

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie  
Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



**David Štěpánek**

Pb-Zn strusky z Kabwe (Zambie): mineralogie a gastrická biopřístupnost kontaminantů  
Pb-Zn slags from Kabwe (Zambia): mineralogy and gastric bioaccessibility of contaminants

Bakalářská práce

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

Praha, 2020

**Prohlášení:**

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

V Praze, 1. 6. 2020

Podpis

**Poděkování:**

Tímto chci poděkovat prof. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace a trpělivost při zpracování této bakalářské práce. Také děkuji týmu LGÚ za analýzy strusek, Dr. R. Jedličkovi za mikrosondová měření, doc. P. Drahotovi za RTG difrakční měření a prof. RNDr. M. Mihaljevičovi, Csc. za měření pomocí ICP-MS. Experimentální část práce byla financována díky projektu GAČR 19-18513S.

## ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá struskami z Imperial Smelting procesu (ISP) a Waelz technologie ze zpracování Pb-Zn rud z Kabwe v centrální Zambii. Cílem práce bylo charakterizovat chemické a mineralogické složení, biopřístupnost kontaminantů (Cd, Pb, V, Zn) ze struskového prachu v simulovaných gastrických podmínkách a potenciální rizika pro člověka. Strusky a struskové prachové částice jsou naboženy zejména Pb (až 62700 mg/kg) a Zn (až 190300 mg/kg). Hlavní kontaminanty (Pb, Zn, V) jsou vázány ve struskovém skle, v oxidech a hydroxidech Fe a Mn a karbonátech. Část V je také součástí komplexních fází jako jsou vanadičnany, fosfáty a sulfáty. Koncentrace kontaminantů je vyšší ve struskovém prachu (frakcích  $<48\ \mu\text{m}$  a  $<10\ \mu\text{m}$ ) než v původních granulovaných vzorcích a zároveň ISP strusky obsahují vyšší koncentrace než strusky z Waelz procesu. Při loužení v simulovaných gastrických podmínkách (0.4 M glycin, pH 1.5, 1 hodina při 37 °C) došlo k rozpouštění struskového skla, fylosilikátů a karbonátů. Naopak oxidy a hydroxidy Fe zůstávají ve zbytkovém vzorku a jsou tedy stabilní během loužení. Relativní biopřístupnost dosahuje vysokých hodnot u všech kontaminantů (až 82 % Cd, 92 % Pb, 100 % V a 81 % Zn) a je vyšší u prachu z ISP strusek než u prachu z Waelz strusek. I při konzervativním scénáři denního příjmu 100 mg prachu za přesáhl příjem kontaminantů tolerovatelné denní dávky jak pro děti (všechny kontaminanty) tak pro dospělé (příjem Pb a V).

## ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on slags originating from Imperials Smelting Process (ISP) and Waelz metallurgical process in Kabwe, Zambia, where Pb-Zn ores have been historically processed. The aim of this thesis was to characterize the chemical and mineralogical compositions of the slags and to assess the bioaccessibility of contaminants (Cd, Pb, V, Zn) from the slag dusts in simulated gastric conditions to evaluate the potential health risks for humans. Slags are particularly enriched in Pb (up to 62700 mg/kg) and Zn (up to 190300 mg/kg). Main contaminants (Pb, Zn, V) are bound in the slag glass, Fe and Mn oxides and hydroxides and carbonates. Vanadium is largely bound in complex phases such as vanadates, phosphates and sulphates. Contaminant concentrations are higher in slag dust (fractions <48  $\mu\text{m}$  and <10  $\mu\text{m}$ ) than in the original granulated slag samples and ISP slags generally exhibit higher concentrations than the Waelz slags. During the leaching in simulated gastric conditions (0.4 M glycine, pH 1.5, 1 hour at 37 °C), abundant slag glass, (phyllo)silicates and carbonates were dissolved. In contrast, Fe oxides and hydroxides remained in the residue and were therefore stable during the leaching. Relative bioaccessibility of contaminants was rather high (up to 82 % Cd, 92 % Pb, 100 % V and 81 % Zn) and was higher for ISP slags dust than for the Waelz slag dust. Even under a conservative scenario with daily intake of 100 mg of slag dust, contaminant intake exceeded tolerable daily intake (TDI) limits for children (all contaminants) and for adults (Pb and V).

## Obsah

1. ÚVOD.....	1
1.1. Metalurgie Pb-Zn rud.....	1
1.1.1. Pražení .....	1
1.1.2. Imperial Smelting Proces (ISP).....	2
1.1.3. Waelz proces .....	3
1.2. Strusky z Pb-Zn metalurgie .....	5
2. KABWE.....	7
2.1. Popis území .....	7
2.2. Zdravotní rizika.....	8
3. MATERIÁL A METODIKA .....	9
3.1. Odběr a zpracování vzorků.....	9
3.2. Chemická analýza .....	10
3.3. Mineralogická analýza .....	10
3.4. Test biopřístupnosti.....	11
4. VÝSLEDKY .....	12
4.1. Chemismus strusek .....	12
4.2. Mineralogie strusek.....	12
4.3. Biopřístupnost kontaminantů.....	18
4.4. Výpočet rizik pro člověka .....	20
5. DISKUZE.....	23
6. ZÁVĚR .....	25
Literatura.....	26

### **Seznam obrázků:**

Obr. 1: Fázový diagram Fe-Zn-O (Jandová a kol. 2018).

Obr. 2: Schéma ISP pece (Jandová a kol. 2018).

Obr. 3: Schéma Waelz procesu (Jandová a kol. 2018).

Obr. 4: Ternární diagramy systému  $\text{SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$  s zobrazením chemického složení metalurgických strusek (Piatak a kol. 2015).

Obr 5: Distribuce Pb a Zn v okolí hutě v Kabwe. Kontury znázorňují měření v povrchové vrstvě, body pak podpovrchová měření (Kříbek a kol. 2019).

Obr 6: Fotografie z hald a detaily granulovaných strusek v Kabwe, vlevo ISP struska, vpravo Waelz struska (Foto: V. Ettler).

Obr. 7: Snímky SEM ve zpětně odražených elektronech (BSE) pro vzorky prachů z ISP strusek K1 (a, b), K3 (c, d).

Obr. 8: Snímky SEM ve zpětně odražených elektronech (BSE) pro vzorky prachů z Waelz strusek K5 (a, b), K7 (c, d).

Obr. 9: RTG difraktogramy vzorků prachu z ISP strusek.

Obr. 10: RTG difraktogramy vzorků prachu z Waelz strusek.

### **Seznam tabulek:**

Tabulka 1: Chemismus strusek z Pb-Zn metalurgie (Piatak a kol. 2015).

Tabulka 2: Kalibrace přístroje, standardy a detekční limity při měření oxidů pomocí EPMA.

Tabulka 3: Kalibrace přístroje, standardy a detekční limity při měření sulfidů pomocí EPMA.

Tabulka 4: Koncentrace kontaminantů ve struskách a struskovém prachu vybraných vzorků (mg/kg).

Tabulka 5: Vybrané mikrosondové analýzy struskového skla z prachové frakce strusek (hm. %).

Tabulka 6: Vybrané mikrosondové analýzy vanadičnanů, fosfátů a sulfátů prachové frakce strusek s referenčními analýzami z databáze portálu webmineral.com (hm. %).

Tabulka 7: Biopřístupné koncentrace (mg/kg) a biopřístupná frakce (BAF %) uvolněná při loužení v simulovaných gastrických podmínkách struskového prachu pro frakce  $<48\ \mu\text{m}$  a  $<10\ \mu\text{m}$ .

Tabulka 8: Koncentrace potenciálních biopřístupných kontaminantů uvolněných z prachu při předpokládaném příjmu 100 mg, 280 mg a 1700 mg prachu za den.

Tabulka 9: Koncentrace potenciálních biopřístupných kontaminantů vyjádřená v násobcích TDI pro děti a dospělé. Tučně jsou vyznačeny hodnoty přesahující tolerovatelné denní dávky.

## 1. ÚVOD

Těžba a zpracování rud produkují odpady, které mohou znamenat environmentální zátěž pro krajinu. Společně s usazováním prachu z kouře z hutí může být z hald a odkališť odnášen jemný materiál a kontaminovat vzduch a půdu v blízkém okolí zdroje znečištění (Kříbek a kol. 2019, Tembo a kol. 2006).

V Kabwe v Centrální provincii Zambie mezi lety 1906–1994 probíhala těžba a zpracování Pb-Zn rud. Produkce byla zdrojem znečištění ovzduší a půdy, zejména olovem (Pb), kadmíem (Cd), zinkem (Zn) a mědí (Cu) (Kříbek a kol. 2019). Zdrojem znečištění byly jak prachové částice pocházející z těžebních a hutních provozů během produkce tak i částice dodnes unášené větrem z hald a odkališť. Koncentrace kontaminantů sleduje trend proudění větru v okolí těžebního závodu (Bose-O'Reilly a kol. 2018, Kříbek a kol. 2019).

Kontaminace půd sebou nese zdravotní rizika pro místní obyvatelstvo. Kontaminanty se do těla mohou dostat vdechnutím nebo polknutím prachových částic, ze špatně omytých místních plodin, nebo z plodin pěstovaných na kontaminovaných půdách (Kříbek a kol. 2019). Děti jsou v tomto ohledu zranitelnější, protože jsou zdroji prachu blíže a často tráví na prašné zemi čas při hrách (Kříbek a kol. 2019, Yabe a kol. 2018).

Tato práce se zabývá gastrickou biopřístupností kontaminantů z prachových částic z Pb-Zn strusek v okolí města Kabwe v Zambii, jejichž vliv dosud nebyl studován. Součástí práce je také mineralogická analýza vzorků, za účelem charakterizace vazby kontaminantů v pevné fázi (RTG difrakce, optická mikroskopie, elektronová mikroskopie a elektronová mikrosonda). Výsledky této práce byly v květnu 2020 odeslány k publikaci do časopisu *Chemosphere* (experimentální část byla financována díky projektu GAČR 19-18513S).

