 M HCl pro frakce extrahovatelné v kyselém prostředí a 14 M HNO₃ pro zbytkovou frakci.

Larios a kol. (2013) navrhli extrakční metodu vhodnou zejména pro pevné materiály různého původu vysoce znečištěné As (např. vzorky půd a sedimentů). Jejich experiment proběhl na kontrolním vzorku sedimentu s obsahem As 21,5 g/kg As znečištěným těžbou. Jednotlivé extrakční kroky a použitá extrakční činidla jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4. Příklad extrakční metody pro materiály bohaté As, objem činidla je určen pro 0,5 g pevného vzorku (Larios a kol. 2013).

Krok	Cílová frakce	Extrakční činidlo	Objem (ml)	Doba loužení (hodiny)
i	snadno rozpustný As	H ₂ O	30	24
ii	silně adsorbovaný As na povrch minerálů	0,5 M Na ₂ HPO ₄ (pH 8)	40	8
iii	As v asociaci s oxyhydroxidy Al	0,5 M NH ₄ F (pH 8,2)	30	15
iv	As vázaný na organickou hmotu	0,1 M Na ₄ P ₂ O ₇	10	16
v	As vázaný na amorfní oxyhydroxidy Fe	0,2 M šťavelan amonný/kyselina šťavelová (pH 3)	20	2+2 (v temnu)
vi	As v asociaci se špatně krystalickými (hydr)oxidy Fe	0,2 M citronan sodný + 0,6 M hydrogenuhličitan sodný + 0,4 M kyselina askorbová (pH 8)	40	21*
vii	As vázaný na reziduální minerály	Celkový rozklad v mikrovlnné troubě: 2,5 ml HNO ₃ + 6 ml HF		

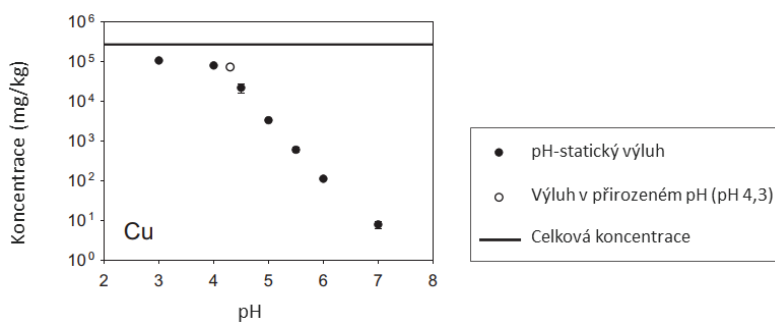
* v případě obsahu As >1000 mg/kg provést tento krok 2×

Normované postupy podávají kromě vědeckých poznatků také informaci o nebezpečnosti daného materiálu dle legislativně stanovených limitů. Ve Spojených státech amerických byly vyvinuty široce používané metody TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) a WET (California Waste Extraction Test) (Ghosh a kol. 2004, Al-Abed a kol. 2008). V evropském prostředí se provádějí zkoušky materiálu pomocí loužicích testů dle norem navržených organizacemi CEN a ISO (Quevauviller a kol. 1996).

Postup ověřovací zkoušky vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů je stanoven normou ČSN EN 12457-(části 1–4) (2003). Tato norma byla vyvinuta především pro zkoumání anorganických složek odpadů. Jedná se o jednostupňové vsádkové ověřovací zkoušky, které vyhodnocují vyluhování kontaminantů ze zrnitých odpadů a kalů za specifikovaných podmínek (při poměrech kapalné fáze k pevné fázi 2–10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm, případně 4 mm). Výsledky těchto screeningových testů jsou následně porovnávány s Rozhodnutím Rady 99/31/EC o skládkách odpadů z roku 1999 za účelem klasifikace odpadů do jednotlivých tříd (inertní, ostatní, nebezpečný odpad).

Pro stanovení loužení při hodnotách pH stabilizovaných pouze v začátku experimentu se používá vyluhový test CEN/TS 14429 (2005), který je v současnosti nahrazen novější verzí ČSN EN 14429 (2015). Metoda je určena pro stanovení vlivu pH na vyluhovatelnost anorganických složek z odpadů za podmínek rovnováhy pH, kterých je dosaženo jednorázovým přidavkem předem zvolených množství kyseliny nebo zásady. Pro charakterizaci odpadů pomocí loužicího testu za kontinuálně kontrolovaného pH se používá technický standard CEN/TS 14997 (2006). Požadovaných hodnot pH a definovaných podmínek rovnováhy je dosaženo kontinuální úpravou pH suspenze přidavkem kyseliny (HNO_3) nebo zásady (NaOH) buď manuálně nebo pomocí automatického titrátoru.

Vítková a kol. (2011b) podrobili popílek pocházející z huti na výrobu Cu (Mufulira, Copperbelt, Zambie) 48hodinovému pH-statickému loužicímu testu (CEN/TS 14997). Test probíhal v rozmezí pH 3–7 a nejvyšší koncentrace uvolněných kovů pozorovali při nízkých hodnotách pH (3–4,5). Při pH 3 se uvolnilo 40 % Cu (Obr. 3). Chalkantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) byl hlavní primární fází, která vykazovala vysokou rozpustnost, a nově naopak vznikly jiné sekundární hydratované Cu sírany, např. antlerit ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$). Výsledky ukázaly, že studovaný materiál by představoval potenciální riziko kontaminace zejména v kyselých půdách znečištěných tímto prachem.

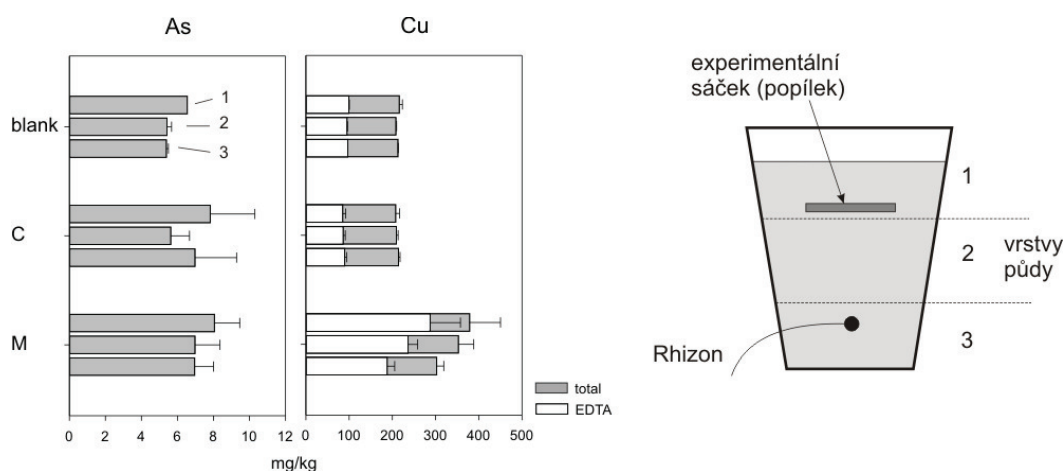


Obr. 3. Loužení Cu v závislosti na pH v porovnání s celkovou koncentrací v popílku (Vítková a kol. 2011b).

2.5.2 Nádobové a kolonové experimenty s půdami

Pro studium chování materiálu v půdě za kontrolovaných podmínek slouží například metoda nádobového experimentu (Bataillard a kol. 2003, Ettler a kol. 2012a,b, Robson a kol. 2014, Vaněk a kol. 2015). Tento proces spočívá v interakci určitého množství materiálu s půdou o přesné hmotnosti při dodržování stanovené teploty a vlhkosti. Výsledky experimentu přinášejí informaci o průběhu reaktivity metalurgického odpadu probíhající v řádu stovek hodin po jeho uložení. Odběry půdního roztoku spolu s prvkovým složením půdy a mineralogickým složením hutního odpadu podávají poměrně přesnou informaci o rychlosti uvolňování prvků a chování částic tohoto materiálu za stanovených podmínek v konkrétním druhu půdy.

Ettler a kol. (2012a,b, 2016b) provedli nádobové experimenty v časovém horizontu 21 dní v kyselých půdách (200 g půdy v nádobě) s popílkou pocházejícími z hutí na výrobu Pb a Cu. Materiál byl do nádoby s půdou umístěn v propustném polyamidovém sáčku, což umožňuje vyhodnotit hmotnostní ztráty materiálu po experimentu, zjistit toky jednotlivých prvků, které se z materiálu uvolňují, a provést studium změn mineralogického složení materiálu, včetně charakteristiky případných novotvořených fází. Experiment s popílkou z hutí na výrobu Cu proběhl v lateritické půdě typu Oxisol, která představuje půdu běžně se vyskytující v (sub)tropických či semiaridních oblastech (Ettler a kol. 2016b). K uvolnění As a Pb z popílkou došlo v malém množství; podle výsledků z chemického složení pórových vod bylo zřejmé, že tyto kontaminanty byly v půdě efektivně zadrženy. Naopak kontaminanty jako Co, Cu a Zn se uvolnily ve větší míře a v půdě byly značně mobilní (Obr. 4).



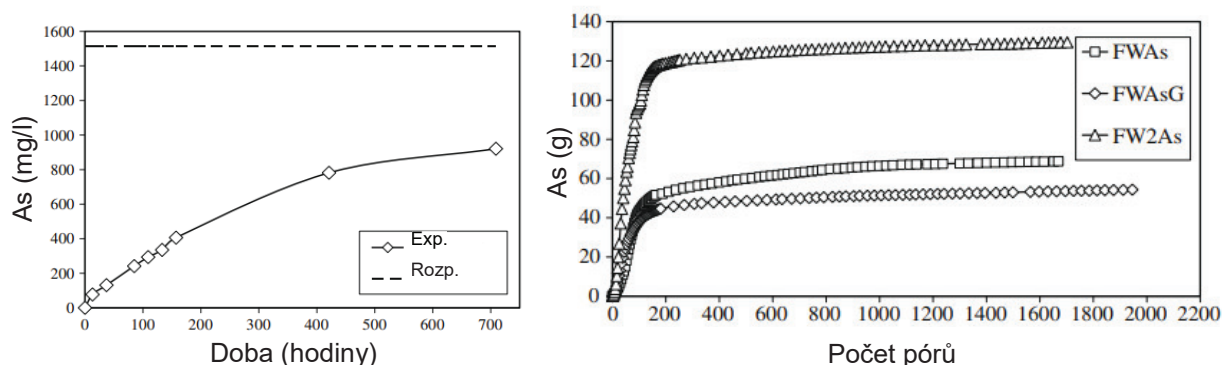
Obr. 4. Schéma nádobového experimentu (vpravo) a obsahy As a Cu zjištěné v jednotlivých vrstvách půdy po inkubaci popílků z hutí Mufulira (M) a Chambishi (C) (vlevo) (Ettler a kol. 2016b).

Výzkum půd antropogenně znečištěných arsenolitem, As_2O_3 (simulujícím např. metalurgický popílek nebo půdu po aplikaci herbicidů) pomocí kolonového experimentu provedli např. Yue a Donahoe (2009) (Obr. 5).



Obr. 5. Příklad laboratorního kolonového testu pro zjištění vyluhovatelnosti As z arsenolitu exponovaného v půdě (Yue a Donahoe 2009).

Rozpouštění arsenolitu ve vodě i přes vysokou rozpustnost této fáze ($0,207 \pm 0,002$ mol As/l; Nordstrom a kol. 2014) probíhalo relativně pomalu oproti původnímu očekávání, a ani po jednom měsíci nedosahoval experiment rovnovážného stavu (Obr. 6).



Obr. 6. Rozpouštění arsenolitu v DI vodě v čase (vlevo; Exp. = experimentálně zjištěné hodnoty, Rozp. = koncentrace v roztoku po kompletně rozpuštěném arsenolitu) a uvolňování As z půdy v kolonách vyjádřené v kumulovaném množství (vpravo) (Yue a Donahoe 2009).

2.5.3 Terénní experimenty

Polní (*in situ*) experimenty představují typ výzkumu, během něhož není účelem jakkoliv kontrolovat podmínky jeho průběhu, ale naopak zachovat co nejlépe stávající parametry daného místa, kde výzkum probíhá. Zásadní výhodou *in situ* experimentů je maximální možnost dosažení reálných podmínek, které se díky své komplexnosti dají laboratorně jen těžko simulovat. Týká se to zejména biologické aktivity, a to především synergie bakterií, hub a vyšších rostlin. Například důsledkem intenzivnější biologické aktivity v přirozených podmínkách může docházet k rychlejšímu rozpouštění minerálních částic oproti laboratornímu studiu (Birkefeld a kol. 2006). Vegetace nejčastěji urychluje zvětrávací procesy probíhající v daném prostředí (Andrews a kol. 2008, Augusto a kol. 2000, Bakker a kol. 2005, Mihaljevič a kol. 2010). Avšak pro některé chemické prvky může mít také imobilizační efekt (Nowack a kol. 2010).

Pro *in situ* experiment je vhodné znát původní složení studovaného materiálu a složení půdy, ve které bude výzkum probíhat. Může být totiž obtížné stanovit mobilitu zájmových antropogenních prvků, pokud se v půdě vyskytují v přirozeně vysoké koncentraci a mají geogenní původ. Pro získání relevantních výsledků z tohoto výzkumu bývá zapotřebí delší retenční doba, po kterou by měl být materiál na místě uložen, nejlépe v řádu několika let. K interpretaci výsledků *in situ* experimentu je pak nutné přistupovat s vědomím, že přes veškerou snahu o zachování původních vlastností a podmínek dané lokality dojde během umisťování vzorku k nějakému narušení, které se pak musí během vyhodnocování získaných dat zohlednit (Obr. 7).

Ettler a kol. (2012b) provedli roční *in situ* experiment spočívající v inkubaci popílku z hutí na výrobu Pb v kyselých půdách. Po roce inkubace se rozpustilo 66 % popílku a byl pozorován vznik novotvořených minerálních fází, které do jisté míry bránily dalšímu uvolňování Pb oproti jiným kontaminantům. Hlavním parametrem ovlivňujícím transformaci popílku a uvolňování prvků z něj bylo pH.

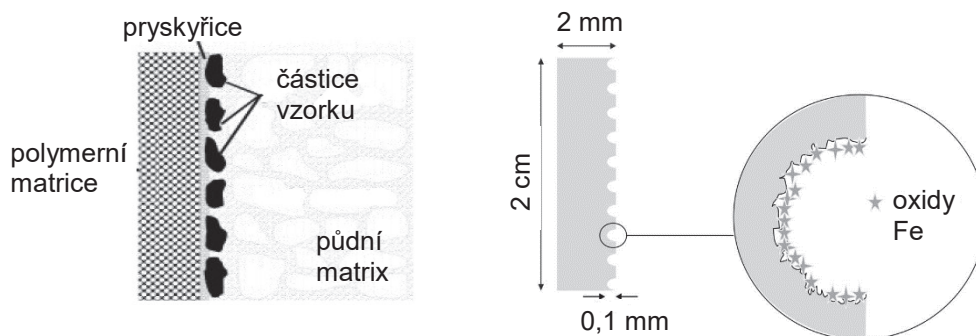
Birkefeld a kol. (2007) studovali pomocí *in situ* inkubační metody chování oxidů Pb ve vápenito-písčitéch půdách. Částice PbO byly pokryty vrstvou novotvořených uhličitanů Pb do dvou měsíců od počátku experimentu, a tato vrstva pak bránila dalšímu zvětrávání, což způsobilo stabilizaci jinak velmi rozpustného minerálu (Obr. 7).



Obr. 7. Vkládání vzorku do půdy na počátku *in situ* experimentu (vlevo) (Ettler a kol. 2012b); Částice Pb oxidu s novotvořenými fázemi minerálů na jejím povrchu po 10 měsících inkubace ve vápenité písčité půdě na fotografii ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) (vpravo) (Birkefeld a kol. 2007).

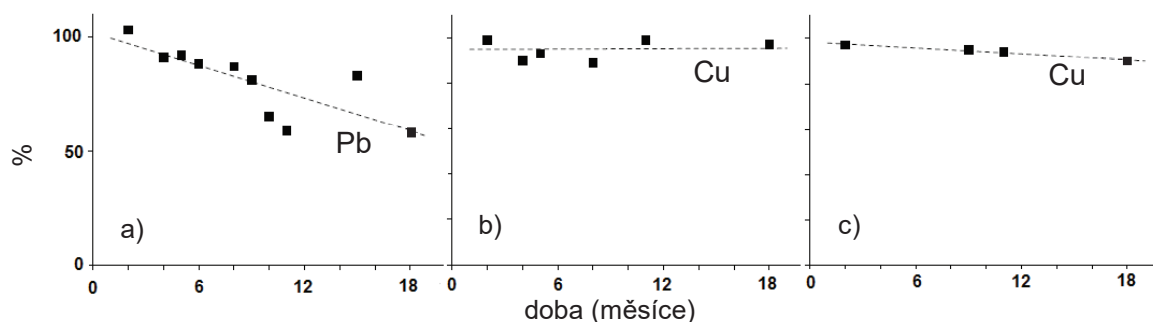
Jednoletý terénní experiment, který provedli Pareuil a kol. (2010) v kyselé půdě, byl zaměřený na sledování chování strusky bohaté Mn pocházející z pyrometalurgického procesu továrny na zpracování alkalických baterií. Pozorovaná rozpustnost Mn byla po tuto dobu velice nízká (0,008 % z celkového obsahu Mn ve strusce), jelikož došlo jen ke slabé alteraci primárních fází. Došlo ke vzájemnému ovlivnění struskového materiálu a půdy. Provedený srovnávací kolonový test pak prokázal, že výsledky získané z *in situ* experimentu by nebylo možné získat z laboratorního pokusu, a to zejména z hlediska biologické aktivity a přítomnosti vegetace.

Birkefeld a kol. (2005) přišli s konceptem metody umožňující sledovat transformaci minerálních částic při poměrně malém narušení stávajících podmínek v půdách; metoda je založena na využití polymerního nosiče o rozměrech 2×2 cm pokrytého tenkou vrstvou epoxydové pryskyřice, na kterou je nanesen studovaný práškový vzorek ($20\text{--}100 \mu\text{m}$). Takto připravený nosič byl vložen do půdy (Obr. 8). Částice studovaného materiálu jsou takto v přímém kontaktu s půdní matrix. Polymer vykazoval stabilitu po celou dobu experimentu, tj. 18 měsíců. Výhoda této metody spočívá v možnosti měřit rozpustnost jednotlivých částic jemnozrnného materiálu přímo bez předchozích úprav, lze ji však využít pouze pro částice o velikosti větší než desítky μm .



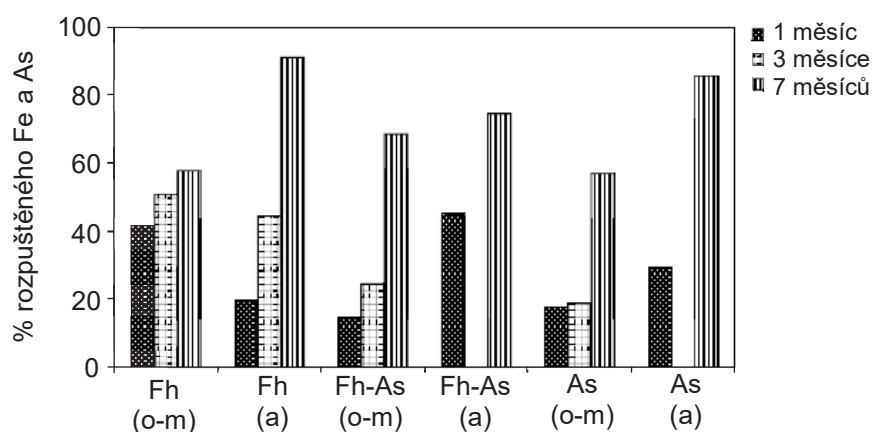
Obr. 8. Schéma polymerní matrice. Vlevo s naneseným vzorkem uložená v půdě (Birkefeld a kol. 2005), vpravo drážkovaná polymerová matrice s naneseným vzorkem oxidů Fe (Fakih a kol. 2008).

Birkefeld a kol. (2006) aplikovali tuto metodu v kyselých půdách po dobu 18 měsíců na různé materiály z důlní a hutnické činnosti (oxidy Pb, Cu koncentrát a Cu struska), a rozpustnost částic těchto materiálů zkoumali pro porovnání také pomocí výluhového testu v laboratoři. K experimentu byly použity oxidy Pb a Cu koncentrát (zrna o velikosti $20\text{--}100 \mu\text{m}$) a kyselá a vápenitá půda. Rozpustnost materiálu probíhala rychleji při polním experimentu, což bylo přikládáno biologické aktivitě, zejména roli exudátů z kořenů rostlin a mycelia hub. Částice PbO se oproti koncentrátu a strusce rozpouštěly přibližně pětkrát více (Obr. 10 a 11).



Obr. 9. Množství rozpuštěných kovů (v %) z oxidů Pb (a), Cu koncentrátu (b) a Cu strusky (c) v průběhu 18 měsíců polního experimentu. Původní koncentrace prvků byly 800 g/kg Pb v Pb oxidech, 268 g/kg v Cu koncentrátu a 6 g/kg v Cu struskách (upraveno podle Birkefelda a kol. 2006).

Fakih a kol. (2008) prostřednictvím *in situ* studie sledovali změny oxidů Fe a průběh redukce Fe(III). Drážkovanou polymerovou destičku pokrytou syntetickým ferrihydritem a ferrihydritem obsahujícím As (Obr. 8) umístili do dvou půdních horizontů (organo-minerálního a albického) s měnícími se redoxními podmínkami. V organo-minerálním půdním horizontu pozorovali pokrytí vzorku biofilmem a kolonizaci bakteriemi, zatímco v albickém probíhaly zejména chemicky řízené procesy. Po 7 měsících inkubace došlo k relativní rovnováze mezi vznikem novotvořených minerálů (např. sulfidy Fe) a rozpouštěním primárních oxidů Fe. Rozpustnost Fe a As ze vzorků v jednotlivých půdních horizontech je znázorněna na Obr. 9.

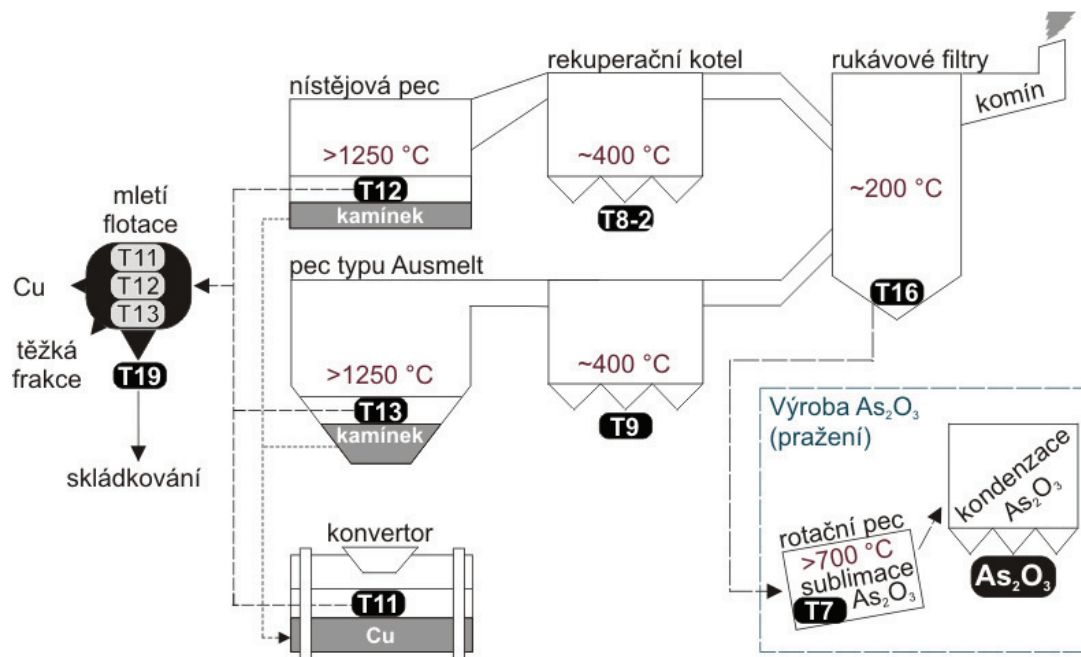


Obr. 10. Rozpouštění Fe a As (v %) z ferrihydritu (Fh) a ferrihydritu s obsahem As (Fh-As) po 1, 3 a 7měsíční inkubaci v organo-minerálním (o-m) a albickém (a) půdním horizontu (Fakih a kol. 2008).

3. METODIKA PRÁCE

3.1 Měděná huť Tsumeb (Namibie)

Huť v oblasti Tsumebu v severní Namibii zahájila svůj provoz roku 1907 pod hlavičkou společnosti Otavi Minen und Eisenbahn Gellschaft (OMEG) (<http://www.namibia-1on1.com>). Místní Pb-Cu rudy byly zpracovávány pomocí dvou šachtových pecí a od roku 1923 do druhé světové války byl provoz rozšířen o třetí šachtovou pec (Mihaljevič a kol. 2015). Poté byl provoz hutí přerušen až do roku 1963, kdy byly vybudovány nové hutě s nístějovou pecí pro zpracování Cu a s šachtovou pecí pro Pb, která byla později demontována. V roce 1964, po opětovném zahájení výroby, činila produkce Cu více než 3 500 t měsíčně.



Obr. 11. Schéma vzniku jednotlivých typů metalurgických odpadů v hutě Tsumeb během výroby Cu (T11 – konvertorová struska, T12 – struska z nístějové pece, T13 – struska z pece typu Ausmelt, T19 – struskový prach po flotaci, T7 – arsenem bohatý zbytek po pražení při výrobě čistého As₂O₃, T8-2 – prach z rekuperačního kotle za nístějovou pecí, T9 – prach z rekuperačního kotle za pecí typu Ausmelt, T16 – prach z rukávkových filtrů odprašovacích jednotek).

V současnosti je Tsumeb (Obr. 12a) jednou z mála hutí na světě, která je schopna zpracovávat složité měděné koncentráty obsahující As. Necelá polovina zpracovávaného rudního koncentrátu (obsahujícího převážně enargit a Cu-bohatý pyrit) pochází z lokality Chelopech (Bulharsko), zbytek z Peru, Chile a afrických zemí. Současná technologie je založena na redukčním tavení v peci typu Ausmelt. Do odstavení v roce 2013 sloužily v provozu také nístějové pece. Další vybavení hutí je konvertor typu Pierce-Smith, zařízení na výrobu kyseliny sírové, mlecí a flotační zařízení na výrobu strusky a zařízení na výrobu As₂O₃ z popílku z čištění spalin (Obr. 11). Hlavní produkty tamního metalurgického procesu jsou surová Cu o čistotě 98,5 %, kyselina sírová a As₂O₃ (www.dundeeprecious.com). Strusky vznikající během této výroby se historicky ukládaly na haldy (Obr. 12), dnes se melou, reflatují, a teprve struskový prach po flotaci (vzorek T19) se ukládá na deponii. Přebytný popílek vznikající při výrobě As₂O₃ je ukládán na skládku v pytlích (Obr. 13).



Obr. 12. Hut' na výrobu Cu (Tsumeb, Namibie) (a), granulovaná (b) a masivní (c) struska z pece typu Ausmelt na haldě, stabilizace strusky po flotaci (d), (foto: V. Ettler).

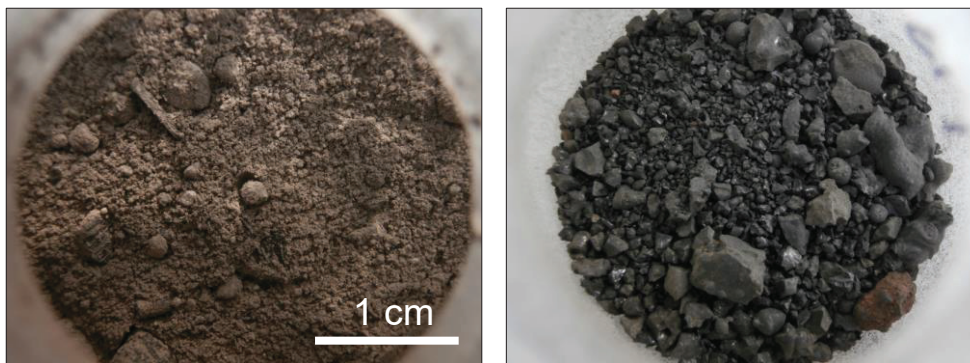


Obr. 13. Skládka pro As-bohatý popílek (a), zařízení na výrobu As_2O_3 (b), odpad z výroby As_2O_3 (c), čistý As_2O_3 připravený pro odběratele (d) (Tsumeb, Namibie) (foto: V. Ettler).

3.2 Materiály

3.2.1 Strusky a popílky

Strusky a popílky byly vzorkovány v roce 2012 na deponiích a uvnitř hutního závodu Tsumeb, kde se zpracovávají převážně koncentráty obsahující Cu-pyrit (FeS_2), chalkopyrit (CuFeS_2) a Cu-As sulfosole jako např. enargit (Cu_3AsS_4) nebo tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Jako reprezentativní odpady pro tuto práci byly vybrány následující materiály: konvertorová struska (T11), struska z nístějové pece (T12), struska z pece typu Ausmelt (T13), struskový prach po flotaci (T19); arsenem bohatý prachový zbytek po pražení z výroby čistého As_2O_3 (T7), prach z rekuperačního kotle za nístějovou pecí (T8-2), prach z rekuperačního kotle za pecí typu Ausmelt (T9) a prach z rukávových filtrů odprašovacích jednotek (T16) (Obr. 11 a 14). Celkové chemické složení těchto odpadních materiálů bylo stanoveno v Laboratořích geologických ústavů (PřF UK) pomocí kombinace rozkladných technik (kyselinový rozklad v Pt miskách nebo teflonových kelímcích, výluh Lefortovou lučavkou) uvedených např. v práci Ettlera a kol. (2009a) a v metodické příručce ÚÚG Praha (Weiss a kol. 1983). Použité analytické metody jsou uvedeny v kapitole 3.6.



Obr. 14. Popílek z odprašovacích jednotek (rukávových filtrů, vzorek T16) (vlevo) a struska z pece typu Ausmelt (T13) (vpravo) z Cu hutí Tsumeb (Namibie, Afrika) (foto: A. Jarošíková).

3.2.2 Půdy

Před zahájením experimentů byly stanoveny základní parametry všech typů půd využitých pro terénní i laboratorní pokusy (viz následující kapitoly). V rámci této obecné charakteristiky bylo stanoveno pH (dle normy ISO 10390:2005), granulometrie, kationtová výměnná kapacita (CEC), bazická saturace (BS) dle metod uvedených v Pansu a Gautheyrou (2006) a organický uhlík a celková síra pomocí přístrojů Eltra CS 530 a Eltra CS 500 (ELTRA GmbH, Německo). Pomocí metody extrakce kyselinou askorbovou (dle normy ISO 12782-1:2012(E)) byl ve všech studovaných půdách stanoven obsah (hydr)oxidů Fe.

3.3 Jednoduché vsádkové a pH-statické loužicí testy

Pro stanovení vyluhovatelnosti kovů a polokovů byl zvolen standardizovaný vsádkový test ČSN EN 12457-2 s poměrem kapalné/pevné fáze $L/S = 10$ l/kg a dobou extrakce v DI vodě 24 hodin při teplotě $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Vzorky byly po celou dobu třepány v centrifugačních nádobách o objemu 20 ml na laboratorní třepáče.

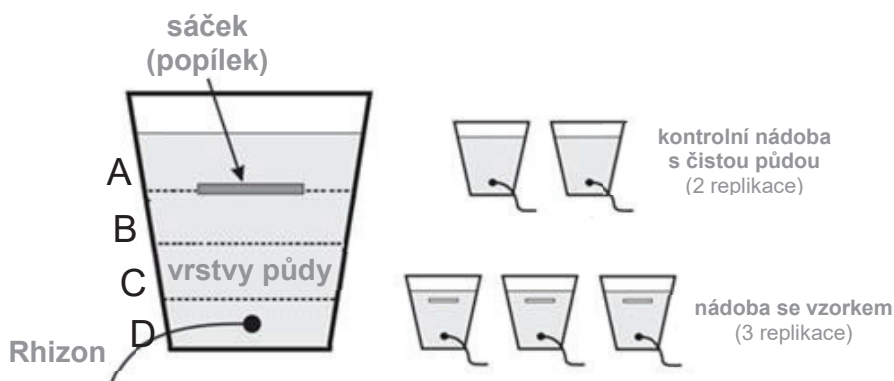
Stabilita popílku v rozmezí pH 3–12 byla zjištěna pomocí 48hodinového pH-statického loužicího testu (dle normy CEN/TS 14997). Ke stanovení stability v přirozeném pH byly vzorky louženy v DI vodě (L/S = 10 l/kg). Stálá hodnota pH v průběhu testu byla udržována manuálně pomocí přidavku HNO₃ nebo NaOH. Samotnému pH-statickému testu předcházela test neutralizační kapacity (ANC/BNC).

Výluhy byly poté odstředěny na centrifuze a přefiltrovány přes membránový filtr (0.45 μm, Fisher Scientific, USA) a pomocí multimetru (Schott Geräte, Německo) byly změřeny hodnoty pH, Eh a specifické vodivosti.

3.4 Nádobový experiment

Kinetika rozpouštění popílku a časová závislost uvolňování kontaminantů z popílku do půd a půdních roztoků za kontrolovaných podmínek byla zkoumána pomocí nádobového experimentu v časovém horizontu 500 hodin ve třech různých typech semiaridních půd (černozem, luvizem, arenozem) a v pěti kontrastních půdách mírného pásma (tři kambizemě, černický horizont černozemě [Ac, mollic horizon] a půdotvorný substrát černozemě [C] – spraš).

Do plastových nádob (o objemu cca 260 cm³) bylo umístěno 200 g půdy, a do hloubky 1 cm byl vložen experimentální sáček s popílkem (parametry vzorku i sáčku jsou stejné jako v níže uvedeném *in situ* experimentu) (Obr. 15).



Obr. 15. Schéma nádobového experimentu.

Celkově byly pro jeden typ půdy vyhotoveny tři replikace a navíc dva kontrolní vzorky, tj. nádoby obsahující pouze půdu bez popílku. Nádoby byly nasyceny DI vodou ze 60–70 % a toto nasycení bylo udržováno po celou dobu experimentu tak, aby množství vody (a tedy poměr L/S) bylo stejné u všech pokusů. Pórová voda byla odebírána pomocí terénních lyzimetrů typu Rhizon (MOM, Rhizosphere Products, Nizozemsko, 5 cm, velikost pórů 0,12–0,18 μm) vždy po 4, 8, 24, 48, 96, 144, 216, 312, 408 a 504 hodinách (Cornu a kol., 2007) (Obr. 16).



Obr. 16. Odběr pórových vod pomocí lyzimetrů typu Rhizon (vlevo) a umístění experimentálního sáčku s popílkem v nádobě před zahájením experimentu (vpravo) (foto: A. Jarošíková).

Po posledním odběru byl obsah nádob ponechán k samovolnému vyschnutí. Poté, co byly vzorky zcela suché, byl odebrán sáček se vzorkem a půda v několika vrstvách (jedna nad a tři pod sáčkem) k následné analýze (Obr. 15).

V případě semiaridních půd byly dvě ze tří replik po vysušení opětovně zavlaženy a probíhaly další odběry pórové vody po 8, 24, 48, 216 a 504 hodinách. Posléze byly všechny tyto zbývající vzorky ponechány k doschnutí, aby mohly být zpracovány týž způsobem.

3.5 *In situ* experiment

In situ zvětrávací experiment byl zahájen v říjnu 2013. Experiment probíhal na čtyřech lokalitách v České republice v kontrastních půdách s různým typem vegetačního pokryvu:

- i) Dystrická kambizem vyvinutá pod bukem, pH 3,5–3,8 (lesní půda, Novohradské hory; GPS: N48°43.065'; E14°45.510'),
- ii) Dystrická kambizem vyvinutá pod smrkem, pH 3,1–3,8 (lesní půda, Novohradské hory; GPS: N48°43.157'; E14°45.440'),
- iii) Kambizem, pH 6,2–6,6 (zemědělská oblast s travnatým porostem, Humpolec; GPS: N49°32.962'; E15°20.885'),
- iv) Neutrální až alkalická modální černozem vyvinutá na spraši, pH 7,2–8,2 (travnatý porost, Suchdol, Praha; GPS: N50°07.669'; E14°22.461').

Byla provedena též jednoletá *in situ* inkubace v semiaridních půdách (Namibie, Afrika).