### 1.1. Metalurgie Pb-Zn rud

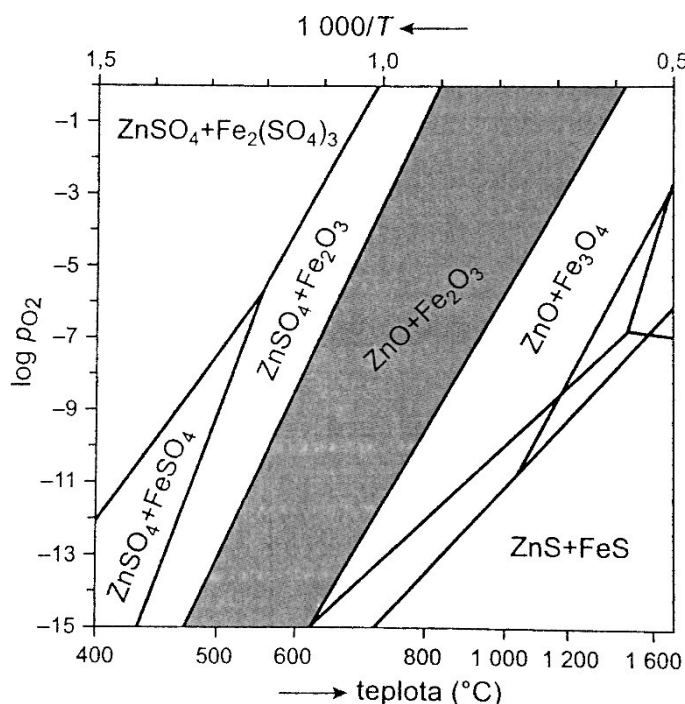
Pro zpracování olovněných rud se zpravidla používají tavící metody v hutnických pecích. Metalurgie zinku je rozmanitější a obsahuje metody pyrometalurgické, elektrolytické a hydrometalurgické. V rámci práce popíšu pouze dvě metody zpracování používané v Kabwe – Imperial Smelting Proces (ISP) a Waelz proces.

#### 1.1.1. Pražení

V případě výroby zinku ze sulfidických koncentrátů pomocí pyrometalurgických metod se pražení provádí v aglomeračních pásech. Sulfid zinku se oxiduje v teplotách okolo 1000 °C (Obr. 1). Pražením dochází k uvolnění síry v podobě SO<sub>2</sub>. Během dvoustupňového pražení dochází snížení obsahu síry v aglomerátu na 6–8 % v prvním stupni a na <1,5 % v druhém stupni (Jandová a kol. 2018). Olovo se pro další zpracování taktéž praží za účelem uvolnění síry ze vsázky a oxidaci olova. Pražení probíhá



v peci ve dvou fázích. V první fázi je vsázka o mocnosti 4–8 cm zapálena, dochází k zažehnutí exotermní reakce a zažehnutá vrstva je zasypána dalším materiálem (až 50 cm mocná vrstva). Vzduch do pece je v této fázi vháněn shora. Druhá fáze probíhá se vzduchem vháněným ze spodní části vsázky a díky procházejícímu vzduchu dochází k propagaci reakce celou vrstvou vsázky (Rojas a kol. 2019).

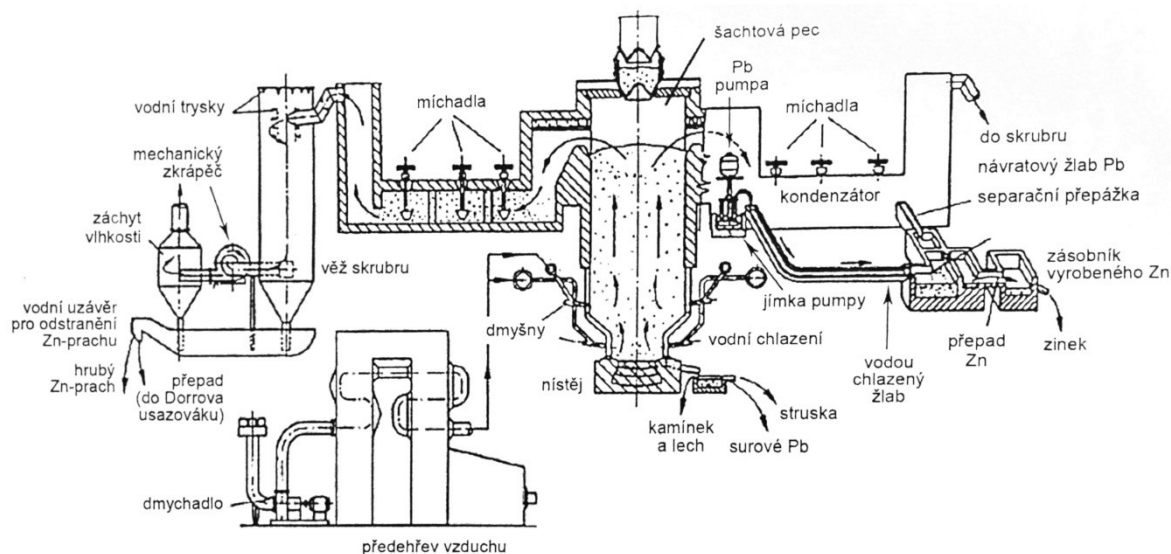


Obr. 1: Fázový diagram Fe-Zn-O (Jandová a kol. 2018).

### 1.1.2. Imperial Smelting Proces (ISP)

Pomocí této metody se Zn a Pb získávají současně. ISP využívá speciální šachtovou pec, ze které opouští plyny pec o teplotě 1000 °C (oproti 200 °C u normálních šachtových pecí) (Jandová a kol. 2018, Habashi 1997). Vsázka koncentráту je doplněna o koks, který je zároveň palivem i redukčním činidlem v reakcích. Vsázka se přehřívá na 800 °C. Při teplotě okolo 1200 °C dochází k reakci a uvolnění plynného zinku. Olovo a další kovy, kamínek a struska jsou odvedeny výpustí ve spodní části pece (Obr. 2) (Jandová a kol. 2018).

Páry zinku jsou odváděny do skrápěcího kondenzátoru, kde jsou sprchovány roztaveným olovem. Kondenzátor je udržován při teplotě 550 °C. Kapky olova na sebe vážou plynný zinek, který následně kondenzuje. Během chladnutí na teplotu 440 °C se kapaliny zinku a olova oddělují díky jejich vzájemné nemísivosti při nižších teplotách (teplota výtoku). Olovo se pak vrací do kondenzátoru jako chladicí a kondenzační činidlo. Zinek se může přímo odlévat, většinou pak obsahuje příměs 0,7–3 % Pb, <0,2 % Fe, a až 0,3 % Cd, nebo je přímo rafinován (Jandová a kol. 2018).



Obr. 2: Schéma ISP pece (Jandová a kol. 2018).

Měď je zachycena v kamínku (v případě že je dostupný dostatek síry) nebo v aglomerátu v podobě oxidů mědi. Část zinku je zachycena zpravidla ve struskách (Jandová a kol. 2018).

Sloučeniny antimonu a arsenu jsou redukovány a zachyceny v aglomerátu. Část těchto polokovů je také zachycena ve struskách. Pokud je vsázka bohatá arsenem a jsou přítomny i další kovy, mohou vznikat kovové arsenidy (Habashi 1997).

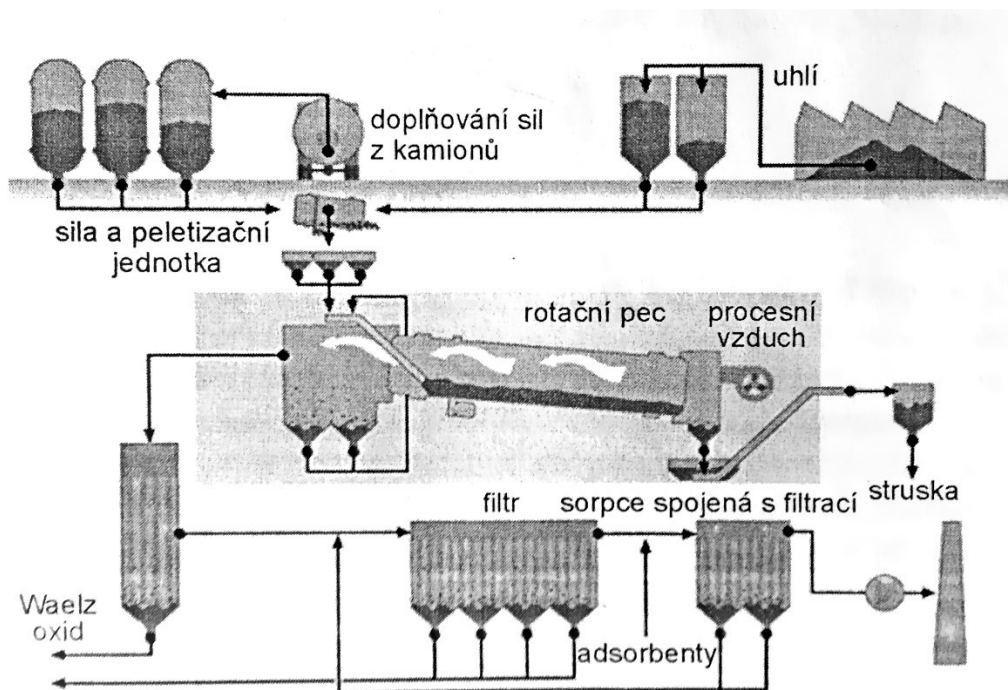
ISP strusky zpravidla obsahují velké množství železa v podobě kovu nebo Fe fází. Větší obsah kovového Fe je nežádoucí a vzniká při vysoké teplotě procesu. Obsah Zn ve struskách zpravidla nedosahuje 6 %, obsah Pb je <1 %. Komplexní chemismus strusek se dá vyjádřit pomocí poměru složek: CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Poměr CaO : SiO<sub>2</sub> se pohybuje mezi 0,8–1,4, poměr FeO : SiO<sub>2</sub> mezi 1,8–2,9 a poměr FeO : (CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mezi 0,7–1,2 (Sinclair 2005).

### 1.1.3. Waelz proces

Tento proces se používá pro získávání zinku ze sekundárních materiálů, nebo k přepracování důlních odpadů bohatých zinkem. Waelz odkazuje na pohyby (válení), ke kterým dochází v rotační peci (Sinclair 2005).