- i) Kalcická černozem, pH 7,15 (travnatý porost s křovinami, Kombat; GPS: N19°45.805'; E17°43.159')
- ii) Chromická luvizem, pH 6,64 (travnatý porost s křovinami, Kombat; GPS: N19°45.781'; E17°44.661')

Zkoumané materiály, tj. popílek o navážce 1 ± 0.0005 g, struska o navážce 2 ± 0.0005 g a struska ve formě leštěného nábrusu, byly vloženy do sáčků vyrobených z polyamidového plátna s velikostí ok $1 \mu\text{m}$ (Sefar NITEX 03-1/1, Sefar AG, Švýcarsko) pomocí ruční pákové impulsní svářečky (model PES 400; C & C Líně spol. s.r.o., Česká republika) (Obr. 17a).

Vnitřní sáček s materiálem o rozměru 2×4 cm byl vložen do vnějšího sáčku s rozměrem 3×6 cm. Tyto dvojité experimentální sáčky byly na každé lokalitě horizontálně umístěny do půdních profilů v rámci kopané půdní sondy, a to duplicitně v různých hloubkách zvolených podle charakteru vývoje jednotlivých horizontů (černozem a spraš: 5, 20 a 55 cm; kambizem: 5 a 15 cm; dystrická kambizem – smrk: 5 a 20 cm; dystrická kambizem – buk: 5 a 20 cm) (Obr. 17). Do stejných hloubek byly navíc umístěny experimentální polyamidové sáčky (9×13 cm) s celulórou (cca 5 g filtračního papíru) za účelem stanovení proxy mikrobiální aktivity v půdě.



Obr. 17. Dvojité experimentální sáček (a), umístění sáčku se vzorkem do půdy (b), vzorkování půdy Kopeckého válečkem (c), odběr pórové vody z půdy pomocí lyzimetru (d) (foto: V. Ettler a A. Jarošíková).

Poté byly půdní sondy s uloženými vzorky znovu zasypány a ponechány bez dalších zásahů do následného vzorkování, které probíhalo každých 6 měsíců (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42 a 48 měsíců). Výsledky z inkubací po 42 a 48 měsících nejsou součástí této práce. Během vzorkování byly odebrány příslušné experimentální sáčky a půda z jejich okolí (Obr. 17b,c). Odběr jednotlivých vzorků půd byl proveden pomocí Kopeckého válečků o objemu 100 cm³ (Eijkelpamp, Nizozemsko, průměr 50 mm), a to vertikálně po 5 cm. Stejným způsobem byly odebrány referenční vzorky původních čistých půd. V několika případech (dáno aktuální půdní vlhkostí) se z jednotlivých inkubačních hloubek podařilo odebrat též pórovou vodu pomocí terénního lyzimetru typu Rhizon (MOM, Rhizosphere products, Nizozemsko, 10 cm, velikost pórů 0,12–0,18 μm) (Obr. 17d).

Polní experiment v africké černozi a luvizemi probíhal po dobu 12 měsíců a vzorky byly odebrány pouze jednou, v závěru experimentu. Hloubka inkubace jednotlivých materiálů byla 5 a 20 cm. Odběr půdy byl totožný s výše uvedeným postupem, avšak nebylo použito Kopeckého válečků, ale sloupce odebíraného po segmentech 5 cm x 5 cm x 5 cm (mocnost)..

3.5.1 Popílek a struska

Experimentální sáčky odebrané po příslušné expoziční době z půd byly v laboratoři vysušeny na vzduchu při pokojové teplotě. Vnější sáček obsahující zbytky půdní matrix byl sňat a odstraněn, vnitřní sáček s popílkem nebo struskou byl zvážen pro zjištění úbytku materiálu. Materiály byly podrobeny následné analýze mineralogického složení pomocí kombinace rentgenové difrakce, skenovací elektronové mikroskopie či mikrosondy a Ramanovy mikrospektrometrie, a celkovému rozkladu za účelem zjištění změny v chemismu.

Celkové koncentrace As, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb a Zn ve vzorcích popílku (před a po expozici) byly získané metodou celkového rozkladu v roztoku Lefortovy lučavky (poměr kyseliny dusičné a chlorovodíkové 3:1), kdy 0,1 g popílku bylo rozloženo v 10 ml Lefortovy lučavky.

3.5.2 Půdy

Vzorky půd byly vyjmuty z fyzikálních válečků a zváženy před a po vysušení, které probíhalo při 40 °C v laboratorní sušárně a umožnilo určit aktuální půdní vlhkost vzorků. Suché vzorky byly rozděleny na podsítnou a nadsítnou frakci proséváním přes nerezové síto (Retsch, Německo, 2 mm). Frakce pod 2 mm byla namleta na analytickou jemnost pomocí achátového planetárního kulového mlýnu (Fritsch, Německo). Namletá půda pak byla připravena pro celkový kyselinový rozklad, který proběhl podle Weisse a kol. (1983) následovně. Půda o navážce $0,2 \pm 0,0005$ g byla žihána v platinových miskách při 450 °C po dobu 12 h v muflové peci. K vyžíhanému vzorku bylo do každé Pt misky přidáno 0,5 ml koncentrované kyseliny chloristé (HClO₄) a 10 ml kyseliny fluorovodíkové (HF). Na topné sklo-keramické desce byl vzorek odpařován do vývinu bílých dýmů (170 °C). Následně byla přidána koncentrovaná HClO₄ (0,5 ml) a HF (5 ml) a směs se nechala odkouřit do sucha. Vzorky byly doplněny DI vodou a 2 ml 2% kyseliny dusičné (HNO₃). Poté byl vzorek převeden do skleněné odměrné baňky, kde byl doplněn 2% HNO₃ do celkového objemu 100 ml.

U nadsítné frakce (> 2 mm) byla zjištěna hmotnost a objem (v kapalině pomocí odměrného válce), díky čemuž bylo možné následně dopočítat reálnou hmotnost a objem odebrané půdy, do které došlo k migraci kontaminantů uvolněných ze studovaných materiálů.

Půdy (< 2 mm) z jednotlivých polních experimentů byly testovány na snadno vyluhovatelné složky, a to loužením v DI vodě po dobu dvou hodin v poměru pevné fáze a kapaliny 1:10 (upraveno podle Szákové a kol. 2005).

3.5.3 Pórová voda

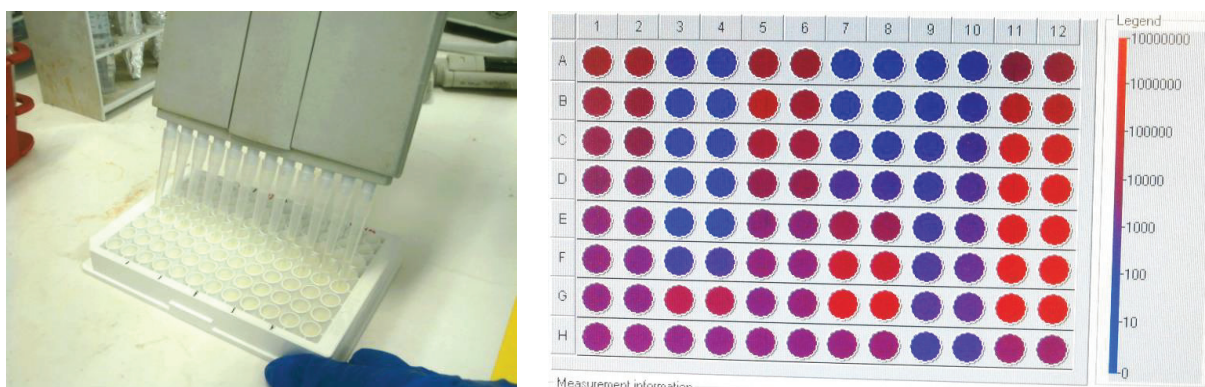
Vzorky pórové vody v půdách byly získány z bezprostředního okolí experimentálních sáčků, a též v odpovídajících hloubkách z čisté půdy pomocí terénních lyzimetrů typu Rhizon. Vzorky již nebyly filtrovány a před dalšími instrumentálními měřeními v nich byly stanoveny pH, Eh a specifická vodivost.

3.5.4 Celulóza

Proxy mikrobiální aktivita v půdách byla zjištěna na základě spotřeby celulózy během experimentu pomocí sáčkové metody (Dunger a Fiedler 1989). Odebrané experimentální sáčky obsahující celulózu byly usušeny. Sáček pokrytý půdní matrix byl odstraněn a zbytek celulózy byl zvážen na analytických vahách a následně spálen v muflové peci (800 °C, 2 hod.). Poté byla výpočtem zjištěna proxy mikrobiální aktivita (v %).

3.5.5 Mikrotoxikologie

Výluhy z vybraných materiálů (strusky T11, T12, T13, T19; popílky T7, T8-2, T9, T16, T19; části půd z *in situ* experimentu po inkubaci 24 měsíců a čisté půdy odpovídajících hloubek) byly podrobeny mikrotoxikologické analýze podle van der Meer a Belkin (2010). Za účelem zjištění toxicologie As byly použity bakterie *E. coli* s proteinem *ArsR*, který sloužil jako aktivátor luminiscence, tj. biologické odezvy mikroorganismů na přítomnost As. Měřeny byly výluhy v destilované vodě (poměr L/S = 10 l/kg, třepáno 24 h při pokojové teplotě), k nimž byly přidány bakterie v růstovém médiu LB. Vzorky byly umístěny do nosiče (Obr. 18) ve dvou replikacích (slopec 1 a 2, 3 a 4, atd.) a několika stupních ředění (v řadě A první vzorek a v každé následující řadě dvojnásobně ředění oproti předchozí). Ke každému vzorku bylo přidáno 50 μl bakterií v médiu a celkový objem měřeného roztoku činil 100 μl. Kvantitativní měření toxicity/luminiscence proběhlo na přístroji Perkin Elmer Wallac 1420 VICTOR² (operátorka: Dr. Rachel Rosen, Hebrejská univerzita, Jeruzalém).



Obr. 18. Nosič se vzorky pro měření bioluminiscence na přístroji VICTOR² (vlevo) a záznam průběhu měření (vpravo) (foto: A. Jarošíková).

3.6 Analytické metody

3.6.1 Mineralogická analýza pevných materiálů

Mineralogická analýza popílku byla provedena pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD; PANalytical X'Pert Pro; podmínky měření: Cu K α , 40 kV a 30 mA, 2 θ rozsah 2–80°, krok 0.02°, doba měření na kroku 150 s, detektor X'Celerator; operátor: Doc. Mgr. Petr Drahot, Ph.D.). Analýza RTG záznamů proběhla pomocí softwarového programu PANalytical X'Pert HighScore Plus (verze 3.0e, PANalytical, Nizozemsko) za použití COD databáze (Gražulis a kol. 2012).

Obrazová analýza byla provedena pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM; TESCAN VEGA 3 XM) s energiově disperzním analyzátozem (EDS; Bruker Quantax 200 X-Flash 5010; operátorka: RNDr. Zuzana Korbelová).

Vybrané vzorky popílku byly podrobeny detailní analýze mineralogického složení pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM; JEOL JEM-2010, Japonsko; operátorka: RNDr. Mariana Klementová, Ph.D.)

Vzorky v podobě leštěných nábrusů byly zkoumány pomocí elektronové mikrosondy (EPMA; JEOL JXA-8530F, JEOL Ltd., Japonsko) se Shottkyho katodou (FEG – field emission gun), EDS analyzátozem (spektrometr JEOL JED-2300F) a pěti vlnově disperzními spektrometry (WDS) pro kvantitativní analýzu. Měření probíhalo při urychlovacím napětí 15 kV a intenzitě proudu svazku 10–20 nA. Zařízení bylo použito zejména pro kvantitativní chemickou analýzu jednotlivých minerálních fází a mapování prvkového složení. Parametry měření jsou uvedeny v Tab. 5, 6 a 7.

Tab. 5. Standardy, detaily měření a detekční limity prvků u mikrosondových analýz oxidů, silikátů a arseničnanů.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	DL (hm. %) - oxidy
As	L α	TAP	Arsenid gallia	GaAs	0,08
Na	K α	TAP	Albit	NaAlSi ₃ O ₈	0,02
Al	K α	TAP	Oxid hlinitý	Al ₂ O ₃	0,02
Se	L α	TAP	Selenid bismutitý	Bi ₂ Se ₃	0,04
Sb	L α	PETJ	Antimonit	Sb ₂ S ₃	0,06
Bi	M α	PETJ	Selenid bismutitý	Bi ₂ Se ₃	0,06
Pb	M α	PETJ	Galenit	PbS	0,05
Ca	K α	PETJ	Kalcit	CaCO ₃	0,02
Sn	L α	PETJ	Kasiterit	SnO ₂	0,04
K	K α	PETJ	Sanidin	KAlSi ₃ O ₈	0,02
S	K α	PETJ	Baryt	BaSO ₄	0,06
Ti	K α	PETJ	Rutil	TiO ₂	0,05
Cd	L α	PETJ	Kadmium	Cd	0,03
Cl	K α	PETJ	Tugtupit	Na ₄ AlBeSi ₄ O ₁₂ Cl	0,01
Fe	K α	LIFL	Magnetit	Fe ₃ O ₄	0,03
Cu	K α	LIFL	Kuprit	Cu ₂ O	0,05
Zn	K α	LIFL	Willemit	Zn ₂ SiO ₄	0,06
F	K α	LDE1	Apatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	0,01
Si	K α	TAP	Křemen	SiO ₂	0,03
Mg	K α	TAP	Oxid hořečnatý	MgO	0,05
P	K α	TAP	Apatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	0,06

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

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	DL (hm. %) - oxidy
As	L α	TAP	Arsenid gallia	GaAs	0,09
Sb	L α	PETJ	Antimonit	Sb ₂ S ₃	0,05
Bi	M α	PETJ	Selenid bismutitý	Bi ₂ Se ₃	0,06
Pb	M α	PETL	Krokoit	PbCrO ₄	0,04

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

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	DL (hm. %) - prvky
As	L α	TAP	Arsenid gallia	GaAs	0,04
Se	L α	TAP	Selenid bismutitý	Bi ₂ Se ₃	0,02
S	K α	PETJ	Markazit	FeS ₂	0,01
Pb	M α	PETJ	Galenit	PbS	0,05
Bi	M α	PETJ	Selenid bismutitý	Bi ₂ Se ₃	0,06
Te	L α	PETJ	Tellurid antimonitý	Sb ₂ Te ₃	0,03
Sb	L α	PETJ	Antimonit	Sb ₂ S ₃	0,04
Sn	L α	PETJ	Kasiterit	SnO ₂	0,02
Cd	L α	PETJ	Kadmium	Cd	0,02
Fe	K α	LIFL	Markazit	FeS ₂	0,01
Ni	K α	LIFL	Pentlandit	(Fe, Ni) ₉ S	0,02
Cu	K α	LIFL	Kuprit	Cu ₂ O	0,02
Zn	K α	LIFL	Sfalerit	ZnS	0,02
Hg	L α	LIFL	Cinabarit	HgS	0,08

Pro potvrzení vybraných mikrosondových dat byla využita Ramanova mikrospektrometrie (Renishaw InVia Reflex; operátor: Mgr. Adam Culka, Ph.D.) vybaveným zeleným plynovým Ar laserem ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Přístroj byl propojen s mikroskopem (Leica Microsystems, Německo) a objektiv s 50násobným zvětšením umožnil zaostřit laserový svazek na bod o velikosti 2–3 μm . Výkon laseru byl nastaven na $\sim 10 \text{ mW}$ a vzorek byl vizuálně kontrolován kvůli případným projevům termální degradace. Podmínky měření byly: doba osvitů vzorku 20 s při 10–20 opakováních pro dosažení nejlepšího poměru signálu k šumu. Spektra byla získána v rozsahu 100–1200 cm^{-1} s rozlišením detektoru 2 cm^{-1} . Získaná spektra byla analyzována a upravena v programu GRAMS/AI 9.1.

3.6.2 Analýza výluhů a půdních pórových vod

Prvkové složení ve výluzích z nádobových i polních experimentů a v pórových vodách bylo stanoveno pomocí ICP–MS (ThermoScientific XSeriesII, USA; operátor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.) s výjimkou analýzy výluhů z popílků, které vykazovaly vysokou mineralizaci a byly měřeny pomocí ICP-OES (iCAP 6500 ThermoScientific, Winsford, Spojené království; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, PhD.).

Obsah aniontů byl stanoven pomocí HPLC (ICS 2000, Dionex, USA; operátorka: Lenka Jílková).

Na vybraných vzorcích pórových vod a výluhů proběhlo měření As specií pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC-ICP-MS; Agilent 7700x a Agilent 1200 Series LC pump; operátor: RNDr. Tomáš Matoušek, Ph.D., Ústav analytické chemie AV ČR). Vzorky pro toto měření byly z důvodu stabilizace As forem naředěny na koncentraci $< 80 \mu\text{g/l}$ pomocí EDTA (0,1 M; 0,1 ml do 10 ml) (Bednar a kol. 2002). U vybraných vzorků půdní pórové vody byly provedeny analýzy celkového rozpuštěného uhlíku (DOC) pomocí kyvetového testu LCK 385 TOC s využitím spektrometru Hach-Lange DR 3900 (Hach-Lange, Německo).

3.6.3 Analýza půd

Stanovení prvkového složení půd proběhlo po kyselinovém rozkladu pomocí kvadrupólového ICP–MS (ThermoScientific XSeriesII, USA; operátor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.).

Anorganická analýza prvků v půdách z nádobového experimentu byla provedena pomocí terénního analyzátoru ED XRF (Niton XL3t 950 GOLDD+; Thermo Scientific) vybaveného 50 kV RTG výbojkou v měřicím módu TestAll Geo.

3.7 Kvalita stanovení

Přesnost měření ICP-MS byla zajištěna použitím standardních referenčních materiálů (SRM) NIST 1643d (Trace Elements in Water) a NIST 2711a (Montana Soil II). Přesnost měření XRF byla zajištěna použitím standardních referenčních materiálů NIST 2709a (San Joaquin Soil), NIST 2710a (Montana Soil I) a NIST 2711a (Montana Soil II). Pro rozklad a analýzu odpadních materiálů byly použity certifikované referenční materiály SU-1b (Nickel-Copper-Cobalt Ore) a CCU-1e (Copper Concentrate).

Tab. 8. Porovnání měřených a certifikovaných hodnot koncentrací vybraných prvků u certifikovaných referenčních materiálů (průměr ± SD).