Do rotační pece se sází jemnozrný pražený agregát (oxidy zinku), tavidla a uhlí ve formě pelet. Vsázka se pohybuje gravitačním působením po stěně mírně skloněné pece. Proti směru pohybu vsázky se pohybují vhněné plyny (Obr. 3). Reakční zóna pece se nachází uprostřed válce. Teploty zde dosahují 1100–1200 °C, teplota závisí na složení vsázky (Sinclair 2005), a dochází k redukci kovů. Zinek, olovo a halogeny se vypařují do pece a jsou oxidovány tak, aby nedocházelo k jejich srážení a usazování na stěnách pece. Kovové železo zůstává v pastovité formě ve vsázce (Jandová a kol. 2018).

Pro ideální funkčnost pece je potřeba udržovat konstantní podmínky, vsázka musí mít sypkou formu a být schopna valivého pohybu. Pokud dojde ke spékání nebo lepení materiálu na stěny pece, dochází ke snížení reakčního povrchu nebo vzniku akrečních prstenců. Pro snížení nebezpečí vzniku akrečních prstenců se do vsázky přidává nadbytek koksu, který je schopen redukovat tavené fáze. Důležitá je zrnitost přidaného koksu, jelikož příliš jemný koks může naopak zapříčinit spékání vsázky. Pro zvýšení teploty tavení a omezení spékání vsázky se přidávají tavidla. Pro tento účel se nejčastěji používá vápno nebo vápenec. To také snižuje loužitelnost environmentálně rizikových kovů ze strusek a pomáhá tak dosáhnout bezpečnostních standardů pro následné zacházení s metalurgickým odpadem. Přidaný koks může tvořit 25–40 % vsázky. Pro redukci nákladů na materiál se koks ze zbylé strusky recykluje.



Obr. 3: Schéma Waelz procesu (Jandová a kol. 2018).

Strusky z procesu obsahují okolo 2 % zinku, okolo 0,3 % olova a 30–35 % železa. Železo se ve struskách vyskytuje převážně v kovové formě a může tak být odstraněno magnetickou separací. Strusky dále obsahují různé množství koksu, vápna a silikátů v závislosti na procesu. Strusky zpravidla odpovídají loužicím kritériím pro nakládání s odpady.

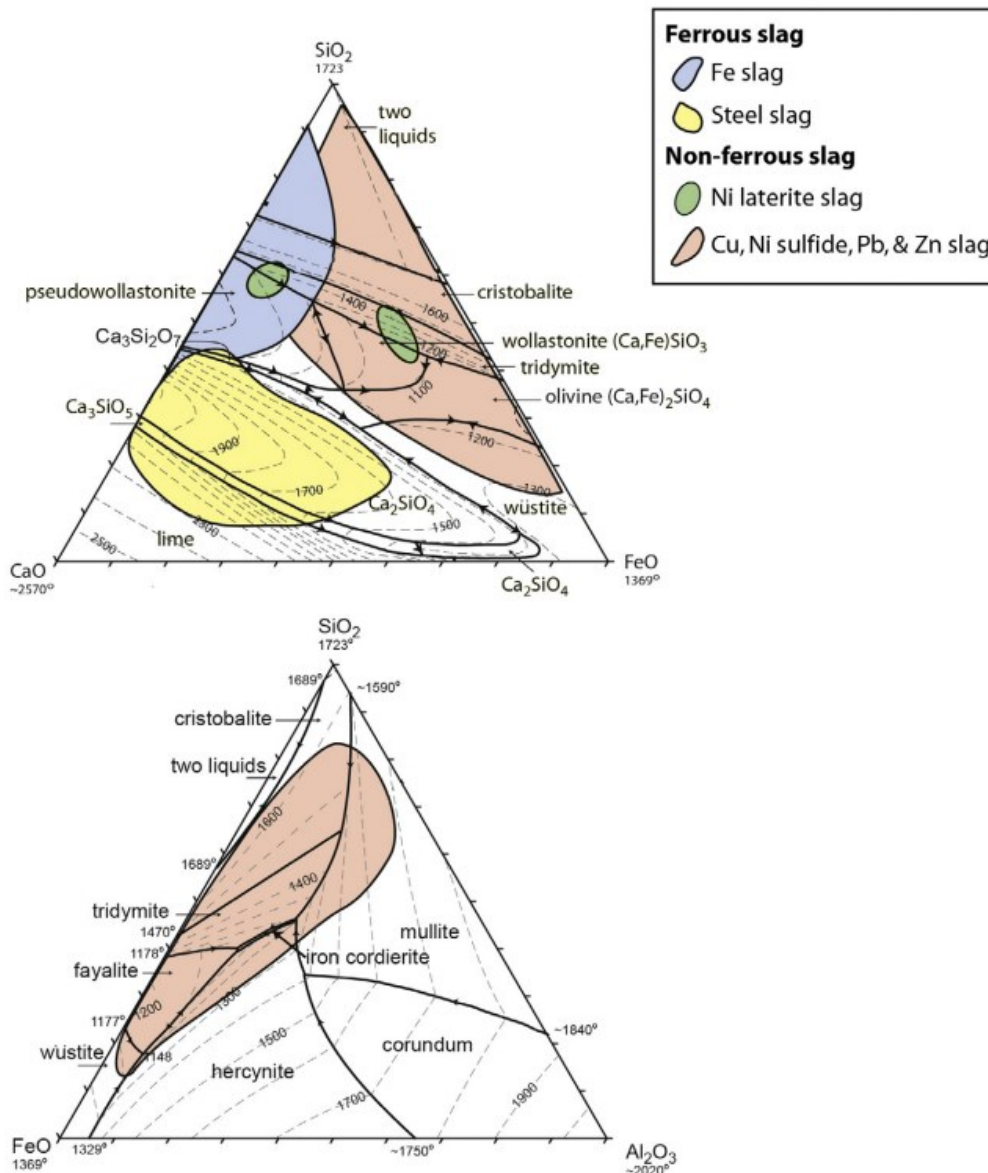
Výsledkem Waelz procesu jsou páry s vysokým obsahem zinkového oxidu v podobě prachu. Obsah zinku se pohybuje mezi 58–65 %. Často se v prachu vyskytuje i olovo v podobě síranů (Sinclair 2005).

## 1.2. Strusky z Pb-Zn metalurgie

Mineralogické a chemické složení strusek se liší a je závislé na složení vsázky (ruda, palivo, tavidla) a na procesu zpracování (Ettler a kol. 2001). Obecně mohou strusky z výroby olova a zinku obsahovat kovové fáze, oxidy (spinelidy), silikáty (olivín, melilit), sulfidy, arsenidy, živce a sklo (Ettler a kol. 2000, Ettler a kol. 2001, De Andrade Lima a Bernardez 2011, Piatak a kol. 2015, Warchulski 2016). Olovo a zinek ve struskách jsou vázány převážně na sulfidy, i když značné množství těchto prvků lze nalézt i v oxidech, silikátech a ve skle (Ettler a kol. 2001, Ettler a Johan 2014). Pomocí ternárních diagramů (Obr. 4) lze stanovit průměrné mineralogické složení a odhadnout teploty tavení v peci (Habashi 1997, Piatak a kol. 2015). Rychlým zchlazením struskové taveniny dochází zejména ke vzniku skla; takové strusky mají menší zastoupení krystalických fází (Ettler a kol. 2014).

Strusky ze zpracování Pb-Zn rud obsahují zpravidla velké množství železa. V závislosti na teplotě tavení se železo ve struskách vyskytuje buď ve formě kovu nebo Fe fázích. Průměrný obsah FeO ve struskách se pohybuje mezi 15–26 hm.%. Podstatnou složkou je také křemík, který je ze vsázky zcela zachycen ve struskách, průměrný obsah SiO<sub>2</sub> se pohybuje mezi 35–37 hm.%. Síra se ve struskách nachází ve velmi nízkých obsazích (průměr: 1 %), většina S je během pražení uvolněna v podobě SO<sub>2</sub> do plynné fáze. Obsah stopových prvků (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) je závislý na složení vsázky, nejvíce však tyto strusky obsahují Pb a Zn. Průměrný obsah Pb se pohybuje v rozmezí 7300–90700 mg/kg a u Zn v rozmezí 31200–56600 mg/kg. Chemismus strusek podle Piatak a kol. (2015) je shrnut v tabulce 1.

Zvětráváním strusek vznikají sekundární minerály, kam patří zejména (oxyhydr)oxidy Fe (hematit [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], goethit [FeO(OH)]), zinkit [ZnO], kuprit [Cu<sub>2</sub>O] a sulfáty (zejména sádrovec [CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O], anhydrit [CaSO<sub>4</sub>], anglesit [PbSO<sub>4</sub>], hexahydrit [MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O] a jarosit [KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]). Zvětráváním struskového skla a primárních sulfidů a intermetalických sloučenin se mohou uvolňovat stopové prvky do okolního prostředí a kontaminovat jej (Bril a kol. 2008, Ettler a kol. 2002, Ettler a kol. 2003, Piatak a kol. 2015).



Obr. 4: Ternární diagramy systému SiO<sub>2</sub>-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO s zobrazením chemického složení metalurgických strusek. Strusky z výroby Pb a Zn jsou znázorněny červenou barvou (Piatak a kol. 2015).

Strusky z Kabwe jsou na výstupu z pece granulovány ve vodní lázni a vzniká substrát s částicemi o velikosti okolo 5 mm; zejména jemnou frakci může z hald unášet vítr a kontaminovat okolní půdu (Ettler a kol. 2009). To má za následek nejen environmentální problémy, ale také přímé zdravotní riziko pro obyvatele v blízkosti odkališť. Jemný prach unášený z odkališť a struskových hald se může usazovat na povrchu půdy nebo místních plodin. Je pak dostupný k náhodnému vdechnutí nebo polknutí. V těle se z jemných částic mohou uvolňovat kontaminanty (toxické kovy a polokovy) a zvyšovat tak zdravotní rizika. Uvolňování kontaminantů lze pozorovat pomocí *in vitro* testů biopřístupnosti (Ettler a kol. 2014).