SRM NIST 1643d - Trace elements in water (µg/l)			SRM NIST 2711a - Montana Soil II (mg/kg)			
Prvek	Změřeno (ICP-MS; n = 14)	Certifikovaný obsah	Prvek	Změřeno (ICP-MS; n = 10)	Změřeno (XRF; n = 4)	Certifikovaný obsah
As	54,5 ± 1,93	56,02 ± 0,73	As	97,5 ± 11,5	120 ± 12,7	107 ± 5
Bi	12,5 ± 0,39	13	Cu	126 ± 6	111 ± 7,94	140 ± 2
Cd	6,35 ± 0,19	6,47 ± 0,37	Fe	26200 ± 3770	26700 ± 1180	28200 ± 400
Cu	19,9 ± 0,7	20,5 ± 3,8	Pb	1470 ± 272	1370 ± 165	1400 ± 10
Pb	17,4 ± 0,52	18,2 ± 0,64	Sb	21,8 ± 1,2	n.a.	23,8 ± 1,4
Sb	56,2 ± 5,1	54,1 ± 1,1	Zn	366 ± 7	347 ± 20,7	414 ± 11
Zn	70,1 ± 2,23	72,5 ± 0,65				

SRM NIST 2709a - San Joaquin Soil (mg/kg)			SRM NIST 2710a - Montana Soil I (n = 4)		
Prvek	Změřeno (XRF; n = 4)	Certifikovaný obsah	Prvek	Změřeno (XRF; n = 4)	Certifikovaný obsah
As	10,7 ± 0,62	10,5 ± 0,3	As	1610 ± 16	1540 ± 10
Cu	26,5 ± 3,11	33,9 ± 0,5	Cu	3060 ± 17,3	3420 ± 50
Fe	32300 ± 272	33600 ± 700	Fe	41800 ± 69	43200 ± 800
Pb	13,5 ± 0,73	17,3 ± 0,1	Pb	4960 ± 17,8	5520 ± 0,1
Zn	83,9 ± 2,05	103 ± 4	Zn	4000 ± 26,6	4180 ± 20

CRM SU-1b - Nickel-Copper-Cobalt Ore (CCRMP) (mg/kg; n = 3)			CRM CCU-1e - Copper Concentrate (CCRMP) (mg/kg; n = 3)		
Prvek	Změřeno	Certifikovaný obsah	Prvek	Změřeno	Certifikovaný obsah
As	< 25	2,49 ± 0,58	As	944 ± 35	1010 ± 30
Ca	21800 ± 403	22100 ± 1100	Bi	3 ± 1	3*
Cd	3,80 ± 0,2	3*	Ca	327 ± 183	1290 ± 40
Cu	11600 ± 133	11850 ± 370	Cd	74 ± 3	74,2 ± 1,9
Fe	263000 ± 175	255400 ± 6800	Cu	207000 ± 7720	228800 ± 2400
Sb	< 15	0,2*	Fe	283000 ± 113	307000 ± 3000
Zn	232 ± 8	235 ± 30	Pb	7130 ± 354	7030 ± 90
			Sb	60 ± 33	104 ± 3
			Sn	7 ± 0,5	15*
			Zn	29900 ± 1250	30200 ± 300

3.8 Speciační modelování

K modelování byl použit program PHREEQC-3, verze 3.3, a Notepad++ 6.6.9 (Parkhurst a Appelo 2013). Pro výpočty byla použita databáze Minteq.v4.dat a u pórových vod s obsahem anorganického uhlíku databáze T_H.dat.

Databáze byly doplněny o termodynamická data arseničnanů a antimoničnanů (Cornelis a kol. 2008, Magalhães a kol. 1988, Rodríguez a kol. 2008) a oxidů antimonu (Leverett a kol. 2012, Majzlan a kol. 2016, Roper a kol. 2015).

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Charakteristika a environmentální stabilita strusek

4.1.1 Chemické a mineralogické složení

Tato část disertační práce vychází z publikace Jarošíková a kol. (2017, **PŘÍLOHA I**), která byla zaměřena na porovnání strusek z různých částí technologie na pyrometalurgické zpracování Cu rud: konvertorové strusky (T11), strusky z nístějové pece (T12), strusky z pece typu Ausmelt (T13), struskového prachu po flotaci (T19). Materiály vykazovaly rozdílné fyzikální, chemické a mineralogické charakteristiky. Vzhledem k tomu, že se jednalo o granulované strusky (tedy vzniklé rychlým chlazením taveniny vodou), pohybovala se zrnitost strusek z více než 80 % v rozmezí 0,5–5 mm. V případě strusky (T19), která vznikla procesem mletí směsi strusek T11, T12 a T13 a jejich následnou flotací, převažovala frakce <0,5 mm.

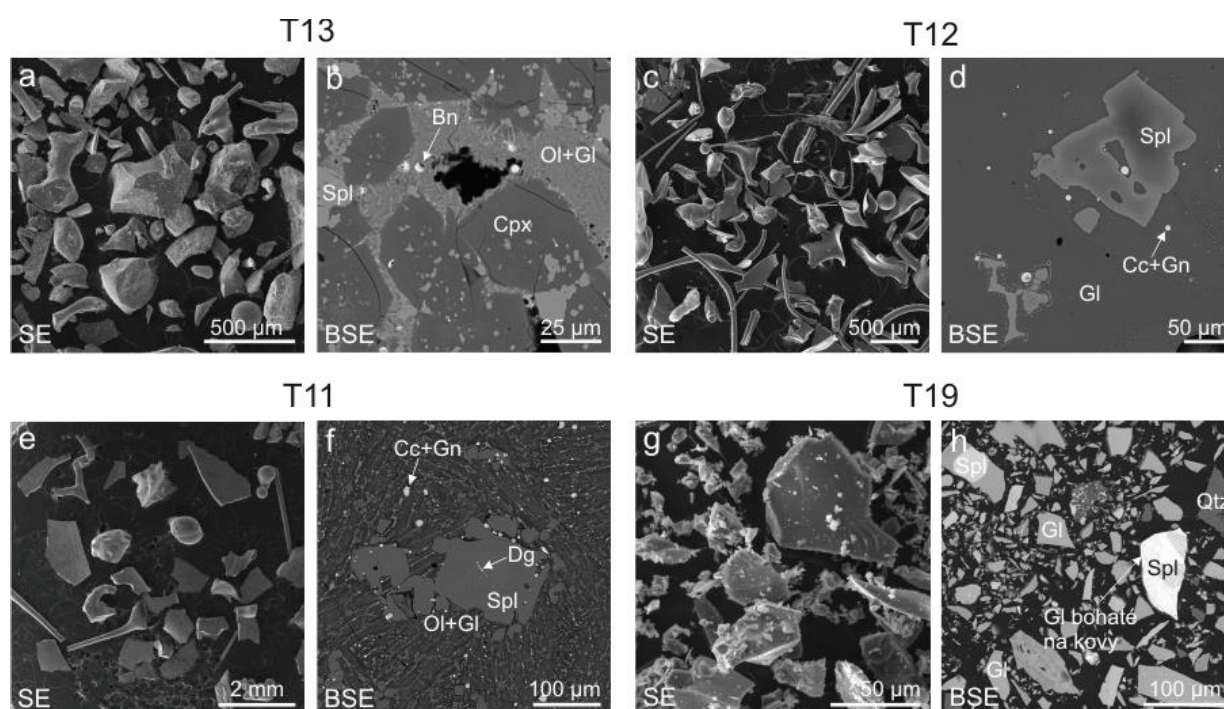
Studované strusky představovaly silikátové materiály s vysokým obsahem Si (16,3–19,5 hm.%), Fe (28,9–35,0 hm.%) a Ca (40,4–60,4 hm.%). Koncentrace hlavních kontaminantů ve studovaných struskách odpovídala předchozí studii zabývající se těmito materiály (Ettler a kol. 2009a). Hodnoty As (0,53–0,95 hm.%) a Sb (0,07–0,37 hm.%) reflektovaly původní vysoký obsah těchto prvků ve zpracovávaném koncentrátu. Dalšími významnými kontaminanty byly Zn (1,57–2,45 hm.%), Cu (0,51–2,4 hm.%) a Pb (0,92–1,02 hm.%). Flotace se ukázala jako poměrně efektivní proces v případě získávání Cu, As a Sb z primárních strusek. V případě As byly koncentrace ve vzorku T19 ~1,8× nižší, v případě Sb ~5× nižší oproti hodnotám ve struskách z primární tavy a rafinace (T11, T12 a T13) (**PŘÍLOHA I**).

Mineralogické složení všech vzorků tvořilo díky rychlému chlazení taveniny (quenchingu) z velké části sklo, jež obsahovalo významné koncentrace As (až 1,49 hm.%), Cu (až 5,49 hm.%), Pb (až 17,4 hm.%), Sb (až 3,44 hm.%) a Zn (až 3,76 hm.%), podobně jako v předchozích studiích zabývajících se struskami z lokality Tsumeb (Ettler a kol. 2009a,b). Hlavním zdrojem Cu a ostatních (polo)kovů byly sulfidy, a to zejména bornit (Cu_5FeS_4), digenit (Cu_9S_5), chalkozín (Cu_2S) a galenit (PbS) (Obr. 19). Nejméně těchto fází obsahovaly strusky po flotaci (T19) jako důsledek efektivní separace sulfidické frakce. Všechny typy strusek obsahovaly fáze spinelového typu, které byly významnými koncentratory Zn (až 5,36 hm.%). Strusky T11, T13 a T19 navíc obsahovaly také olivín (s koncentrací až 3,12 hm.% Zn) a klinopyroxen (až 1,45 hm.% Zn). Přítomnost dolomitu a rutilu v T19 je zřejmě důsledek větrného navátí těchto složek z nedalekého odkaliště. Stopové množství křemene bylo nalezeno ve struskách T13 a T19, pravděpodobně jako pozůstatek SiO_2 použitého ve vsázce do pece při procesu redukčního tavení.

Tab. 9. Množství vyloužených kontaminantů z jednotlivých strusek (průměr ± SD) během testu EN 12457-2 a hodnoty EU limitů pro jednotlivé kategorie odpadů (Rozhodnutí Rady 99/31/EC).

	pH _{nat} (24 h; mg/kg)				EU limity pro odpady (mg/kg)		
	T11	T12	T13	T19	Inertní	Ostatní	Nebezpečné
As	11,9 ± 0,54	5,67 ± 0,33	42 ± 1,08	5,26 ± 0,01	0,5	2	25
Cd	0,0003 ± 0,0001	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,005 ± 0,0002	0,04	1	5
Cu	0,06 ± 0,01	5,67 ± 0,33	<0,0001	0,76 ± 0,07	2	50	100
Pb	0,08 ± 0,01	0,19 ± 0,05	<0,001	0,28 ± 0,04	0,5	10	50
Sb	1,23 ± 0,05	0,20 ± 0,0005	2,12 ± 0,02	0,56 ± 0,007	0,06	0,7	5
Zn	0,02 ± 0,002	0,14 ± 0,03	<0,0001	0,21 ± 0,01	4	50	200

tučně jsou uvedeny koncentrace přesahující limit pro ostatní odpad



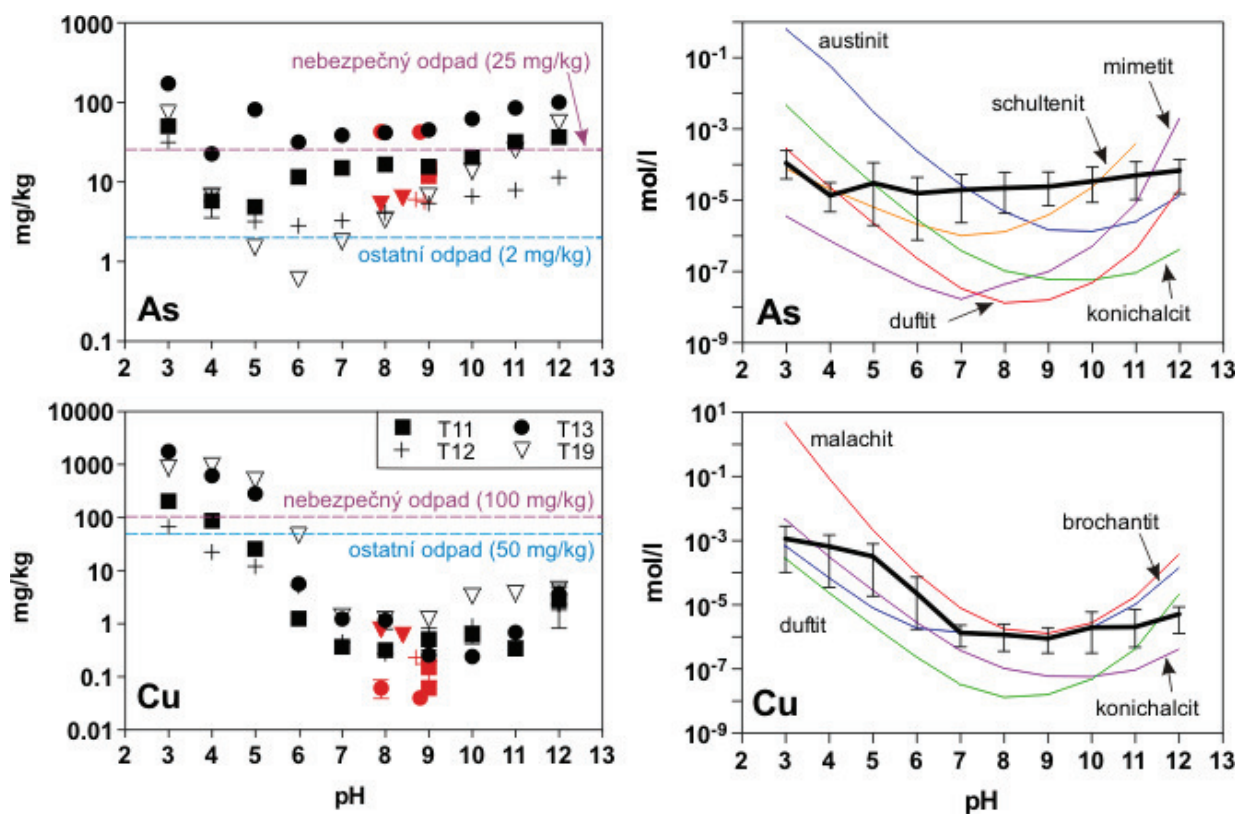
Obr. 19. Snímky strusky z pece typu Ausmelt – T13 (a, b), strusky z nístějové pece – T12 (c, d), strusky z konvertoru – T11 (e, f) a strusky po flotaci – T19 (g, h) pořízené pomocí SEM v sekundárních (SE) a zpětně odražených (BSE) elektronech. Zkratky fází: bornit (Bn), chalkozín (Cc), klinopyroxen (Cpx), digenit (Dg), sklo (Gl), galenit (Gn), olivín (Ol) a spinel (Spl).

4.1.2 Výluhové charakteristiky strusek

Prvním krokem ke zjištění vyluhovatelnosti kontaminantů byly jednoduché výluhové testy (EN 12457-2). Vyluhovatelnost kovů (Cd, Cu, Pb, Zn) v přirozeném pH (7,9–9,0) nedosahovala legislativou stanovených limitů pro ostatní odpady (Tab. 9). Naopak ve všech struskách překročilo množství vyluhovaného As limit EU pro ostatní odpad, a u strusky T13 i 1,7× limit pro nebezpečný odpad (tj. 25 mg/kg). Hodnoty vyluhovatelnosti Sb překročily limit pro ostatní odpad u vzorků T11 a T13.

Uvolňování kontaminantů bylo závislé na pH, což se shoduje s výsledky podobně zaměřených studií (Cappuyns a Swennen. 2008, Vítková a kol. 2011b). Hodnoty uvolněných kontaminantů se pohybovaly v rozmezí: <0,01–8,06 mg/kg Cd, <0,04–1780 mg/kg Cu, <0,01–752 mg/kg Pb a <0,07–907 mg/kg Zn. Křivky loužení Cu a As jako reprezentativních kontaminantů jsou zobrazeny na Obr. 20. Nejméně vylouženého As bylo uvolněno mezi pH 5 a 6 ze strusky T19 (0,6 mg/kg), nejvíce As bylo naopak vylouženo ze strusky T13 (173 mg/kg). Nejvíce Sb bylo zjištěno ve vylučích ze vzorku T13 při pH 3 (13 mg/kg) (**PŘÍLOHA I**).

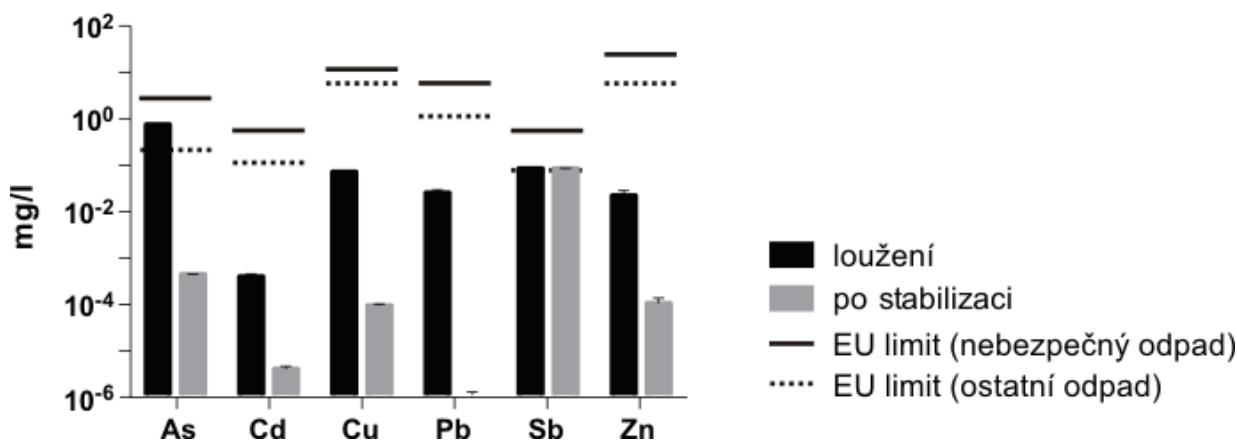
Loužení Cu a Pb, závislé na pH, bylo dle PHREEQC-3 výpočtů určováno především srážením novotvořených arseničnanů, např. dufitu $[PbCuAsO_4(OH)]$ a konichalcitu $[CaCuAsO_4(OH)]$, v případě Cu také společně s karbonáty obsahujícími Cu, např. malachitem $[Cu_2CO_3(OH)_2]$. Tyto fáze byly pomocí SEM/EDS nalezeny na povrchu zvětralých strusek (**PŘÍLOHA I**), a též ve vysoce kontaminovaných půdách v okolí hutí (Ettler a kol. 2016a, Gutiérrez-Ruiz a kol. 2012). Díky jejich relativní stabilitě v širokém rozmezí pH mohou efektivně určovat mobilitu Cu, Pb a As v těchto systémech. Při interakci s vodou však může docházet spíše k sorpci těchto prvků na oxidy Fe, které byly také identifikovány na povrchu studovaných strusek pomocí SEM/EDS.