Tabulka 2: Chemismus strusek z Pb-Zn metalurgie (Piatak a kol. 2015).

hm. %	Pb strusky			Zn strusky		
	min.	max.	prům.	min.	max.	prům.
SiO <sub>2</sub>	17,6	54,6	36,7	2,04	57,1	35,2
TiO <sub>2</sub>	0,01	5	0,58	0,07	1,14	0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,74	11,1	4,94	0,9	21,9	14,3
FeO tot.	3,16	59,6	26,1	0,88	33,7	15,5
MgO	0,37	5,44	1,67	0,61	10,7	4,02
MnO	0,09	8,95	2,45	0,01	1,21	0,3
CaO	0,45	23,1	9,41	0,18	23,6	11,1
K <sub>2</sub> O	0,23	2,58	1,21	0,04	3,91	1,22
Na <sub>2</sub> O	0,02	1,4	0,36	0,05	3,93	0,89
S	0,12	3,4	0,85	0,08	2,68	1,08

mg/kg						
As	87	2900	491	1	10,7	1270
Ba	169	190000	20600	76	2560	1100
Cd	0,3	700	99,2	0,8	191	27
Co	6,1	185	41,1	8,5	242	40,2
Cr	19	700	82,3	4	103	78,4
Cu	88,5	7550	2500	16	6360	727
Ni	5,6	240	97,1	24,3	107	46,8
Pb	5000	319000	90700	1,9	62300	7300
Zn	701	120000	31200	212	380000	56600

Objem frakce <10 µm ve struskách se pohybuje mezi 3–19 % (Ettler a kol. 2014, Ettler a kol. 2019). Jemnější prach může potenciálně uvolnit větší množství kontaminantů, díky většímu specifickému povrchu. Jemný prach také zpravidla vykazuje vyšší koncentrace kontaminantů než strusky samotné. Rozdíl v koncentraci hlavních prvků v prachu a v původních struskách je minimální. Hlavními komponenty struskových prachů jsou Si, Fe, Ca, Al a Mg. Složení prachu je závislé na složení strusek, a tedy na původní vsázce vstupující do tavicího procesu (Ettler a kol. 2014, Ettler a kol. 2019).

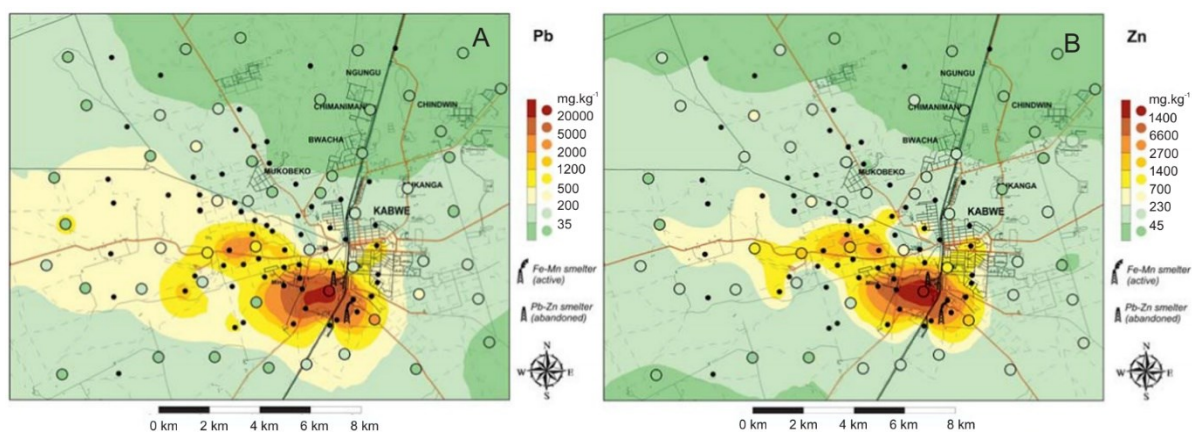
## 2. KABWE

### 2.1. Popis území

Kabwe se nachází v centrální provincii Zambie zhruba 110 km severně od hlavního města Lusaka. Ložisko Pb-Zn rud bylo objeveno v roce 1902 v dolomitových horninách neoproterozoického stáří. Hlavní význam měly převážně vrstvy masivního dolomitu a kalcitem bohaté vrstvy s roztroušenou Pb-Zn mineralizací. Sulfidickou rudní mineralizací tvoří sfalerit (ZnS), galenit (PbS), pyrit (FeS<sub>2</sub>),

v menší míře chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), covelin ( $\text{CuS}$ ) a chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Další minerály, nacházející se v oxidické části zrudnění jsou křemen ( $\text{SiO}_2$ ), cerusit ( $\text{PbCO}_3$ ), willemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) a také minerály obsahující As, V, Mo, Ge. Rudní ložiska jsou zakryta vrstvou metasedimentů (pískovec, prachovec, konglomerát). Za 88 let těžby (1906–1994) důl v Kabwe vyprodukoval 1.8 Mt zinku, 0.8 Mt olova a menší množství Ag (79 t),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (7820 t), Cd (235 t) a Cu (64 t) (Kamona a Friedrich 2007).

Testy půdy (Tembo a kol. 2006, Kříbek a kol. 2019) prokázaly kontaminaci půdy v důsledku zpracování rud. Zinek a Pb jsou hlavní kontaminanty, jejich koncentrace je ve svrchních vrstvách půdy mnohonásobně vyšší než ve vrstvách hlubších. Naopak Cr, Fe a Ba se ukázaly být prvky, které jsou řízeny geochemií podloží. Rozsah znečištění má severovýchodní trend (Obr. 5) odpovídající proudění větru ve směru Z–SZ od hutě a původního těžebního závodu.



Obr 5: Distribuce Pb a Zn v okolí hutě v Kabwe. Kontury znázorňují měření v povrchové vrstvě, body pak podpovrchová měření (Kříbek a kol. 2019).

## 2.2. Zdravotní rizika

Vysoký obsah Pb a Zn v půdě má negativní dopad na zdraví obyvatel. Práce zabývající se koncentrací kontaminantů v krvi (Yabe a kol. 2015, Yabe a kol. 2020) prokazují zvýšené hodnoty Pb a Zn v tělních tekutinách (krvi, moči) místních obyvatel. Výsledky ukázaly, že všechny vzorky, odebrané u dětí do sedmi let, měly zvýšenou koncentraci Pb nad úroveň definovanou světovou zdravotnickou organizací (WHO) ( $>5 \mu\text{g/dL}$ ). Yabe a kol. (2018) ukázali pozitivní korelaci mezi koncentrací Pb v krvi, moči a výkalech. Koncentrace byla extrémně vysoká (až 2252 mg/kg suché váhy ve výkalech, až 2914 mg/L v moči). V městských částech Chowa, Kasanda a Makululu byly naměřeny průměrné hodnoty 39, 82.2 a 57.1  $\mu\text{g/dL}$  s nejvyšší hodnotou až 427.8  $\mu\text{g/dL}$  (Yabe a kol. 2015). Podle posledního výzkumu Yabeho a kol. (2020) provedeném na vzorku rodin místní populace mají hodnoty Pb v krvi dětí vyšší než rodiče. Nebyla prokázána žádná variabilita mezi pohlavími ani mezi věkově rozdělenými skupinami dětí (3 roky; 4–9 let). Pozitivní korelace však byla zaznamenána mezi nemluvnaty a matkami. Pouhých 30 % testovaných nepřekročilo hranici 5  $\mu\text{g/dL}$ . Celkem 23 %



testovaných dětí přesáhlo hodnotu 45 µg/dL, tedy hranici pro zahájení detoxikační (chelatační) léčby. Celkem 5 z dětí přesáhlo hodnotu 100 µg/dL, žádný z dospělých tuto hodnotu nepřesáhl.

Děti jsou náchylnější na vznik potíží spojených se zvýšenou hladinou Pb v krvi projevující se anemií, bolestí břicha a hlavy, slabostí a záchvaty. Pro jedince s hodnotami nad 45 µg/dL je doporučen lékařský zásah. U hodnot na 60 µg/dL jsou zaznamenány případy navození kómatu a dokonce smrti (Yabe a kol. 2018, Yabe a kol. 2020).

### 3. MATERIÁL A METODIKA

#### 3.1. Odběr a zpracování vzorků

Strusky z hutních provozů v Kabwe (ISP i Waelz proces) byly granulovány na výstupu z pece a uloženy na blízké hlady. Velikost zrna je zpravidla <5 mm, ale příležitostně se vyskytují i větší částice (Obr. 6). Z hald v areálu hutě byly z hald odebrány alikvotní vzorky odpadů z IS procesu (K1–K4) a Waelz procesu (K5–K7). Ty byly homogenizovány a namlety na analytickou jemnost v achátových miskách pomocí planetárního mlýnu (Retsch PM 400, Německo) pro chemickou a mineralogickou analýzu. Z původního vzorků K1, K3, K5 a K7 byly sítováním v suchém stavu odděleny frakce o velikosti <48 µm (Uhelon 120T, Silk & Progress, s.r.o, Brněnec) a <10 µm (PM<sub>10</sub>) (SEFAR AG, Švýcarsko) pro získání částic, které mohou potenciálně vstupovat do trávicího nebo dýchacího ústrojí, za účelem měření biopřístupnosti kontaminantů.



Obr 6: Fotografie z hald a detaily granulovaných strusek v Kabwe, vlevo ISP struska, vpravo Waelz struska (Foto: V. Ettler).



### 3.2. Chemická analýza

Chemismus materiálu by stanoven pomocí silikátové analýzy a analýzy stopových prvků v Laboratořích geologických ústavů (LGÚ) a na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ) PřF UK (Laboranti: doc. RNDr. Ladislav Strnad, PhD., Ing. Věra Vonásková, Lenka Jílková). Namletý vzorek o hmotnosti 0,2 g byl rozpouštěn v teflonových nádobkách (Savillex<sup>®</sup>, USA) směsí 10 ml HF (49% obj.) a 0,5 ml HClO<sub>4</sub> (70% obj.) přes noc při teplotě 130 °C. Směs byla odpařena téměř do sucha a proces byl opakován s 5 ml HF a 0,5 ml HClO<sub>4</sub>. Zbytek byl poté rozpuštěn v HNO<sub>3</sub> (2% obj.) a zředěn na 100 ml. Koncentrace As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V a Zn byly v získaných roztocích stanoveny pomocí emisní spektrometrie (ICP-OES, Agilent 5110, USA) nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, ThermoScientific, iCAP, Německo).

### 3.3. Mineralogická analýza

Předběžný mineralogický výzkum proběhl v laboratoři optické mikroskopie ÚGMNZ PřF UK na polarizačním mikroskopu Leica MPS60 DM LP (Německo). Vzorky byly pozorovány v odraženém světle. Optická analýza sloužila pro vytipování částic pro elektronovou mikroskopii.

Fázové složení bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakce (RTG analýza) na přístroji PANalytical X'pert Pro (PANalytical, Nizozemsko) s detektorem X'Celerator (CuK $\alpha$ , 40kV, 30 mA, 2-80° 2 theta, krok 0,02°, načítací čas 150 s) (operátor: doc. Petr Dražota).

Z frakce <48  $\mu$ m byly připraveny leštěné nábrusy pro elektronovou mikrosundu (EPMA) JEOL JXA-8530F (JEOL, Japonsko) vybavenou Shottkyho katodou (FEG, field emission gun) pro skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) a energetickou dispersní spektroskopii (EDS). Pro kvantitativní chemickou analýzu byl použit stejný přístroj. Měření probíhalo při urychlovacím napětí 20 kV a intenzitě proudu svazku 30 nA. Detailní podmínky měření pro mineralogickou analýzu jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3. Celkem bylo za asistence Dr. Radima Jedličky (ÚPSG, PřF UK) provedeno ~160 EMPA a ~230 EDS měření.

Tabulka 2: Kalibrace přístroje, standardy a detekční limity při měření oxidů pomocí EPMA.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	Detekční limit (hm.%)
Si	K $\alpha$	TAP	křemen	SiO <sub>2</sub>	0,04
Al	K $\alpha$	TAP	oxid hliníku	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
P	K $\alpha$	TAP	apatit	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,08
Cl	K $\alpha$	PETJ	tugtupit	Na <sub>4</sub> AlBeSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Cl	0,01
K	K $\alpha$	PETJ	sanidin	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,01
Ca	K $\alpha$	PETJ	diopsid	MgCaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0,02
S	K $\alpha$	PETJ	anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	0,14
Ba	L $\alpha$	PETJ	baryt	BaSO <sub>4</sub>	0,05
Ti	K $\alpha$	PETJ	rutil	TiO <sub>2</sub>	0,04
V	K $\alpha$	PETJ	vanad	V	0,02
Pb	M $\alpha$	PETJ	krokoit	PbCrO <sub>4</sub>	0,05
Fe	K $\alpha$	LIFL	magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,03
Mn	K $\alpha$	LIFL	rhodonit	CaMn <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	0,03
Zn	K $\alpha$	LIFL	willemit	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0,05
Cu	K $\alpha$	LIFL	kuprit	Cu <sub>2</sub> O	0,02
Na	K $\alpha$	TAP	albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,03
Mg	K $\alpha$	TAP	oxid hořčíku	MgO	0,02
As	L $\alpha$	TAP	arzenid galia	GaAs	0,08

Tabulka 3: Kalibrace přístroje, standardy a detekční limity při měření sulfidů pomocí EPMA.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	Detekční limit (hm.%)
S	K $\alpha$	PETJ	markazit	FeS <sub>2</sub>	0,004
Pb	M $\alpha$	PETJ	galenit	PbS	0,019
Zn	K $\alpha$	LIF	sfalerit	ZnS	0,012
V	K $\alpha$	PETJ	vanad	V	0,005
Fe	K $\alpha$	LIFL	markazit	FeS <sub>2</sub>	0,008
Cu	K $\alpha$	LIFL	kuprit	Cu <sub>2</sub> O	0,008

### 3.4. Test biopřístupnosti

Test biopřístupnosti byl proveden v simulovaných gastrických podmínkách za předpokladu, že pohlcení prachových částic je hlavním cestou pro transport kontaminantů do lidského těla. Test proběhl jak pro frakci <48  $\mu\text{m}$ , která ulpívá na rukou a <10  $\mu\text{m}$ , která normálně vstupuje do dýchacího ústrojí. Bylo však zjištěno, že větší částice z této frakce (10–4  $\mu\text{m}$ ) jsou zachyceny a eliminovány v horních partiích dýchacího ústrojí, vykašlávány a společně se slinami jsou polknuty a transportovány do trávicího ústrojí (Brown a kol. 2013, Kastury a kol. 2017).

Loužení proběhlo podle jednokrokového extrakčního testu dle protokolu US EPA (2007), který byl pro Pb validován pomocí *in vivo* testů. Vzorek (0,1 g) byl loužen v 0,4 M roztoku glycinu (10 ml) s pH upraveným na  $1,5 \pm 0,05$  pomocí HCl (Merck, Německo). Vzorčky byly 1 hodinu třepány v inkubátoru GFL 3032 (GFL, Německo) při 37°C. Během inkubace bylo pravidelně měřeno pH pro případnou úpravu pomocí několika kapek koncentrované HCl. Při tomto experimentu však nedošlo k vychýlení pH větším než 0,5 a úpravy pH nebyly nutné. Po inkubaci byly změřeny hodnoty pH a Eh pomocí přístroje WTW Multi 3620 IDS s pH elektrodou SenTix® 940 elektrodou a SenTix® ORP-T 900-P pro měření redoxního potenciálu. Výluhy byly přefiltrovány přes membránový filtr (0,45  $\mu$ m, FisherScientific, USA), naředěny a koncentrace byly analyzovány (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn) pomocí ICP-OES nebo ICP-MS (operátor: prof. Martin Mihaljevič). Biopřístupné koncentrace kontaminantů vyjádřeny v mg/kg a převedeny na biopřístupné frakce (BAF, bioaccessible fraction; procentuální zastoupení z celkového obsahu).

## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Chemismus strusek

Koncentrace kontaminantů ve struskách a vybraných vzorcích struskových prachů jsou shrnuty v tabulce 4. Koncentrace jsou zpravidla vyšší ve struskovém prachu než v původních struskách. Koncentrace jednotlivých kontaminantů v jemné frakci byla naměřena v rozmezí (mg/kg): As (77–405), Cd (25–91), Co (73–130), Cr (56–1040), Cu (1080–5100), Ni (46–157), Pb (18400–62700), Sb (14–134), V (817–2610), Zn (25900–190300). Průměrná koncentrace hlavních kontaminantů (Cd, Pb, V, Zn) v prachových částicích z ISP strusek (K1, K3) byla 1,8–2,8 $\times$  vyšší než u prachů z Waelz strusek (K5, K7).

### 4.2. Mineralogie strusek

Chemická a mineralogická analýza ukazují na komplexní mineralogii. Ve všech vzorcích se vyskytuje značné množství skla ve formě úlomků. V některých částicích skla lze nalézt inkluze fází typické pro struskový materiál. Struskové sklo je silně nabohaceno Zn a Pb (až 48 hm.% ZnO a až 12 hm.% PbO). Některé fragmenty skla byly zcela nebo částečně alterovány a tvoří sekundární jílové minerály obsahující Zn (např. saukonit –  $[\text{Na}_{0,3}\text{Zn}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ) nebo fáze podobné hemimorfitu ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Obr. 7, 8). Jejich výskyt byl pozorován pomocí SEM (Obr. 8b, c, d) a potvrzen pomocí EPMA analýzy (kompletní data jsou k dispozici v Supplementary Material v práci Ettlera a kol. 2020a). Ve vzorcích se nachází množství na kovy bohatých karbonátů (kalcit –  $\text{CaCO}_3$ , dolomit –  $\text{CaMgCO}_3$ ) (Obr. 7, 8). Oxidy a hydroxidy Fe (goethit  $\text{FeO}(\text{OH})$ , lepidokrokrit –  $\text{FeO}(\text{OH})$  a hematit –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a také oxidy Mn jsou častými fázemi ve struskovém prachu (Obr. 7, 8). Dále se ve vzorcích nachází komplexní vanadičnany a fosfáty [například descloizit –  $(\text{Pb}, \text{Zn})_2(\text{OH})\text{VO}_4$ , pyromorfít  $(\text{Pb}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  a corkit  $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ] (Obr. 7, 8). Tyto fáze vážou značné

množství kontaminantů. U vzorků pozorujeme nízký obsah zinkitu (ZnO) a wüstitu (FeO) (Obr. 8d). Ve struskách se vzácně nachází primární rudní minerály jako například: covellin (CuS), pyrit (FeS<sub>2</sub>), pyrrhotin (Fe<sub>1-x</sub>S) a sfalerit (ZnS). Vyskytují se jako jednotlivá zrna, některá z nich s viditelným s alteračním lemem tvořeným (oxyhydr)oxidy Fe (Obr. 7c). Při pozorování strusek nebyly nalezeny žádné fáze, které by vázaly Cd. Všechny vzorky obsahují uhlíkové částice odpovídající zbytkům paliva po hoření v peci (Obr. 7, 8). Uhlíkové částice jsou častěji nalezeny u vzorků z Waelz procesu.

Tabulka 4: Koncentrace kontaminantů ve struskách a struskovém prachu vybraných vzorků (mg/kg).

Vzorek		As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
K1 (ISP)		59	9	33	132	1560	41	8600	3000	81100
K2 (ISP)		73	3	44	74	881	49	13200	2100	154000
K3 (ISP)		150	7	29	135	917	55	7800	2350	79000
K4 (ISP)		46	23	37	110	912	46	14350	2280	96800
K5 (Waelz)		230	14	28	133	1730	45	17100	2690	43000
K6 (Waelz)		95	7	23	298	834	44	8400	2530	56050
K7 (Waelz)		88	7	32	280	1170	54	6700	2330	29300
	frakce									
K1 (ISP)	<48 μm	95,4	65	112	96,8	4070	52,5	42300	2240	108700
	<10 μm	121	90,5	130	56,1	4670	61	57600	2190	154300
K3 (ISP)	<48 μm	76,9	64,5	72,7	78,3	1080	45,6	51200	2410	129300
	<10 μm	96,6	89	77	61,5	1210	48,4	62700	2420	190300
K5 (Waelz)	<48 μm	374	24,8	95,6	142	3550	64,4	47500	2410	82500
	<10 μm	405	29,6	93,5	156	5100	157,3	49100	2610	102600
K7 (Waelz)	<48 μm	78	24,5	81,9	929	1480	53,4	18400	848	25900
	<10 μm	86,4	30,6	104	1040	1870	60,5	23100	817	28200

Tabulka 5: Vybrané mikrosondové analýzy struskového skla z prachové frakce strusek (hm.%).