Obr. 20. Vyluhovatelnost As a Cu u jednotlivých typů strusek v závislosti na pH (červeně znázorněna hodnota při přirozeném pH) v porovnání s EU limity pro skládkování ostatního a nebezpečného odpadu (vlevo); porovnání vyluhovatelnosti As a Cu s pH-závislými rozpustnostmi vybraných minerálů, které mohou určovat mobilitu daného kontaminantu (vpravo).

4.1.3 Environmentální implikace

Strusky z primárního tavení a rafinace v hutí Tsumeb (T11, T12 a T13) jsou vzhledem k vysokému obsahu Cu recyklovány v metalurgickém procesu. Jsou drceny a následně flotovány; během těchto procesů vzniká struska označená v této práci jako T19. Jak však ukázaly loužící testy, vyluhovatelnost některých prvků z této odpadní jemnozrné strusky může být vysoká. Z tohoto důvodu byla modelována potenciální efektivita stabilizace tohoto materiálu pomocí dolomitu a lokálních lateritových půd bohatých na Fe, která je hutním závodem aplikována na úložišti v blízkosti provozu. V programu PHREEQC-3 byly výluhy získané při přirozeném pH ekvilibrovány, podobně jako v práci Vítkové a kol. (2013), s dolomitem (který pochází z hlušiny důlního odpadu a je využíván jako pufrací činidlo) a s hlavními fázemi lateritické půdy (89 % SiO₂, 10 % kaolinitu, 1 % hematitu jako adsorbentu se specifickým povrchem 60 m²/g) (Ettler a kol. 2011). Bylo zjištěno, že s výjimkou Sb výrazně poklesla koncentrace kontaminantů zejména díky sorpci na hematit (Obr. 21, **PŘÍLOHA I**).



Obr. 21. Modelový výpočet poklesu koncentrace kontaminantů ve výluhu po simulované stabilizaci struskového flotačního prachu T19 pomocí směsi dolomitu a lokální lateritické půdy s hematitem.

4.2 Charakteristika a environmentální stabilita popílku

4.2.1 Chemické a mineralogické složení

Výsledky této části disertační práce vycházejí z rukopisu předloženého k publikaci (Jarošíková a kol., **PŘÍLOHA II**) zaměřeného na popílek z čištění spalin vzorkovaný na úrovni rukávových filtrů v hutí Tsumeb (vzorek T16). Dle granulometrického měření v popílku převažovaly částice o velikosti >10 μm (39,6 %) a 5–10 μm (31,9 %). Z hlediska prvkového složení je hlavním kontaminantem As (53,3 hm.%) a obsah dalších významných kontaminantů byl následující: Pb 3,41 hm.%, Sb 1,26 hm.%, Zn 1,41 hm.%, Cu 1,07 hm.%, Bi 0,80 hm.% a Sn 0,44 hm.%. Ve srovnání s jinými studiemi byly hodnoty koncentrací Cd, Cu, Pb a Zn nižší, naopak As a Sb vykazovaly vyšší obsahy oproti průměru z literatury (např. Dutré a Vandecasteele 1998, Vandecasteele a kol. 2002, Montenegro a kol. 2008, Montenegro a kol. 2013). Byla zjištěna také přítomnost organického uhlíku pocházejícího z paliva používaného v peci.

Z mineralogického hlediska v popílku převládá As_2O_3 v podobě arsenolitu (krychlová modifikace As_2O_3 , oktaedrické krystaly) a v menším množství ve formě claudetit (monoklinická modifikace As_2O_3). Dále byl v popílku zastoupen sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), v menší míře pak galenit (PbS) a křemen (SiO_2), a bylo zjištěno též stopové množství covellinu (CuS) (**PŘÍLOHA II**).

V některých případech krystaly sádrovce obsahovaly menší množství As. Ve stopovém množství byly přítomné částice strusek a oxidy Fe, např. magnetit (Fe_3O_4) a maghemit (Fe_2O_3) (Obr. 22). Pomocí SEM/EPMA a Ramanovy spektrometrie byly identifikovány malé krystaly (maximálně desítky μm) následujících arseničnanů: dehydratovaný skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$), svabit, tedy As apatit o složení $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$, arseničnany s obsahem Bi a Bi-Pb jako tetraaroseveltit $[(\text{Bi},\text{Pb})\text{AsO}_4]$, arseničnany blízké olivenitu [Fe-bohatý adamit ($\text{Fe},\text{Cu},\text{Zn})_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$] či skupině tsumcoritu $[(\text{Ca},\text{Pb})(\text{Fe},\text{Cu},\text{Zn})_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2]$, a dále směsné arseničnany obsahující Pb-Fe (**PŘÍLOHA II**).

4.2.2 Výluhové charakteristiky popílku

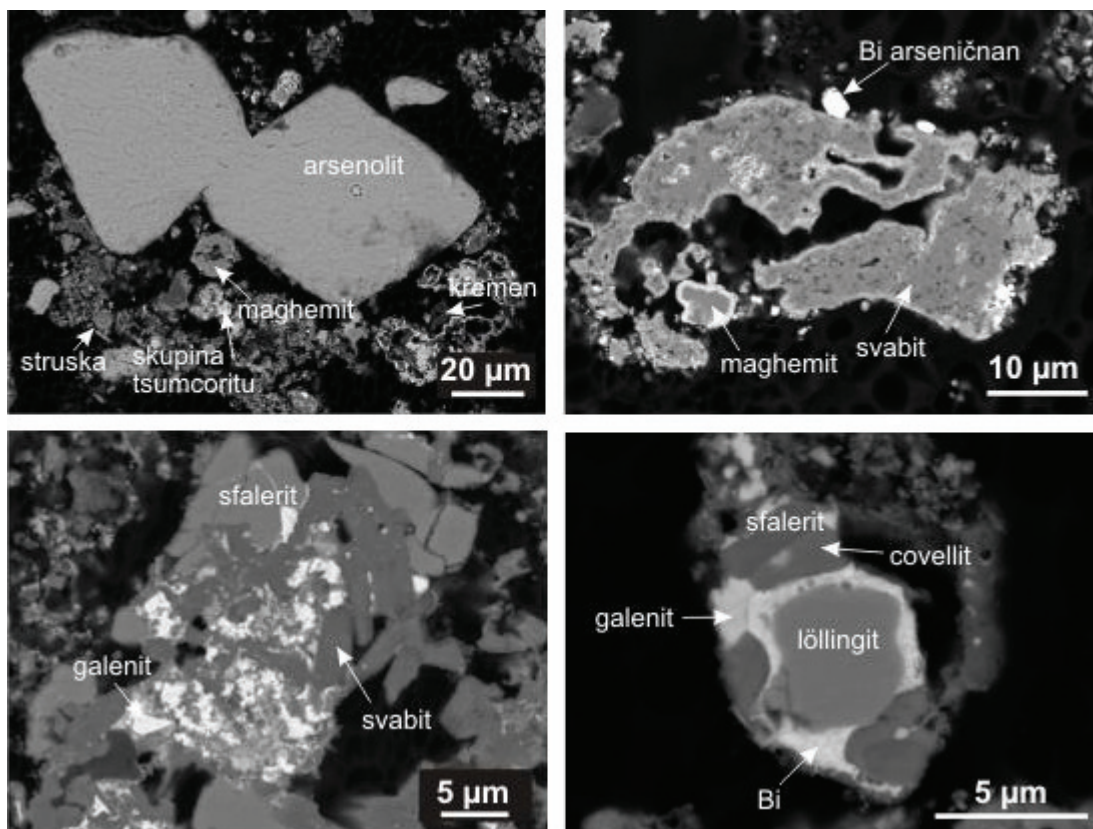
Podle výluhového testu dle EN 12457-2 překročil popílek EU limity pro skládkování nebezpečných odpadů v případě As (2104 \times), Cd (2,4 \times), Sb (22,6 \times) a Zn (4,7 \times). Měď překročila limit pro ostatní odpad 15,2 \times , naopak Pb bylo pod detekčním limitem měření (0,3 mg/kg) (Tab. 10). Přibližně 10 % z celkového množství As se uvolnilo v průběhu 24hodinového loužicího testu v přirozeném pH (~5,2). Antimon ve struktuře arsenolitu zastupoval As, a proto u něj docházelo k podobnému procesu loužení, i když zdaleka nebylo dosaženo takové míry vyluhovatelnosti (0,9 % z celkového množství Sb) (**PŘÍLOHA II**).

V rámci pH-statického experimentu bylo zjištěno, že 9–38 % hmoty popílku bylo rozpuštěno. Uvolňování kontaminantů bylo závislé na pH v případě As, Cd, Cu, Pb, Sb a Zn, zatímco Bi tuto závislost nevykazoval. Arsen se uvolňoval zejména v kyselých podmínkách, ale nejvyšších hodnot dosahoval ve výluzích v alkalickém prostředí (314 g/kg při pH 11) a minima při pH 8 (44,3 g/kg).

Tab. 10. Vyluhovatelnost kontaminantů z popílku (průměr \pm SD) získaná prostřednictvím testu EN 12457-2 a hodnoty EU limitů pro skládkování jednotlivých kategorií odpadů (Rozhodnutí Rady 99/31/EC).

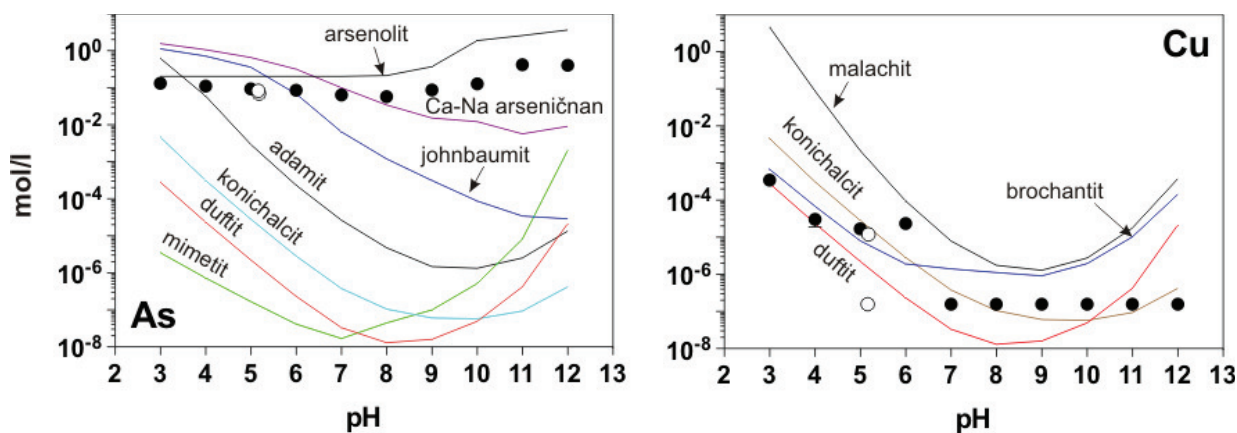
Prvek	pH _{nat} (24 h)	EU limity (mg/kg)		
	Popílek T16 (mg/kg)	Inertní	Ostatní	Nebezpečné odpady
As	52600 \pm 2440	0,5	2	25
Bi	7,30 \pm 0,15	–	–	–
Cd	11,9 \pm 0,13	0,04	1	5
Cu	7,59 \pm 0,84	2	50	100
Pb	<0,3	0,5	10	50
Sb	113 \pm 1,05	0,06	0,7	5
Zn	941 \pm 2,85	4	50	200

Data překračující limit pro nebezpečný odpad jsou vyjádřena tučně
– není k dispozici



Obr. 22. Snímky popílku ve zpětně odražených elektronech (BSE) z elektronové mikroskopie (FEG-EPMA).

V rozsahu pH 3–10 arsenolit vykazoval relativní stabilitu navzdory množství uvolněného As (99,2 g/kg při pH 3) a jeho vyluhovatelnost nebyla tak výrazně závislá na pH, jako tomu bylo u kovů (např. Cu) (Obr. 23). Arsenolit byl však téměř zcela rozpuštěn při pH 11–12, naopak kovové sulfidy (sfalerit, galenit), kovy (Bi) a některé primární arseničnany jsou stabilní i v těchto extrémních podmínkách (**PŘÍLOHA II**).



Obr. 23. Loužení As a Cu v rozsahu pH 3–12 a minerální fáze kontrolující jejich rozpustnost.

Podle výpočtů pomocí PHREEQC-3 byl As ve vyluzích přítomný v oxidované formě (As^{V}) a jeho rozpustnost byla určována stabilitou As_2O_3 , zejména v kyselých podmínkách, kde bude docházet k rozpouštění arsenolitu i primárních arseničnanů. Zároveň však může být vyluhovatelnost As určována srážením novotvořených arseničnanů (např. mimetit).

Závislost loužení Sb na pH bylo podobné jako u As. Minerál tripuhyit (FeSbO_4) byl predikován pomocí PHREEQC-3 jako fáze, která může efektivně limitovat vyluhovatelnost tohoto prvku (Multani a kol. 2016). Je však možné, že v případě Sb určuje jeho mobilitu srážení komplexních fází o složení Bi-Sb-As-Pb-O.

V porovnání s As a Sb probíhalo loužení Bi a Pb v menší míře v souvislosti s relativně vysokou stabilitou fází obsahujících tyto prvky, např. intermetalických sloučenin, resp. galenitu. Uvolňování Pb v rozsahu pH 3–10 bylo limitováno srážením novotvořených minerálů, jako byl mimetit či jiné arseničnany bohaté na Pb. K výraznějšímu loužení Cd došlo za kyselých podmínek (až 21,3 %), při pH 6–12 bylo uvolňování Cd do roztoku slabé. Výpočty pomocí PHREEQC-3 však nepotvrdily vznik nových fází, které by mohly tuto relativně nízkou vyluhovatelnost Pb při pH > 6 vysvětlit. Pravděpodobné vysvětlení by mohlo spočívat v přítomnosti Ca, nebo jiných arseničnanů, které byly nalezeny metodou SEM/EDS (kde Cd může zastupovat Fe nebo Zn ve struktuře těchto fází, **PŘÍLOHA II**).

Zinek byl loužen nejvíce při pH 3 (až 35,6 % z celkového obsahu); minimum vyluhovatelnosti bylo zjištěno při pH 8 (0,04 % vylouženo). Výpočty pomocí PHREEQC-3 vyhodnotily přítomnost arseničnanů (např. adamitu) jako klíčovou pro rozpustnost Zn. Jak ukázalo měření pomocí SEM/EDS, Zn byl také přítomný v novotvořených Ca-Pb arseničnanech (**PŘÍLOHA II**).

4.2.3 Environmentální implikace

Nízký obsah zájmových prvků (Cu a Zn) a naopak vysoké hodnoty rizikových prvků a zároveň metalurgických nečistot (As, Bi, Pb, Sb) představují překážky pro případnou recyklaci tohoto typu odpadového materiálu v metalurgickém procesu. V současné době je popílek zpracováván za účelem výroby As_2O_3 , avšak tato výroba je závislá na poptávce. Přestane-li být výroba As_2O_3 ekonomicky rentabilní, bude s velkou pravděpodobností nutné většinu popílku skládkovat.

Během uskladnění popílku by se mělo zamezit odnosu jeho částic větrnou erozí do okolních půd. V půdách kontaminovaných popílkem může dojít k jeho rozpouštění a uvolnění obsažených kovů a polokovů, a to zejména ve svrchních vrstvách půdy (Mihaljevič a kol. 2010, Udatný a kol. 2014). Minimalizace dopadu uskladněného popílku na životní prostředí si tedy vzhledem k jemnozrnnému charakteru tohoto materiálu pravděpodobně vyžádá jeho úpravu před skládkováním, např. za použití vhodné solidifikační metody. Podle dosavadních studií se jako nejefektivnější v tomto směru zdá proces vitrifikace (Nazari a kol. 2016).

4.3 Krátkodobá stabilita popílku z čištění spalin v půdách

Krátkodobá stabilita popílku v kontrastních půdách byla studována pomocí nádobového experimentu probíhajícího po dobu 504 hodin. V případě afrických půd probíhal experiment celkem 1008 hodin, kdy po prvních 504 hodinách byly nádoby vysušeny a po tříměsíčním

přerušení (simulujícím období sucha) pokus pokračoval opětovným zavlažením. Základní parametry půd použitých pro nádobový experiment jsou uvedeny v Tab. 11.

Tab. 11. Základní charakteristika a fyzikálně-chemické parametry studovaných půd.

Vzorek	Půdní typ	pH _{H2O}	pH _{KCl}	jíl (%)	prach (%)	písek (%)	CEC (cmol+/kg)	BS (%)	C _{tot} (%)	C _{tic} (%)
SN	D. kambizem (smrk)	3,74	3,84	14,2	10,6	77,8	7,20	16,2	1,23	0
BN	D. kambizem (buk)	3,75	3,56	12,4	9,6	78,0	6,30	21,7	1,07	0
H	Kambizem	6,30	6,49	12,1	30,1	57,8	15,3	49,5	2,49	0
CS	Černozem Ac	7,91	7,02	20,3	44,0	35,7	24,7	100	3,04	0,8
SS	Černozem C	8,34	7,17	21,4	45,8	32,8	18,1	100	2,73	2,3
LAT	Arenozem	7,02	5,95	29,5	18,1	52,4	22,3	85,6	0,16	0
L	Luvizem	5,95	5,75	15,5	42,7	41,8	-	-	1,43	0
CKOM	Černozem	8,05	6,90	32,1	10,7	57,2	35,9	95,2	3,66	1,71

Vzorek	Koncentrace prvků (průměr ± SD) v mg/kg						
	Fe _{tot}	Fe _{askorb}	As	Sb	Cu	Zn	Pb
SN	29900 ± 163	4990 ± 162	17,0 ± 0,1	0,31 ± 0,02	12,8 ± 2,5	76,1 ± 2,4	33,2 ± 0,2
BN	29600 ± 343	3340 ± 18,3	18,5 ± 0,3	0,23 ± 0,003	9,88 ± 0,1	83,5 ± 0,02	31,3 ± 0,1
H	29400 ± 293	1940 ± 11,8	16,3 ± 0,3	0,70 ± 0,02	32,5 ± 0,2	111 ± 0,03	34,7 ± 0,3
CS	25600 ± 115	272 ± 3,4	21,1 ± 0,5	2,64 ± 0,01	32,5 ± 0,1	107 ± 0,1	38,4 ± 1,1
SS	23900 ± 198	151 ± 2,4	16,0 ± 0,7	0,78 ± 0,01	15,8 ± 0,1	51,7 ± 0,8	16,7 ± 0,1
LAT	6380 ± 295	43,2 ± 5,0	1,86 ± 0,2	0,26 ± 0,01	5,57 ± 0,5	12,3 ± 1,3	26,3 ± 0,9
L	62300 ± 125	300 ± 10,9	12,2 ± 0,4	1,05 ± 0,02	41,0 ± 0,2	53,3 ± 0,8	24,8 ± 0,6
CKOM	20300 ± 338	153 ± 5,7	12,6 ± 1,3	0,40 ± 0,005	32,7 ± 0,4	66,8 ± 0,4	33,3 ± 0,07

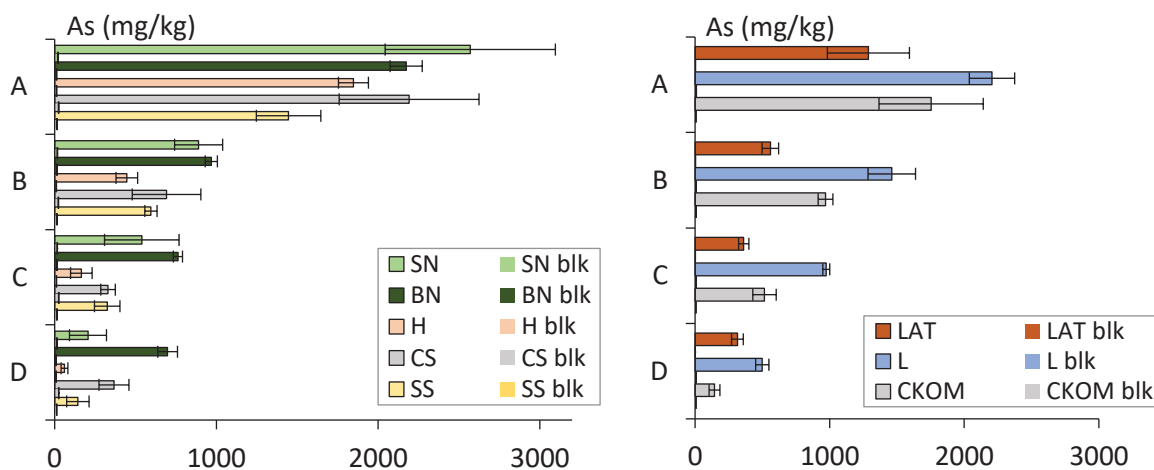
Průměrný úbytek hmotnosti popílku (T16) po ukončení nádobového experimentu se pohyboval v rozmezí 18–44 % (Tab. 12). Největší hmotnostní úbytek byl pozorován v půdách s nízkým pH v případě českých i afrických půd, což je dáno mírně zvýšenou uvolnitelností As z popílku při nižším pH (viz analogie s výsledky pH-statického loužicího testu, Obr. 23).

Tab. 12. Hmotnostní úbytek popílku T16 (v %) v jednotlivých typech půd v rámci nádobového experimentu (inkubace 504 a 1008 hodin).

	Vzorek	Půdní typ	504 h	1008 h
Afrika	LAT	Arenozem	24	34 ± 0,9
	L	Luvizem	43	44 ± 0,4
	CKOM	Černozem	26	23 ± 2,6
ČR	SN	Dystrická kambizem (smrk)	25 ± 5,8	-
	BN	Dystrická kambizem (buk)	37 ± 0,8	-
	H	Kambizem	18 ± 2,2	-
	CS	Černozem Ac	24 ± 1,2	-
	SS	Černozem C	21 ± 3,1	-

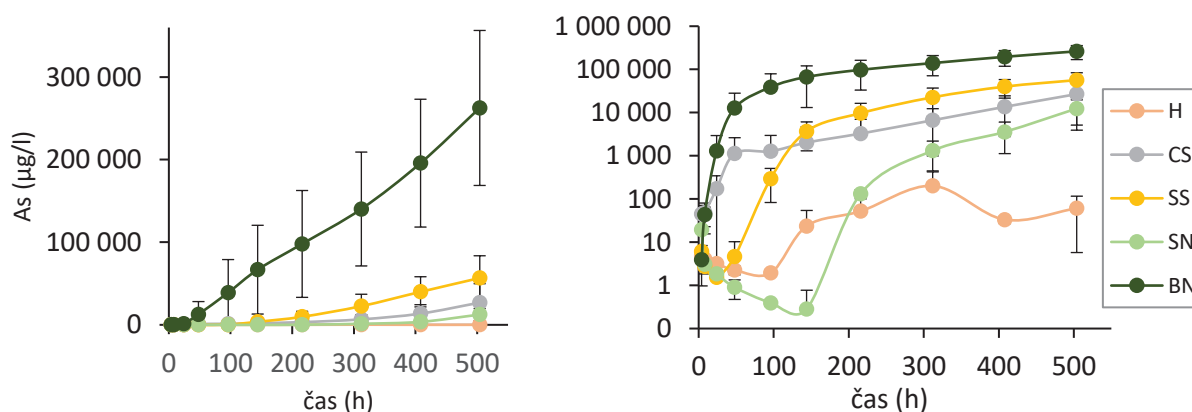
Koncentrace Pb, Cu a Zn v půdách korespondovaly s požadovými hodnotami v jednotlivých vrstvách půd (A–D), nebo je jen mírně převýšily, což značí minimální míru uvolnění těchto složek do půdy během nádobového experimentu (Sb v českých půdách nebylo možné vyhodnotit z důvodu koncentrací pod detekčním limitem XRF, DL = 20 mg/kg). V případě afrických půd

se zejména v horních dvou vrstvách (A, B) v porovnání s pozadovými hodnotami ve větší míře rozpouštěl Sb (až $20,6 \pm 7,11$ mg/kg). Nejvyšší rozpustnost byla pozorována u As, jehož koncentrace v půdách se pohybovaly v rozsahu 60,5–2570 mg/kg v českých a 144–2210 mg/kg v afrických půdách (Obr. 24), a významně tak převýšily pozadové hodnoty (Tab. 11). Ve všech případech byly hodnoty As nejvyšší ve svrchní vrstvě půdy (A) odebrané nad popílkem a s hloubkou klesaly. Tento fakt svědčí o vzlínání půdní pórové vody s obsahem As v průběhu experimentu a částečném rozmyvu kontaminace v nádobě směrem dolů.

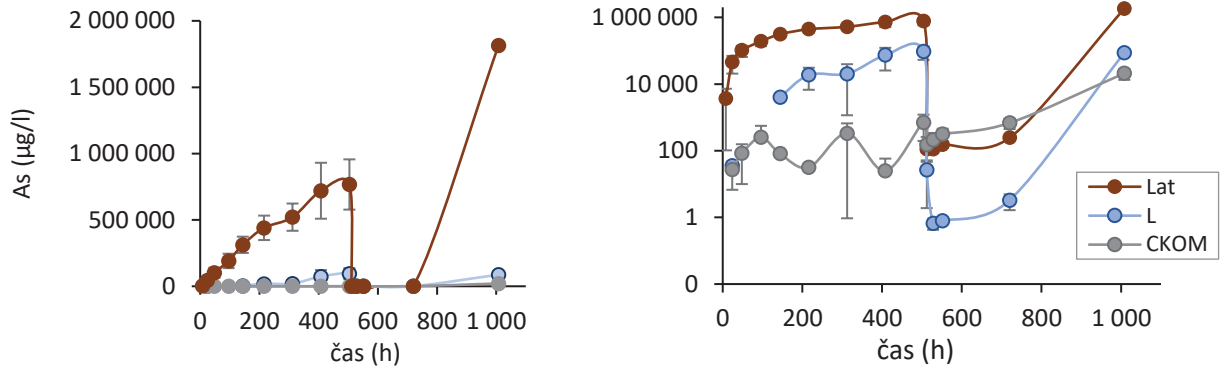


Obr. 24. Celkové koncentrace As (mg/kg) v jednotlivých vrstvách půd (A–D) po ukončení nádobového experimentu.

Z měřených kontaminantů dosahoval nejvyšších koncentrací v pórových vodách As. V průběhu experimentu byl pozorován postupný nárůst koncentrací As s časem. V závěru experimentu bylo naměřeno až 263 $\mu\text{g/l}$ v českých půdách (BN) a 1820 $\mu\text{g/l}$ v afrických půdách (LAT) po druhém zavlažení (Obr. 25 a 26). Ve všech půdách mělo uvolňování As i na konci experimentu stále výrazně vzrůstající tendenci a nedosahovalo rovnováhy jako u podobných typů experimentů s popílkem z metalurgie Cu (Ettler a kol. 2012a).



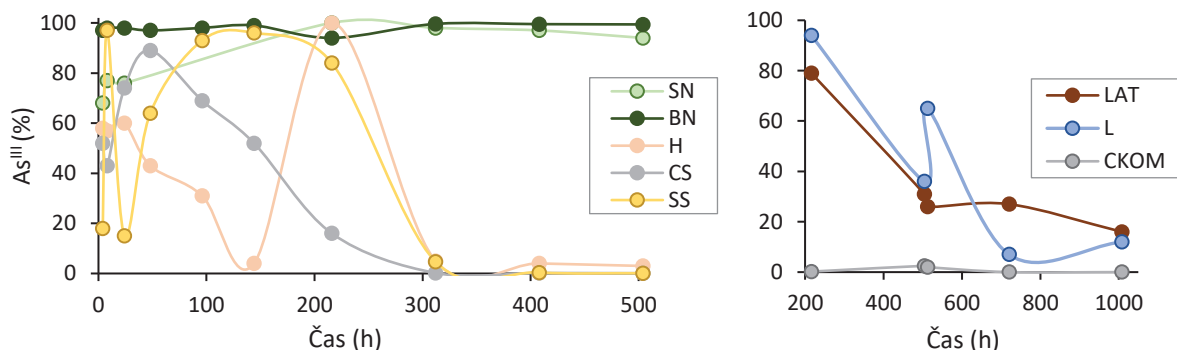
Obr. 25. Celkové koncentrace As ($\mu\text{g/l}$) v pórových vodách odebíraných v průběhu nádobového experimentu z českých půd (vpravo: logaritmická škála na svislé ose).



Obr. 26. Celkové koncentrace As ($\mu\text{g/l}$) v pórových vodách odebíraných v průběhu nádobového experimentu z afrických půd (vpravo: logaritmická škála na svislé ose).

Hodnoty pH v pórových vodách reflektovaly pH jednotlivých půd. Rozdíly pH mezi slepým pokusem a inkubací v jednotlivých typech půd v závěru experimentu byly malé (0,3–0,7) s výjimkou vzorku LAT (3,5). Výsledky ukazují, že větší rozdíl pH byl pozorován u pórových vod s větším množstvím rozpuštěného As (LAT, BN, SS). Okyselení tedy bylo s největší pravděpodobností způsobeno generováním H^+ během oxidace As^{III} na As^{V} (Yue a Donahoe 2009).

Ačkoliv lesní půdy (BN, SN) vykazovaly podobné fyzikálně-chemické parametry, množství As v pórových vodách SN bylo přibližně $21\times$ nižší (12,4 mg/l). Rozdílný obsah uvolněného As byl tedy pravděpodobně způsoben sorpcí As^{III} na amorfní či málo krystalické oxidy a hydroxidy Fe zastoupené ve větší míře právě v půdě SN (Tab. 11; O'Day 2006, Doušová a kol. 2012). Speciační analýza ukázala, že se téměř veškerý As v pórové vodě lesních půd (SN, BN) vyskytoval během experimentu v redukované formě (As^{III}) (Obr. 27). V ostatních půdách se poměr oxidované a redukované formy As měnil, přičemž od druhé poloviny experimentu téměř většinu As představovala oxidovaná forma. V případě půd s malým množstvím amorfních a málo krystalických oxidů Fe (např. černozemě CS, SS a arenzem LAT) však byl i As^{V} snadno uvolňován do pórové vody.



Obr. 27. Celkové koncentrace As^{III} (%) v pórových vodách odebíraných v průběhu nádobového experimentu z jednotlivých půd.

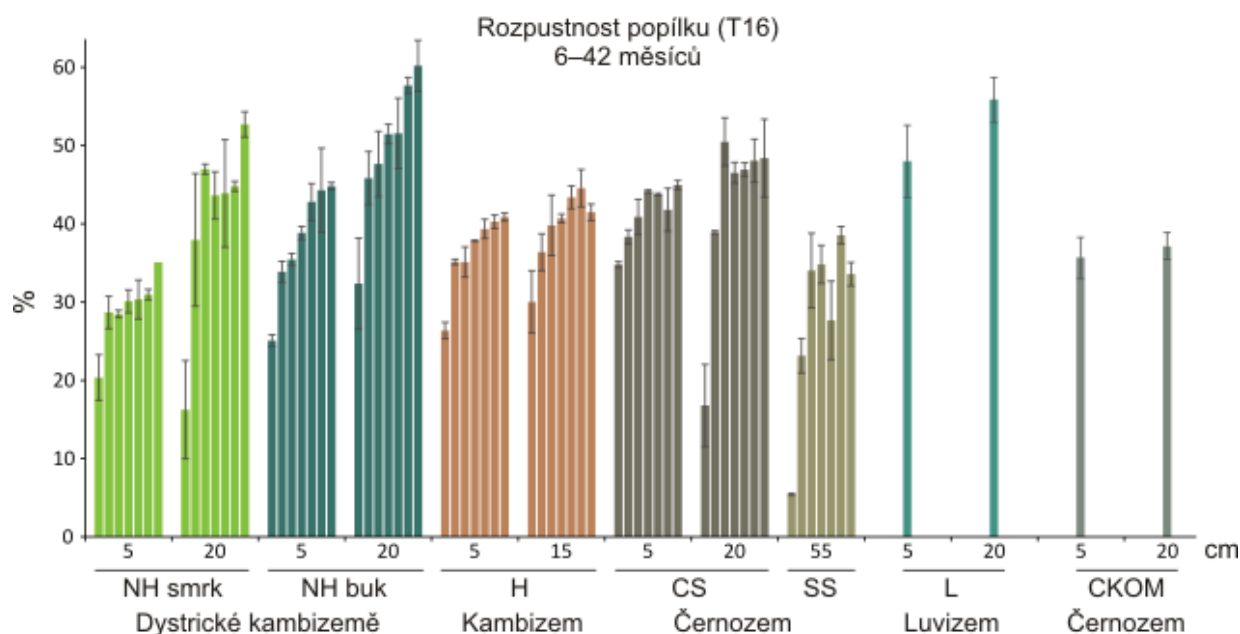
4.4 Dlouhodobá stabilita popílku a strusky z čištění spalin v půdách

Dlouhodobá stabilita popílku (T16) a strusky (T13) v půdách byla studována pomocí terénního experimentu ve čtyřech kontrastních půdách ČR (vzorkování každých 6 měsíců) a ve dvou půdách afrických (vzorkování po 12 měsících) (Kapitola 3.5, Tab. 11).

4.4.1 Rozpustnost materiálů

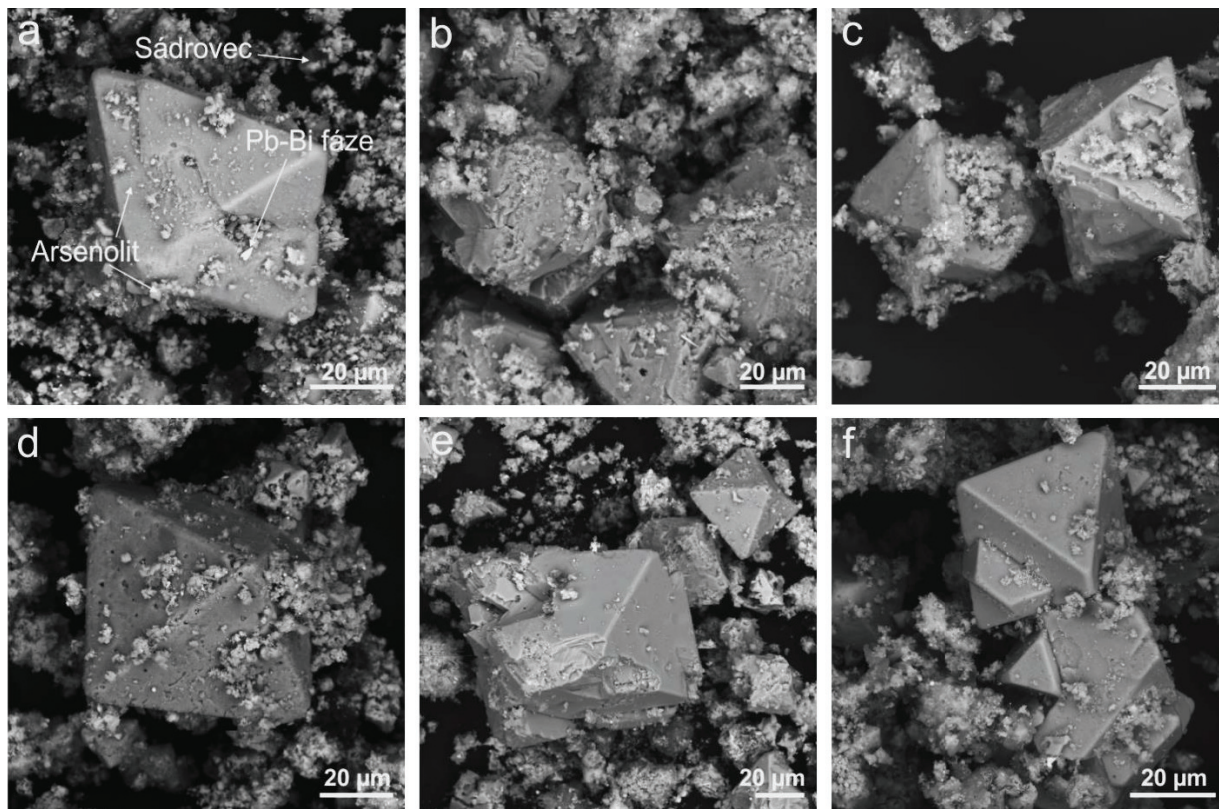
Z hlediska hmotnostní bilance studovaných materiálů došlo v případě strusky jen k minimálním změnám. Rozpouštění strusky po 42měsíční inkubaci v půdách dosáhlo maximálně 1,5 % z celkového množství, a v některých případech hmotnost strusky narostla (až o 0,5 %), pravděpodobně důsledkem srážení sekundárních minerálů na jejím povrchu.