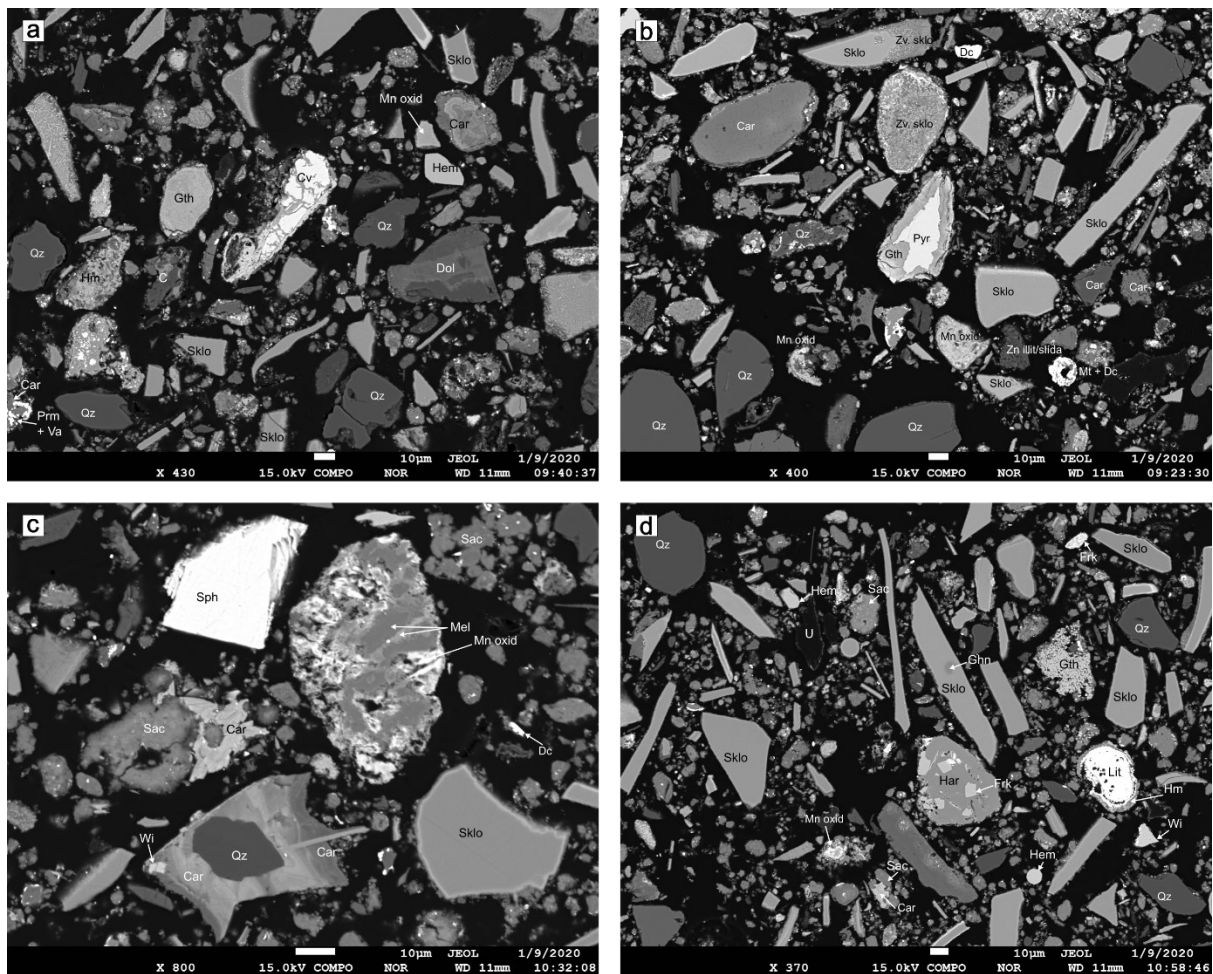
Vzorek Analýza	Primární sklo		Zvětralé sklo	
	K1	K5	K5	K7
	21	87	105	128
SiO <sub>2</sub>	29,81	35,09	26,92	16,36
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,05	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23	1,68	4,27	12,01
FeO	9,93	4,86	10,30	15,20
MnO	1,06	0,15	0,36	0,07
MgO	3,11	1,10	0,26	0,38
CaO	12,85	0,42	4,03	0,76
Na <sub>2</sub> O	0,62	0,44	0,68	0,11
K <sub>2</sub> O	0,14	0,03	0,05	0,69
PbO	11,73	0,40	0,41	32,04
ZnO	28,73	48,57	29,42	3,96
CuO	0,17	1,00	0,22	0,64
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	0,25	0,27	5,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6	0,23	0,47	1,69
SO <sub>3</sub>	-	5,14	4,75	-
Cl	0,02	0,03	0,19	0,02
Suma	101,39	99,37	82,66	89,71

- nebylo detekováno

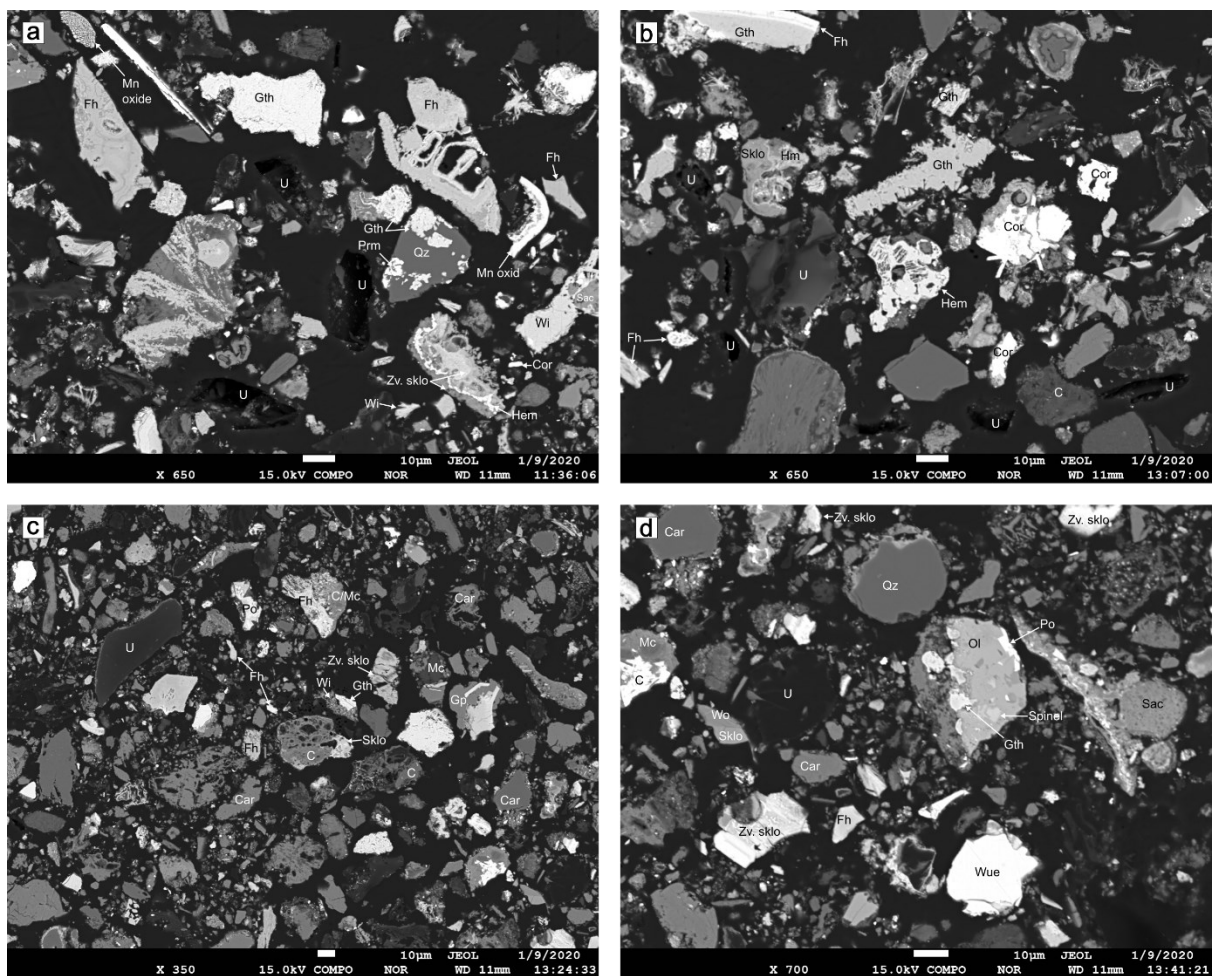
Tabulka 6: Vybrané mikrosondové analýzy vanadičnanů, fosfátů a sulfátů z prachové frakce strusek s referenčními analýzami z databáze portálu webmineral.com (hm.%).

Vzorek	K3	reference	K1	reference	K5	reference	K5	reference
Analýza	73		37		107		91	
Fáze	descloizit	<b>descloizit</b>	pyromorfit – vanadinit	<b>vanadinit</b>	pyromorfit	<b>pyromorfit</b>	corkit	<b>corkit</b>
SiO <sub>2</sub>	-	-	1,14	-	9,73	-	0,98	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0,04	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	-	0,15	-	-	-	2,45	-
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	1,95	-	1,30	-	2,11	-	27.20*	<b>35.87*</b>
MnO	0,05	-	0,04	-	0,05	-	0,16	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0,16	-	7,14	-	0,88	-	0,15	-
Na <sub>2</sub> O	0,31	-	0,05	-	0,05	-	0,07	-
K <sub>2</sub> O	-	-	0,02	-	0,03	-	0,05	-
PbO	52,55	<b>55,17</b>	69,62	<b>78,8</b>	73,04	<b>82,28</b>	34,02	<b>33,42</b>
ZnO	18,44	<b>20,12</b>	2,64	-	0,87	-	5,25	-
CuO	0,89	-	-	-	-	-	0,18	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,37	<b>22,48</b>	12,08	<b>19,26</b>	0,12	-	0,78	-
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	-	-	-	0,10	-	0,15	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	4,89	-	14,82	<b>15,7</b>	5,84	<b>10,63</b>
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	7,18	<b>11,99</b>
Cl	0,02	-	1,26	<b>2,5</b>	2,71	<b>2,61</b>	0,02	<b>8,09</b>
OH calc.	2,46	<b>2,23</b>	-	-	-	-	8,24	-
Cl=O	-0,01	-	-0,57	<b>-0,56</b>	-1,22	<b>-0,59</b>	-	-
Suma	97,60	<b>100</b>	99,75	<b>100</b>	103,29	<b>100</b>	92,75	<b>100</b>

- nebylo detekováno



Obr. 7: Snímky ze SEM ve zpětně odražených elektronech (BSE) pro vzorky prachů z ISP strusek K1 (a, b) a K3 (c, d). Zkratky: C – jílové minerály, Car – karbonáty (různé), Cor – corkit, Cv – covellin, Dc – descloizit, Dol – dolomit, Fh – ferrihydrit, Frk – franklinit, Ghn – gahnit, Gp – sádrovec, Gth – goethit, Har – hardystonit, Hem – hematit, Hm – hemimorfít, Lit – lithargit, Mc – slídy, Mel – melilit, Mt – mottramit, Ol – olivín, Po – pyrotin, Prm – pyromorfít, Pyr – Pyrit, Qz – křemen, Sac – sauconit, Sph – sfalerit, Sklo – částice struskového skla, Zv. sklo – částice alterovaného struskového skla různého složení, U – uhlíkové částice ze spalování paliva, Va – vanadinit, Wi – willemit, Wo – wollastonit, Wuc – wüstit.



Obr. 8: Snímky ze SEM ve zpětně odražených elektronech (BSE) pro vzorky prachů z Waelz strusek K5 (a, b) a K7 (c, d). Zkratky: C – jílové minerály, Car – karbonáty (různé), Cor – corkit, Cv – covellin, Dc – descloizit, Dol – dolomit, Fh – ferrihydrit, Frk – franklinit, Ghn – gahnit, Gp – sádrovec, Gth – goethit, Har – hardystonit, Hem – hematit, Hm – hemimorfít, Lit – lithargit, Mc – slídy, Mel – melilit, Mt – mottramit, Ol – olivín, Po – pyrrhotin, Prm – pyromorfít, Pyr – Pyrit, Qz – křemen, Sac – sauconit, Sph – sfalerit, Sklo – částice struskového skla, Zv. sklo – částice alterovaného struskového skla různého složení, U – uhlíkové částice ze spalování paliva, Va – vanadinit, Wi – willemit, Wo – wollastonit, Wue – wüstit.



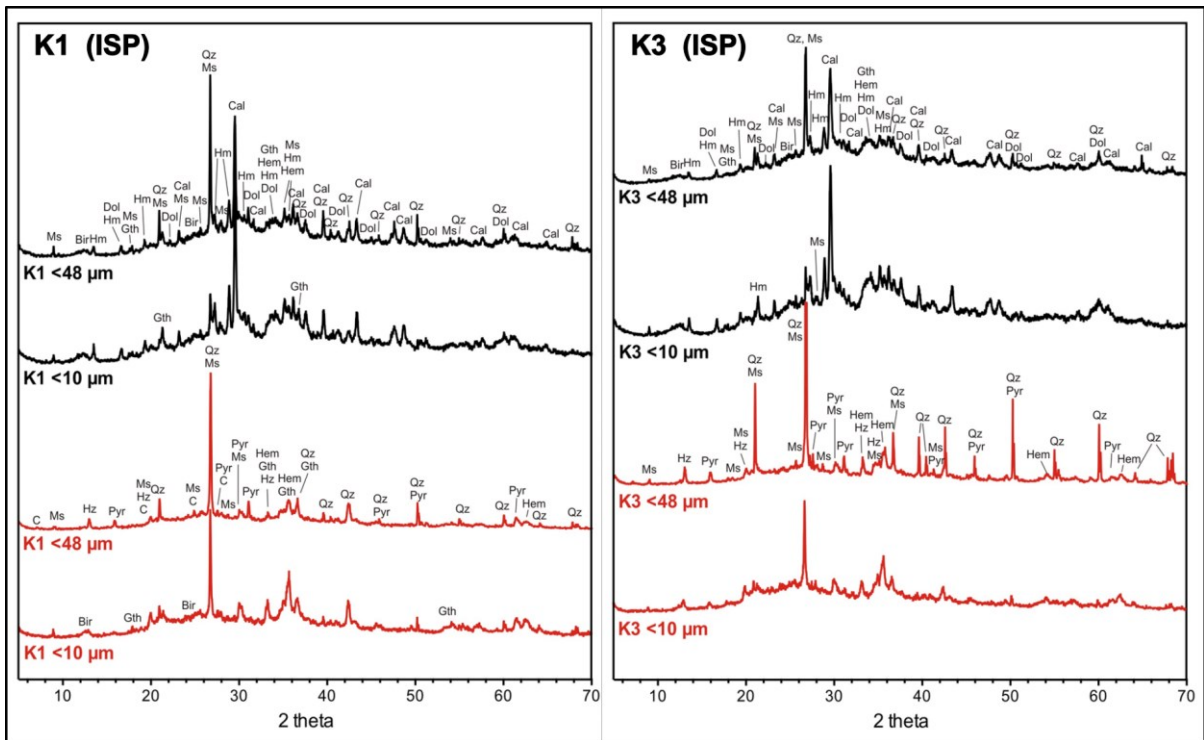
### 4.3. Biopřístupnost kontaminantů

Pro hlavní kontaminanty byly naměřeny následující hodnoty biopřístupných koncentrací (mg/kg): Cd (10–72,6), Pb (9760–60400), V (424–2195), Zn (14042–154900). Procentuální biopřístupnost (BAF) kontaminantů byla následující: Cd (42–82 %), Pb (24–96 %), V (21–100 %), Zn (54–81 %) (Tab. 7). Biopřístupné koncentrace kontaminantů v prachu pocházejícího z ISP strusek byly vyšší než v prachu z Waelz strusek a BAF odpovídá tomuto trendu. Zároveň byly hodnoty BAF vyšší pro frakce <10 µm než pro frakce <48 µm.

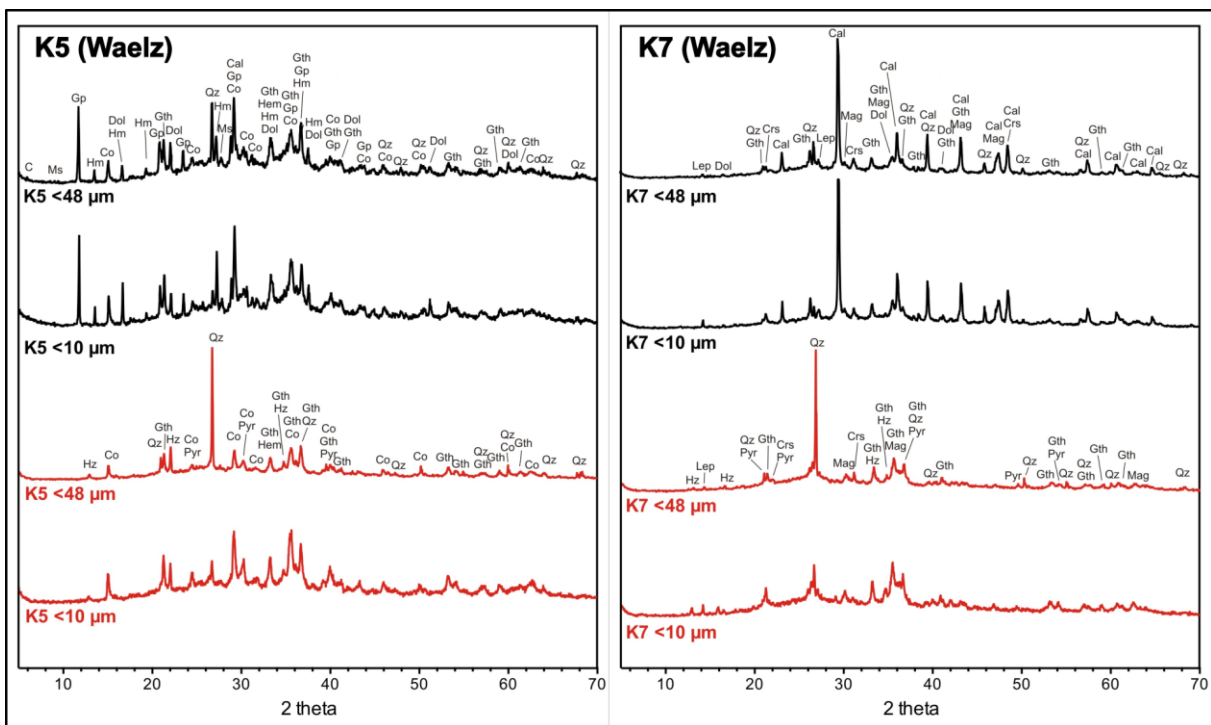
Tabulka 7: Biopřístupné koncentrace (mg/kg) a biopřístupná frakce (BAF %) uvolněná při loužení v simulovaných gastrických podmínkách struskového prachu pro frakce <48 µm a <10 µm.

Vzorek	Cd		Pb		V		Zn	
	mg/kg	BAF %	mg/kg	BAF %	mg/kg	BAF %	mg/kg	BAF %
K1 <48	45,8	71	31314	74	2070	92	72207	66
K1 <10	71,9	79	52769	92	2195	100	116012	75
K3 <48	51,2	79	47294	92	1967	82	102112	79
K3 <10	72,6	82	60439	96	1920	79	154862	81
K5 <48	10,4	42	11469	24	513	21	53657	65
K5 <10	16,1	54	14464	29	559	21	72837	71
K7 <48	15,1	62	9762	53	424	50	14042	54
K7 <10	21,2	69	13549	59	523	64	16467	58

Během loužení došlo ke změně mineralogického složení a částečnému až úplnému rozpouštění skla. Stejně tak dochází k rozpouštění karbonátů, sádrovce a hemimorfitu. Naopak křemen a fylosilikáty se během loužicího testu nerozpouštějí. Oxidy Mn se až na výjimky rozpouštějí. Rozpouštění je patrné na RTG záznamu původních vzorků a zbytkových vzorků po loužení (Obr. 9, 10). Naopak oxidy a hydroxidy Fe (goethit, hematit) a hydrozinkit  $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$ , zůstávají ve zbytkovém vzorku a zdají se tedy být stabilními během loužení.