Naopak popílek vykazoval zvyšující se rozpustnost v průběhu experimentu: v českých půdách 5–35 % (6 měsíců), 23–46 % (12 měsíců), 29–51 % (18 měsíců), 30–52 % (24 měsíců), 28–52 % (30 měsíců), 31–58 % (36 měsíců), 34–60 % (42 měsíců), v případě afrických půd 35–56 % (12 měsíců) (Obr. 28).



Obr. 28. Rozpustnost popílku (T16) zjištěná během terénního experimentu v českých půdách (NH smrk, NH buk, H, CS a SS; vzorkování každých 6 měsíců) a afrických půdách (L, CKOM; vzorkování po 12 měsících) vyjádřená procentuálním úbytkem hmotnosti.

Pravděpodobná příčina výrazného úbytku popílku během prvního roku experimentu souvisí s vysokou rozpustností primárního sádrovce a zejména arsenolitu (Nordstrom a kol. 2014, Drahot a Filippi 2009). Nejvyšší rozpustnost popílku byla zaznamenána v dystrické kambizemi vyvinuté pod bukem (**Přílohy III a IV**), a to pravděpodobně z důvodu zvýšené půdní vlhkosti působící v kombinaci s uspořádáním kořenového systému bukového porostu, který přivádí zvýšené množství vody do hlubších částí půdního profilu (Schwärzel a kol. 2012). Největší míra alterace byla u popílku pozorována pomocí SEM také v půdě vyvinuté pod bukovým porostem (Obr. 29).



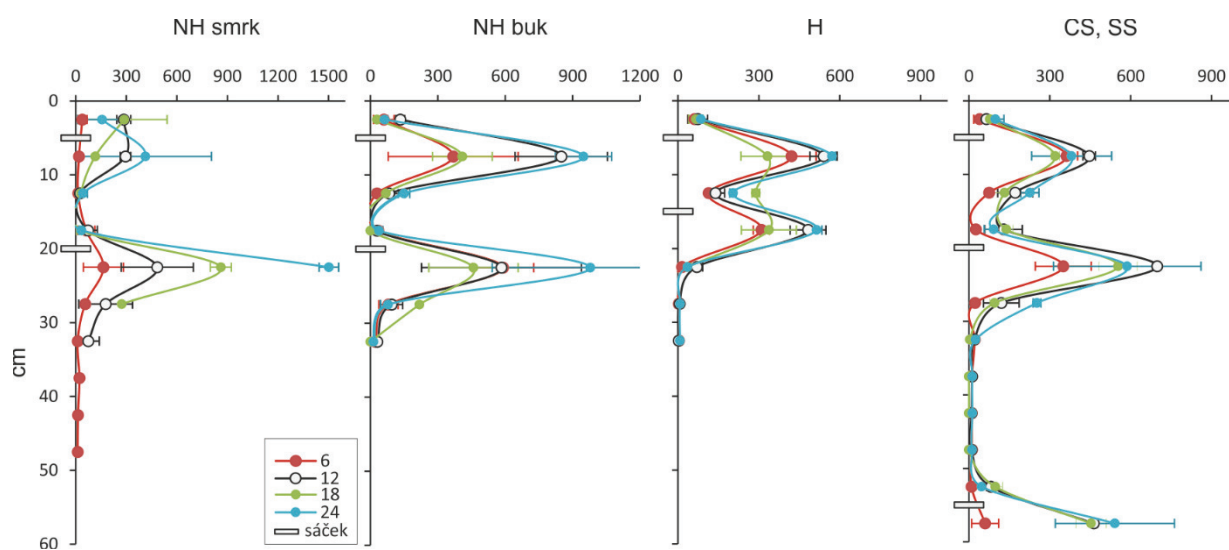
Obr. 29. SEM (BSE) snímky původního vzorku popílku T16 (a) a popílku po 24měsíční inkubaci v dystrické kambizemi vyvinuté pod bukovým porostem v hloubce 20 cm (b), v dystrické kambizemi vyvinuté pod smrkovým porostem v hloubce 20 cm (c), v kambizemi s travnatým porostem v hloubce 15 cm (d), v černozemi s travnatým porostem v hloubce 20 cm (e) a v černozemi s travnatým porostem v hloubce 55 cm (f).

Rozpuštěno bylo 51–75 % As_2O_3 tvořené arsenolitem a v menší míře claudetitem, avšak arsenolit i poté představoval převažující složku alterovaného popílku. V popílku po inkubaci byly stále detekovány primární sulfidy (galenit, covellin, sfalerit), kovový Bi, primární arseničnany ze skupiny As-apatitu [svabit, $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$] a fáze podobné tsumcoritu (**Příloha IV**). Sádrovec byl u většiny vzorků v průběhu inkubace přeměněn na anhydrit (CaSO_4). Pozorován byl novotvořený mimetit [$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{Cl},\text{OH})$] ve směsi se sekundárním ferihydritem či anhydritem potvrzené Ramanovou mikrospektrometrií. Nalezeny byly také blíže neurčené $(\text{Pb},\text{Ca})(\text{Fe},\text{Zn},\text{Cu})$ arseničnany a v hloubce 20 cm haplické černozemě byla detekována přítomnost duftitu [$\text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$] (**Příloha IV**).

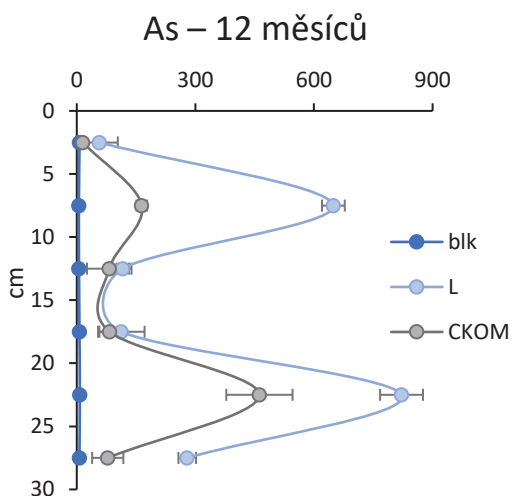
4.4.2 Uvolňování a mobilita kontaminantů

Z hlavních kontaminantů obsažených v popílku se v nejvíce uvolňoval As (po 24 měsících inkubace až 72 %), jako důsledek rozpouštění hlavní minerální fáze materiálu – arsenolitu, a dále v menší míře Bi (8 %), Cu (38 %), Pb (15 %), Sb (33 %) a Zn (40 %). Nejvyšší rozpustnost arsenolitu byla pozorována v kyselé lesní půdě vyvinuté pod bukem (nikoliv však pod smrkem), a také v mírně zásadité černozemi. Pravděpodobně zde hrály roli specifické půdní podmínky ovlivněné bukovým porostem a vyšší obsah jílové frakce vedoucí ke zvýšené retenční kapacitě pro vodu, která pak mohla s materiálem popílku déle reagovat (**Příloha IV**).

Zatímco koncentrace ostatních kontaminantů v půdě se pohybovaly převážně v rámci původních hodnot naměřených v půdě před inkubací, množství As dosahovalo až jejich 56násobku. Nejvyšší koncentrace As byly naměřeny v kyselé lesní půdě vyvinuté pod bukem (až 980 ± 125 mg/kg; 24 měsíců). V půdě pod smrkem v hloubce 20–25 cm bylo naměřeno 1502 ± 58 mg/kg As, avšak tato vysoká hodnota je přisuzována akumulaci prvku nad kamenitou spodní částí půdního profilu, jelikož nemohlo docházet k přirozené migraci uvolněných kontaminantů půdou, jak tomu bylo u ostatních vzorkovacích míst (Obr. 30). Celkové koncentrace As na všech lokalitách vzorkovaných po 18 měsících vykazovaly pokles oproti vzorkování po 12 a 24 měsících. Pravděpodobně se jedná o částečné vyplavení mobilního As při tání sněhu po zimním období. V afrických půdách byly zjištěny po inkubacích v průběhu 12 měsíců také velmi vysoké koncentrace As, až 821 ± 54 mg/kg (půda L) v hloubce 15–20 cm, tedy v místě, kde byl vzorek nejvíce rozpuštěn (Obr. 31).



Obr. 30. Obsah As (mg/kg) naměřený v půdních profilech českých půd (NH smrk, NH buk, H, CS a SS; vzorkování každých 6 měsíců) během prvních dvou let polního experimentu.



Obr. 31. Obsah As (mg/kg) naměřený v půdních profilech afrických půd (L, CKOM) po jednoleté inkubaci popílku (T16).

Koncentrace As v pórových vodách dosahovaly v závislosti na typu půdy hodnot až 13,1 mg/l (NH buk), 11,5 mg/l (H) a 180 mg/l (CS). Arsen tedy v půdě vykazoval relativní mobilitu, a to zejména v lesních půdách, kde se okolo poloviny vodou vyluhovatelného As vyskytovalo ve formě As(III). Vyšších hodnot dále dosahoval Zn (až 6,3 mg/l). Koncentrace Cu, Pb a Sb v pórových vodách byly nízké a pohybovaly se v jednotkách µg/l, Bi nebylo možné vzhledem k nízkým koncentracím stanovit. Výpočty pomocí PHREEQC-3 ukázaly, že pórové vody byly přesyceny vůči arseničnanům, např. mimititu (který byl pozorován v alterovaném popílku jako novotvořený). V podobných systémech s vysokým molárním poměrem As/Fe pozorovali Gutiérrez-Ruiz a kol. (2012) a Vaca-Escobar a kol. (2012), že bude často docházet nejen k sorpci As na oxyhydroxidy Fe, ale také k precipitaci sekundárních arseničnanů, které budou částečně určovat mobilitu As v půdách.

4.5 Toxicita odpadů a půd

Toxicita výluhů vybraných vzorků půd a jednotlivých metalurgických odpadů v DI vodě byla stanovena pomocí efektivní koncentrace EC₅₀, která byla vypočítaná programem Prism 6 z naměřené bioluminiscenční odezvy bakterií na As (Tab. 13).

Míra toxicity materiálu podle hodnoty TU (100/EC₅₀) byla zařazena dle 4 kategorií uvedených v práci Mantise a kol. (2005):

- | | | |
|---|-----------|---------------------------------|
| 1 | TU<1 | nevykazující významnou toxicitu |
| 2 | 1<TU<10 | významně toxický |
| 3 | 10<TU<100 | vysoká akutní toxicita |
| 4 | TU>100 | velmi vysoká akutní toxicita |

Tab. 13. Toxicita výluhů vybraných vzorků půd a jednotlivých metalurgických odpadů v DI vodě stanovená pomocí efektivní koncentrace (EC₅₀) a charakterizovaná pomocí TU (toxicity unit).

	Vzorek	As (mg/l)	EC ₅₀	TU (100/EC ₅₀)	Třída TU*
Půdy ¹	NH buk (5-10 cm)	1,27	48,9	2,0	2 významně toxický
	NH buk (20-25 cm)	1,31	42,1	2,4	2 významně toxický
	H (5-10 cm)	4,45	25,1	4,0	2 významně toxický
	SS (55-60 cm)	11,7	23,8	4,2	2 významně toxický
	CS (20-25 cm)	11,4	21,4	4,7	2 významně toxický
Strusky	T12 (nístějová pec)	0,54	68,3	1,5	2 významně toxický
	T13 (Ausmelt)	0,40	59,8	1,7	2 významně toxický
	T11 (konvertor)	1,01	46,8	2,1	2 významně toxický
	T19 (po flotaci)	1,96	29,2	3,4	2 významně toxický
Popílky	T8-2 (nístějová pec)	14,2	6,05	16,5	3 vysoká akutní toxicita
	T7 (rotační pec)	70,1	~ 0,03	3333	4 velmi vysoká akutní toxicita
	T16 (rukávové filtry)	8355	-	-	4 velmi vysoká akutní toxicita
	T9 (Ausmelt)	12890	-	-	4 velmi vysoká akutní toxicita

* Mantis a kol. (2005)

¹ půdy vzorkované po 24 měsících inkubace popílku (T16)

Všechny měřené vzorky půd a strusek odpovídaly druhé kategorii, tj. vykazovaly významnou toxicitu. V rámci půd byly nejvíce toxické černozemě (TU = 4,2–4,7), pravděpodobně díky vysoké extraktabilitě As. Ze strusek byl nejtoxičtější struskový prach po flotaci T19 (TU = 3,4). Všechny popílky vykazovaly vysokou nebo velmi vysokou akutní toxicitu. V případě vzorků T9 (prach z rekuperačního kotle za pecí typu Ausmelt) a T16 (prach z rukávových filtrů odprašovacích jednotek) nebylo možné získat bakteriální odezvu ani z ředěného výluhu. Toxicita všech studovaných materiálů korelovala s množstvím vylouženého As, a proto lze předpokládat, že nejtoxičtější ze studovaných materiálů byl vzorek T9, jehož výluh kromě As obsahoval také vysoká množství dalších potenciálně škodlivých prvků jako např. Zn (3,15 g/l), Cu (3,13 g/l), Cd (69,0 mg/l), Sb (7,41 mg/l) a Pb (4,16 mg/l).

5. ZÁVĚR A PERSPEKTIVY

Reaktivita odpadů (popílku a strusek) z hutního provozu na výrobu mědi a jejich potenciální riziko pro životní prostředí byly studovány pomocí série laboratorních loužicích testů a nádobových experimentů s různými typy půd, a také pomocí víceletého *in situ* experimentu na několika lokalitách s různým typem půd a odlišným vegetačním pokryvem.

Dynamika uvolňování kovů/polokovů z těchto metalurgických odpadů byla závislá na pH, a v případě experimentů v půdách též na parametrech jednotlivých půd, zejména obsahu oxyhydroxidů a jílové složky. V případě polních experimentů hrál roli také druh přítomné vegetace; zejména bukový porost nejvíce ovlivňoval vodní režim, což vedlo k nejvýraznějšímu rozpouštění popílku (až 60 %).

Transformace popílku během jeho expozice v půdě byla velmi výrazná, což se projevilo jeho rozpouštěním a následným uvolněním kontaminantů do okolního prostředí. Úbytek hmotnosti popílku se nejvíce projevilo v půdách s nízkým pH, a zároveň v půdách s největší rentencí/průtočností vody. Nejvyšší nárůst koncentrace v půdě byl pozorován u As (až 980 ± 125 mg/kg po 24měsíční inkubaci). Hmotnost strusky ani po víceleté expozici v půdě nedosáhla větších změn, ani nebyl zjištěn významný nárůst znečištění půdy v blízkosti inkubované strusky. Pouze při laboratorních loužicích testech došlo k uvolnění větších množství As (173 mg/kg) a Sb (13 mg/kg) ze strusky z pece typu Ausmelt.

Jemnozrný charakter popílku a jeho vysoká reaktivita ve vodných roztocích a půdách vedou k závěru, že solidifikace tohoto materiálu (např. vitrifikace) před případným skládkováním by byla vhodným postupem, který by omezil rozpouštění materiálu a následnou kontaminaci okolního prostředí, tj. zejména půd a podzemních vod.

Výsledky interpretované v této práci se opírají o soubor dat získávaných kontinuálně v dlouhém časovém horizontu, a v tomto směru tedy ještě není výzkum zcela ukončen (dosud chybí kompletní zpracování vzorků po 42 a 48 měsících inkubace). V navazující části tohoto projektu je dále v plánu detailně charakterizovat změny mineralogického složení inkubovaných strusek, a studie bude také ve spolupráci s Ústavem pro životní prostředí PřF UK a Mikrobiologickým ústavem AV ČR doplněna o mikrobiální výzkum kontaminovaných půd pomocí metody fosfolipidových kyselin (PLFA) a sekvenace DNA (Siles a kol. 2016). V návaznosti na stávající poznatky z polních experimentů by bylo přínosné provést pokus zaměřený na transport kontaminantů, (zejména mobilního As) půdou, tj. určit přesný rozsah a směr pohybu kontaminace např. pomocí barevného stopovače (Schwärzel a kol. 2012).

POUŽITÁ LITERATURA

- Al-Abed S. R., Jegadeesan G., Purandare J. a Allen D., 2008. Leaching behavior of mineral processing waste: comparison of batch and column investigations. *J. Hazard. Mater.*, 153: 1088–1092.
- Andrews M. Y., Ague J. J. a Berner R. A., 2008. Weathering of soil minerals by angiosperm and gymnosperm trees. *Mineral. Mag.*, 72: 11–14.
- Augussto L., Turpault M. P. a Ranger J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma*, 96: 215–237.
- Bakker M. R., George E., Turpault M. P., Zhang J. L. a Zeller B., 2005. Impact of Douglas-fir and Scots pine seedlings on plagioclase weathering under acidic conditions. *Plant Soil*, 266: 247–259.
- Balladares E., Kelm U., Helle S., Parra R. a Araneda E., 2014. Chemical-mineralogical characterization of copper smelting flue dust. *DYNA*, 81: 11–18.
- Bataillard P., Cambier P. a Picot C., 2003. Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. *Eur. J. Soil Science*, 54: 365–376.
- Beavington F., Cawse P. A. a Wakenshaw A., 2004. Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near a copper smelter. *Sci. Total Environ.*, 332: 39–49.
- Bednar A. J., Garbarino J. R., Ranville J. F. a Wildeman T. R., 2002. Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2213–2218.
- Birkefeld A., Schulin R. a Nowack B., 2005. A new in situ method to analyze mineral particle reactions in soils. *Environ Sci Technol.*, 39(9): 3302–3307.
- Birkefeld A., Schulin R. a Nowack B., 2006. In situ investigation of dissolution of heavy metal containing mineral particles in an acidic forest soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 2726–2736.
- Birkefeld A., Schulin R. a Nowack B., 2007. In situ transformations of fine lead oxide particles in different soils. *Environ. Pollut.*, 145(2): 554–61.
- Cappuyns V. a 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 14429, 2005 a 2015. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.
- CEN/TS 14997, 2006. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with continuous pH-control. CEN 2006, Brussel, Belgie.
- Clemente R., Dickinson N. M. a Lepp N. W., 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environ. Pollut.*, 155: 254–261.
- Cornelis G., Johnson C. A., Van Gerven T. a Vandecasteele C., 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Appl. Geochem.*, 23: 955–976.

- Csavina J., Field J., Taylor M. P., Gao S., Landázuri A., Betterton E. A., Sáez A. E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.*, 433: 58–73.
- Cornu J. Y., Denaix L., Schneider A. a Pellerin S., 2007. Temporal evolution of redox processes and free Cd dynamics in a metal-contaminated soil after rewetting. *Chemosphere*, 70: 306–314.
- ČSN EN 12457-1, 2003. Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 1: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalně a pevné fáze 2 l/kg pro materiály s vysokým obsahem sušiny a zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Technické normy ČSN.
- ČSN EN 12457-2, 2003. Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 2: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalně a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Technické normy ČSN.
- ČSN EN 12457-3, 2003. Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 3: Dvoustupňová vsádková zkouška při poměrech kapalně a pevné fáze 2 l/kg a 8 l/kg pro materiály s vysokým obsahem sušiny a zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Technické normy ČSN.
- ČSN EN 12457-4, 2003. Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalně a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Technické normy ČSN.
- Dhir R. K., de Brito J., Mangabhai R. a Lye C. Q., 2017. Production and Properties of Copper Slag. In: *Sustainable Construction Materials: Copper Slag*. Woodhead Publishing, str. 27–86.
- dos Anjos M. A. G., Sales A. T. C., Andrade N., 2017. Blasted copper slag as fine aggregate in Portland cement concrete. *J. Environ. Manage.*, 196: 607–613.
- Douay F., Pruvot C., Roussel H., Ciesielski H., Fourrier H., Proix N. a Waterlot C., 2008. Contamination of Urban Soils in an Area of Northern France Polluted by Dust Emissions of Two Smelters. *Water Air Soil Pollut.*, 188: 247.
- Doušová B., Buzek F., Rothwell J., Krejčová S. a Lhotka M., 2012. Adsorption behavior of arsenic relating to different natural solids: Soils, stream sediments and peats. *Sci. Total Environ.*, 433: 456–461.
- Drahota P. a Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ. Int.*, 35: 1243–1255.
- Dudka S. a Adriano D. C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review. *J. Environ. Qual.*, 26: 590–602.
- Duester L., Brinkmann C., Ternes T. A. a Heininger P., 2016. Commentary on “Copper metallurgical slags – current knowledge and fate: a review”. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 46: 434–437.
- Dunger W. a Fiedler H. J., 1989. *Methoden der Bodenbiologie*. Gustav Fischer, Jena, 432 str.
- Dutré V. a Vandecasteele C., 1995. Solidification/stabilization of hazardous arsenic containing waste from a copper refining process. *J. Hazard. Mater.*, 40: 55–68.

- Dutré V. a Vandecasteele C., 1998. Immobilization mechanism of arsenic in waste solidified using cement and lime. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2782–2787.
- Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Šebek O. a Mihaljevič M., 2009a. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.*, 24: 1–15.
- Ettler V., Johan Z., Kříbek B. a H. Nolte, 2009b. Mineralogy of primary phases in slags and mattes from the Tsumeb smelter (Namibia). *Comm. Geol. Surv. Namibia*, 14: 3–14.
- Ettler V., Mihaljevič M., Kříbek B., Majer V., Šebek O., 2011. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma*, 164: 73–84.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Valigurová R. a Klementová M., 2012a. Differences in antimony and arsenic releases from lead smelter fly ash in soils. *Chem. Erde Geochem.*, 72(S4): 15–22.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Matys Grygar T. a Klementová M., 2012b. Experimental in situ transformation of Pb smelter fly ash in acidic soils. *Environ. Sci. Technol.*, 46: 10539–10548.
- Ettler V., Johan Z., 2014. 12years of leaching of contaminants from Pb smelter slags: Geochemical/mineralogical controls and slag recycling potential. *Appl. Geochem.*, 40: 97–103.
- Ettler V., Konečný L., Kovářová L., Mihaljevič M., Šebek O., Kříbek B., Majer V., Veselovský F., Penížek V., Vaněk A. a Nyambe I., 2014. Surprisingly contrasting metal distribution and fractionation patterns in copper smelter-affected tropical soils in forested and grassland areas (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Sci. Total Environ.*, 473–474: 117–124.
- Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Veselovský F., Mihaljevič M., Vaněk A., Penížek V., Majer V., Sracek O., Mapani B., Kamona F. a Nyambe I., 2016a. Composition and fate of mine- and smelter-derived particles in soils of humid subtropical and hot semi-arid areas. *Sci. Total Environ.*, 563–564: 329–339.
- Ettler V., Petráňová V., Vítková M., Mihaljevič M., Šebek O. a Kříbek B., 2016b. Reactivity of fly ash from copper smelters in an Oxisol: implications for smelter-polluted soil systems in the tropics. *J. Soils Sediments*, 16: 115–124.
- Ettler V., 2016. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. *Appl. Geochem.*, 64: 56–74.
- Fakih M., Davranche M., Dia A., Nowack B., Petitjean P., Châtellier X. a Gruau G., 2008. A new tool for in situ monitoring of Fe-mobilization in soils. *Appl. Geochem.*, 23: 3372–3383.
- Garelick H., Jones H., Dybowska A. a Valsami-Jones E., 2008. Arsenic pollution sources. In: Garelick H. a Jones H. (eds.) *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Volume 197 – Springer, New York, str. 17–60.
- Ghosh A., Mukiiibi M. a Ela W., 2004. TCLP underestimates leaching of arsenic from solid residuals under landfill conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4677–4682.
- Goonan T. G., 2005. *Flows of Selected Materials Associated with World Copper Smelting*. U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1395, 132 str.
- Goonan T. G., 2009. Copper recycling in the United States in 2004. Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular 1196–X, p. X1–X30.

- Gorai B., Jana R. K. a Premchand, 2003. Characteristics and utilisation of copper slag—a review. *Resour. Conserv. Recy.*, 39: 299–313.
- Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Lutterotti L., Quirós M., Serebryanaya N. R., Moeck P., Downs R. T., Le Bail A., 2012. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40: D420–D427.
- Gutiérrez-Ruiz M. E., Cenicerós-Gómez A.E., Villalobos M., Romero F., Santiago P., 2012. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: II. Cumulative evidence and identification of minor processes. *Appl. Geochem.* 27: 2204–2214.
- Hiller E., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič L., Klimko T., Jankulár M., Hovorič R., Šottník P., Fľaková R., Ženišová Z., Ondrejková I., 2012. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Appl. Geochem.*, 27: 598–614.
- ISO 12782-1:2012(E). Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials – Part 1: Extraction of amorphous iron oxides and hydroxides with ascorbic acid.
- Kaksonen A. H., Särkijärvi S., Peuraniemi E., Junnikkala S., Puhakka J. A. a Tuovinen O. H., 2017. Metal biorecovery in acid solutions from a copper smelter slag. *Hydrometallurgy*, 168: 135–140.
- Kříbek B., Majer V., Veselovský F. a 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.
- Kříbek B., Majer V., Knesl I., Keder J., Mapani B., Kamona F., Mihaljevič M., Ettler V., Penížek V., Vaněk A. a Sracek O., 2016. Contamination of soil and grass in the Tsumeb smelter area, Namibia: Modeling of contaminants dispersion and ground geochemical verification. *Appl. Geochem.*, 64: 75–91.
- Larios R., Fernández-Martínez R. a Rucandio I., 2013. Assessment of a sequential extraction procedure for arsenic partitioning and application to samples from different pollution sources. *Anal. Methods*, 5: 4096–4104.
- Leverett P., Reynolds J. K., Roper A. J. a Williams P. A., 2012. Tripuhyite and scharafzikite: two of the ultimate sinks for antimony in the natural environment. *Mineral. Mag.*, 76: 981–902.
- Magalhães M. C. F., Pedrosa de Jesus J. D., Williams P. A., 1988. The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Mineral. Mag.*, 52: 679–690.
- Majzlan J., Števkó M. a Lánčzos T., 2016. Soluble secondary minerals of antimony in Pezinok and Kremnica (Slovakia) and the question of mobility or immobility of antimony in mine waters. *Environ. Chem.*, 13: 927–935.
- Mantis I., Voutsas D. a Samara C., 2005. Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 62: 397–407.

- Miganei L., Gock E., Achimovičová M., Koch L., Zobel H. a Kähler J., 2017. New residue-free processing of copper slag from smelter. *J. Clean. Prod.*, 164: 534-542.
- Mihaljevič M., Ettlér V., Šebek O., Drahotka P., Strnad L., Procházka R., Zeman J. a Sracek O., 2010. Alteration of arsenopyrite in soils under different vegetation covers. *Sci. Total Environ.*, 408: 1286–1294.
- Mihaljevič M., Ettlér V., Vaněk A., Penížek V., Svoboda M., Křibek B., Sracek O., Mapani B. a Kamona F., 2015. Trace Elements and the Lead Isotopic Record in Marula (*Sclerocarya birrea*) Tree Rings and Soils Near the Tsumeb Smelter, Namibia. *Water Air Soil Pollut.*, 226: 177.
- Montenegro V., Sano H. a Fujisawa T., 2008. Recirculation of Chilean copper smelting dust with high arsenic content to the smelting process. *Mater. Trans.*, 49: 2112–2118.
- Montenegro V., Sano H. a Fujisawa T., 2013. Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes. *Miner. Eng.*, 49: 184–189.
- Morales A., Cruells M., Roca A. a Bergó R., 2010. Treatment of copper flash smelter flue dust for copper and zinc extraction and arsenic stabilization. *Hydrometallurgy*, 105: 148–154.
- Multani R. S., Feldmann T., Demopoulos G.P., 2016. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy* 164: 141–153.
- Nařízení komise (EU) č. 1357/2014, kterým se nahrazuje příloha III směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/98/ES o odpadech a o zrušení některých směrnic, 18.12.2014.
- Nazari A. M., Radzinski R. a Ghahreman A., 2016. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy*, ISSN 0304-386X, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>.
- Nordstrom D. K., Majzlan J., Koenigsberger E., 2014. Thermodynamic Properties for Arsenic Minerals and Aqueous Species. In: *Bowell R. J., Alpers C. N., Jamieson H. E., Nordstrom D. K. a Majzlan J. (eds.) Arsenic: Environmental Geochemistry, Mineralogy, and Microbiology. Volume 79 – Mineralogical society of America, Virginia, str. 217–256.*
- Nowack B., Schulín R. a Luster J., 2010. Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: temporal changes versus spatial variability. *Environ. Pollut.*, 158(10): 3272–3278.
- Nriagu J. O. a Pacyna J. M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(6169):134–9.
- O'Day P. A., 2006. Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements*, 2(2): 77–83.
- Okanigbe D. O., Popoola A. P. I. a Adeleke A. A., 2017. Characterization of copper smelter dust for copper recovery. *Procedia Manuf.*, 7: 121–126.
- Pansu M. a Gautheyrou J., 2006. Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 993 str.
- Pareuil P., Bordas F., Joussein E. a Bollinger J. C., 2010. Alteration of a Mn-rich slag in contact with soil: In-situ experiment during one year. *Environ. Pollut.*, 158: 1311–1318.
- Parkhurst D. L. a Appelo C. A. J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, onedimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, kniha 6, kap. A43.

- Pascaud G., Leveque T., Soubrand M., Boussen S., Joussein E. a Dumat C., 2014. Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21: 4254–64.
- Piatak N. M., Parsons M. B., Seal R. R. II, 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Appl. Geochem.*, 57: 236–266.
- Piver W. T., 1983. Mobilization of arsenic by natural and industrial processes. In: Fowler B. A. (ed.) Biological and environmental effects of arsenic. Topics in Environmental Health. Volume 6 – Elsevier, Amsterdam, str. 1–50.
- Podolský F., Ettler V., Šebek O., Ježek J., Mihaljevič M., Křibek B., Sracek O., Vaněk A., Penížek V., Majer V., Mapani B., Kamona F., Nyambe I., 2015. Mercury in soil profiles from metal mining and smelting areas in Namibia and Zambia: distribution and potential sources. *J. Soils Sediments*, 15: 648–658.
- Potysz A., van Hullebusch E. D., Kierczak J., Grybos M., Lens P. N. L. a Guibaud G., 2015. Copper metallurgical slags – current knowledge and fate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 45: 2424–2488.
- Prudent P., Domeizel M. a Massiani C., 1996. Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal solid waste and its individual constituents. *Sci. Total Environ.*, 178: 55–61.
- Quevauviller P., van der Sloot H. A., Ure A., Muntau H., Gomez A. a Rauret G., 1996. Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.*, 178: 133–139.
- Rauret G., Lopez Sánchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. a Quevauviller P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1: 57–61.
- Robson T. C., Braungardt C. B., Rieuwerts J. a Worsfold P., 2014. Cadmium contamination of agricultural soils and crops resulting from sphalerite weathering. *Environ. Pollut.*, 184: 283–289.
- Rodríguez J. D., Jiménez A., Prieto M., Torre L. a García-Granda S., 2008. Interaction of gypsum with As(V)-bearing aqueous solutions: surface precipitation of guerinite, sainfeldite, and $\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a synthetic arsenate. *Amer. Mineral.*, 93: 928–939.
- Roper A. J., Leverett P., Murphy T. D. a Williams P. A., 2015. Stabilities of byströmite, MgSb_2O_6 , ordoñezite, ZnSb_2O_6 and rosiaite, PbSb_2O_6 , and their possible roles in limiting antimony mobility in the supergene zone. *Miner. Mag.*, 79: 537–544.
- Rozhodnutí Rady 99/31/EC, o skládkách odpadů, Úřední věstník, L 182, 16.07.1999.
- Sahuquillo A., Rigol A. a Rauret G., 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 22: 152–159.
- Sánchez de la Campa A. M., Sánchez-Rodas D., González Castanedo Y. a de la Rosa J. D., 2015. Geochemical anomalies of toxic elements and arsenic speciation in airborne particles from Cu mining and smelting activities: influence on air quality. *J. Hazard. Mater.*, 291: 18–27.
- Shiowatana J., McLaren R. G., Chanmekha N. a Samphao A., 2001. Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method. *J. Environ. Qual.*, 30: 1940–1949.

- Schlesinger M. E., King M. J., Sole K. C. a Davenport W. G., 2011. Extractive metallurgy of copper. Fifth Edition, Elsevier Ltd., Great Britain, 455 str.
- Schmukat A., Duester L., Ecker D., Schmid H., Heil C., Heininger P. a Ternes T. A., 2012. Leaching of metal(loid)s from a construction material: Influence of the particle size, specific surface area and ionic strength. *J. Hazard. Mater.*, 227–228: 257–264.
- Schmukat A., Duester L., Ecker D., Heininger P. a Ternes T. A., 2013. Determination of the long-term release of metal(loid)s from construction materials using DGTs. *J. Hazard. Mater.*, 260: 725–732.
- Schmukat A., Duester L., Goryunova E., Ecker D., Heininger P. a Ternes T. A., 2016. Influence of environmental parameters and of their interactions on the release of metal(loid)s from a construction materials in hydraulic engineering. *J. Hazard. Mater.*, 304: 58–65.
- Schwärzel K., Ebermann S. a Schalling N., 2012. Evidence of double-funneling effect of beech trees by visualization of flow pathways using dye tracers. *J. Hydrol.*, 470–471: 184–192.
- Siles J. A., Cajthaml T., Filipová A., Minerbi S. a Margesin R., 2016. Altitudinal, seasonal and interannual shifts in microbial communities and chemical composition of soil organic matter in Alpine forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 112: 1–13.
- Sterckeman T., Douay F., Proix N. a Fourrier H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.*, 107: 377–389.
- Száková J., Tlustoš P., Goessler W., Pavlíková D., Balík J., Schlagenhaufen C., 2005. Comparison of mild extraction procedures for determination of plant-available arsenic compounds in soil. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382: 142–148.
- Tessier A, Campbell G. C. a Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844–851.
- Tyszka R., Pietranik A., Kierczak J., Ettler V., Mihaljevič M. a Medyńska-Juraszek A., 2016. Lead isotopes and heavy minerals analyzed as tools to understand the distribution of lead and other potentially toxic elements in soils contaminated by Cu smelting (Legnica, Poland). *Environ. Sci. Pollut.*, 23: 24350–24363.
- Udatný M., Mihaljevič M. a Šebek O., 2014. Release of mobile forms of hazardous elements from glassworks fly ash into soils. *Environ. Geochem. Health*, 36: 855–866.
- U.S. Geological Survey, 2017. Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 str.
- Vaca-Escobar K., Villalobos M. a Ceniceros-Gómez A. E., 2012. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: III. Adsorption versus precipitation in clean As(V)/goethite/Pb(II)/carbonate systems. *Appl. Geochem.*, 27: 2251–2259.
- Vandecasteele C., Dutré V., Geysen D. a Wauters G., 2002. Solidification/stabilization of arsenic bearing fly ash from metallurgical industry. Immobilisation mechanism of arsenic. *Waste Manage.* 22: 143–146.
- van der Meer J. R. a Belkin S., 2010. Where microbiology meets microengineering: design and applications of reporter bacteria. *Nat. Rev. Microbiol.*, 8: 511–522.

Vaněk A., Grösslová Z., Mihaljevič M., Ettler V., Chrastný V., Komárek M., Tejnecký V., Drábek O., Penížek V., Galušková I., Vaněčková B., Pavlů L. a Ash C., 2015. Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: A model rhizospheric experiment, *J. Hazard. Mater.*, 283: 148–156.

Vítková M., Ettler V., Mihaljevič M. a Šebek O., 2011a. Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag. *J Hazard Mater.*, 197: 417–23.

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

Vítková M., Hyks J., Ettler V., Astrup T., 2013. Stability and leaching of cobalt smelter fly ash. *Appl. Geochem.*, 29: 117–125.

Vyhláška č. 93/2016 Sb., o Katalogu odpadů, 23.03.2016.

Vyhláška č. 94/2016 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů, 23.03.2016.

Wan X., Dong H., Feng L., Lin Z. a Luo Q., 2017. Comparison of three sequential extraction procedures for arsenic fractionation in highly polluted sites. *Chemosphere*, 178: 402–410.

Weiss D., Šulcek Z. a Dempír J., 1983. Metody chemické analýzy nerostných surovin. Svazek 1., Ústr. úst. geol., Praha, 156 str.

Yue Z. a Donahoe R. J., 2009. Experimental simulation of soil contamination by arsenolite. *Appl. Geochem.*, 24: 650–656.

Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N. a Hui W., 2010. Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*, 103: 25–29.

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, Sbírka zákonů, 15.05.2001.

Zhao Z. W., Chai L. Y., Peng B., Liang Y. J., He Y. a Yan Z. H., 2017. Arsenic vitrification by copper slag based glass: mechanism and stability studies. *J. Non-Cryst. Solids*, 21–28.

WWW

<http://www.dundeprecious.com/English/Operating-Regions/Current-Operations/Tsumeb/Overview/default.aspx>, 13.05.2017

<http://www.namibia-1on1.com/a-northern/tsumeb-mine.html>, 31.08.2017



Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Praha, 2017