Obr. 9: RTG difraktogramy vzorků prachu z ISP strusek. Černě jsou znázorněny původní vzorky, červeně pak vzorky po loužení. Zkratky: Bir – birnessit, C – jílové minerály, Cal – kalcit, Dol – dolomit, Gth – goethit, Hem – hematit, Hm – hemimorfit, Hz – hydrozinkit, Ms – muskovit, Pyr – pyromorfít, Qz – křemen.



Obr. 9: RTG difraktogramy vzorků prachu z ISP strusek. Černě jsou znázorněny původní vzorky, červeně pak vzorky po loužení. Zkratky: C – jílové minerály, Co – corkit, Dol – dolomit, Gp – sádrovec, Gth – goethit, Hem – hematit, Hm – hemimorfit, Hz – hydrozinkit, Lep – lepidokrokít, Mag – magnetit, Ms – muskovit, Pyr – pyromorfít, Qz – křemen.

#### 4.4. Výpočet rizik pro člověka

Potenciální dopad na lidský organismu je závislý na množství náhodně polknutého prachu. Expozice byly vypočítány pro denní příjem 100 mg prachu za den (konzervativní hodnota), 280 mg za den (geometrický průměr pro populace v subsaharské Africe) (Smolders a kol. 2019) a extrémní hodnotu 1700 mg za den (děti ve věku 4–15 v těžebních oblastech Konga) (Smolders a kol., 2019). Pro výpočet dávky kontaminantu byla pro porovnání použita data z kompilace Baarse a kol. (2001) a Tiesjema a Baarse (2009), které udávají hodnotu pozadového příjmu (BE, background exposure) a tolerovatelného denního příjmu (TDI, tolerable daily intake) na kg tělesné váhy člověka. Pro děti byly hodnoty spočítány na 10 kg váhy a pro dospělé na 70 kg tělesné váhy (Tab. 8). Hodnoty pozadového příjmu ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{den}$ ) jsou pro hlavní kontaminanty následující: Cd – 0,22, Pb – 0,6, V – 0,3 a Zn – 300. Hodnoty TDI ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{den}$ ) jsou pro studované kontaminanty následující: Cd – 0,5, Pb – 3,6, V – 2 a Zn – 500.

Při expozici vůči 100 mg polknutého prachu za den zejména Pb (jako hlavního kontaminant) u dětí přesahuje TDI limit 27–168 $\times$ . Pro dospělé je expozice vůči Pb vyšší až 21 $\times$  než hodnota TDI. Denní příjmy při expozici 100 mg prachu za den u Zn a Cd překračuje hodnoty TDI pouze u dětí, a to u vzorků ISP strusek (Zn až 3,1 $\times$ , Cd až 1,5 $\times$ ). U vzorků ISP strusek je tolerovatelný denní příjem V u dospělých překročen až 1,6 $\times$ , u vzorků Waelz strusek je příjem nižší (0,4 $\times$ ). U dětí přesahuje denní příjem V u ISP strusek až 11 $\times$  a u Waelz strusek až 2,8 $\times$  hodnotu TDI (Tab. 9).

Tabulka 8: Koncentrace potenciálních biopřístupných kontaminantů uvolněných z prachu při předpokládaném příjmu 100 mg, 280 mg a 1700 mg prachu za den.

<b>100 mg/den</b>	Cd	Pb	V	Zn	<b>1700 mg/den</b>	Cd	Pb	V	Zn
K1 <48 µm	5	3130	207	7220	K1 <48 µm	78	53200	3520	123000
K1 <10 µm	7	5280	219	11600	K1 <10 µm	122	89700	3730	197000
K3 <48 µm	5	4730	197	10200	K3 <48 µm	87	80400	3340	174000
K3 <10 µm	7	6040	192	15500	K3 <10 µm	123	103000	3260	263000
K5 <48 µm	1	1150	51	5370	K5 <48 µm	18	19500	872	91200
K5 <10 µm	2	1450	56	7280	K5 <10 µm	27	24600	949	124000
K7 <48 µm	2	976	42	1400	K7 <48 µm	26	16600	721	23900
K7 <10 µm	2	1360	52	1650	K7 <10 µm	36	23000	889	28000
ISP průměr	6	4800	204	11100	ISP průměr	103	81500	3460	189000
Waelz průměr	1,75	1230	50,3	3930	Waelz průměr	26,8	20900	858	66800

<b>280 mg/den</b>	Cd	Pb	V	Zn	<b>Limity příjmu (mg/den)</b>	Cd	Pb	V	Zn
K1 <48 µm	13	8770	580	20200	<b>dítě (10 kg)</b>				
K1 <10 µm	20	14800	615	32500	BE	2,2	6	3	3000
K3 <48 µm	14	13200	551	28600	TDI	5	36	20	5000
K3 <10 µm	20	16900	538	43400					
K5 <48 µm	3	3210	144	15000	<b>dospělý (70 kg)</b>				
K5 <10 µm	5	4050	156	20400	BE	15,4	42	21	21000
K7 <48 µm	4	2730	119	3930	TDI	35	252	140	35000
K7 <10 µm	6	3790	146	4610					
ISP průměr	19,8	13400	571	31200					
Waelz průměr	4,5	3450	141	11000					

Tabulka 9: Koncentrace potenciálních biopřístupných kontaminantů vyjádřená v násobcích TDI pro děti a dospělé. Tučně jsou vyznačeny hodnoty přesahující tolerovatelné denní dávky.

	Děti				Dospělí			
	Cd	Pb	V	Zn	Cd	Pb	V	Zn
<b>100 mg/den</b>								
K1 <48 µm	0,9	<b>87</b>	<b>10,3</b>	<b>1,4</b>	0,1	<b>12,4</b>	<b>1,5</b>	0,2
K1 <10 µm	<b>1,4</b>	<b>147</b>	<b>11</b>	<b>2,3</b>	0,2	<b>20,9</b>	<b>1,6</b>	0,3
K3 <48 µm	<b>1</b>	<b>131</b>	<b>9,8</b>	<b>2</b>	0,1	<b>18,8</b>	<b>1,4</b>	0,3
K3 <10 µm	<b>1,5</b>	<b>168</b>	<b>9,6</b>	<b>3,1</b>	0,2	<b>24</b>	<b>1,4</b>	0,4
K5 <48 µm	0,2	<b>31,9</b>	<b>2,6</b>	<b>1,1</b>	0	<b>4,6</b>	0,4	0,2
K5 <10 µm	0,3	<b>40,2</b>	<b>2,8</b>	<b>1,5</b>	0	<b>5,7</b>	0,4	0,2
K7 <48 µm	0,3	<b>27,1</b>	<b>2,1</b>	0,3	0	<b>3,9</b>	0,3	0
K7 <10 µm	0,4	<b>37,6</b>	<b>2,6</b>	0,3	0,1	<b>5,4</b>	0,4	0
ISP průměr	<b>1,2</b>	<b>133</b>	<b>10,2</b>	<b>2,2</b>	0,15	<b>19</b>	<b>1,48</b>	0,3
Waelz průměr	0,3	<b>34,2</b>	<b>2,53</b>	0,8	0,03	<b>4,9</b>	0,38	0,1
<b>280 mg/den</b>								
K1 <48 µm	<b>2,6</b>	<b>244</b>	<b>29</b>	<b>4</b>	0,4	<b>34,8</b>	<b>4,1</b>	0,6
K1 <10 µm	<b>4</b>	<b>410</b>	<b>30,7</b>	<b>6,5</b>	0,6	<b>58,6</b>	<b>4,4</b>	0,9
K3 <48 µm	<b>2,9</b>	<b>368</b>	<b>27,5</b>	<b>5,7</b>	0,4	<b>52,5</b>	<b>3,9</b>	0,8
K3 <10 µm	<b>4,1</b>	<b>470</b>	<b>26,9</b>	<b>8,7</b>	0,6	<b>67,2</b>	<b>3,8</b>	<b>1,2</b>
K5 <48 µm	0,6	<b>89,2</b>	<b>7,2</b>	<b>3</b>	0,1	<b>12,7</b>	<b>1</b>	0,4
K5 <10 µm	0,9	<b>113</b>	<b>7,8</b>	<b>4,1</b>	0,1	<b>16,1</b>	<b>1,1</b>	0,6
K7 <48 µm	0,8	<b>75,9</b>	<b>5,9</b>	0,8	0,1	<b>10,8</b>	0,8	0,1
K7 <10 µm	<b>1,2</b>	<b>105</b>	<b>7,3</b>	0,9	0,2	<b>15,1</b>	<b>1</b>	0,1
ISP průměr	<b>3,4</b>	<b>373</b>	<b>28,5</b>	<b>6,23</b>	0,5	<b>53,3</b>	<b>4,05</b>	0,88
Waelz průměr	0,88	<b>96</b>	<b>7,05</b>	<b>2,2</b>	0,13	<b>13,7</b>	0,98	0,3
<b>1700 mg/den</b>								
K1 <48 µm	<b>15,6</b>	<b>1480</b>	<b>176</b>	<b>24,6</b>	<b>2,2</b>	<b>211</b>	<b>25,1</b>	<b>3,5</b>
K1 <10 µm	<b>24,4</b>	<b>2490</b>	<b>187</b>	<b>39,4</b>	<b>3,5</b>	<b>356</b>	<b>26,6</b>	<b>5,6</b>
K3 <48 µm	<b>17,4</b>	<b>2230</b>	<b>167</b>	<b>34,7</b>	<b>2,5</b>	<b>319</b>	<b>23,9</b>	<b>5</b>
K3 <10 µm	<b>24,7</b>	<b>2850</b>	<b>163</b>	<b>52,7</b>	<b>3,5</b>	<b>408</b>	<b>23,3</b>	<b>7,5</b>
K5 <48 µm	<b>3,5</b>	<b>542</b>	<b>43,6</b>	<b>18,2</b>	0,5	<b>77,4</b>	<b>6,2</b>	<b>2,6</b>
K5 <10 µm	<b>5,5</b>	<b>683</b>	<b>47,5</b>	<b>24,8</b>	0,8	<b>97,6</b>	<b>6,8</b>	<b>3,5</b>
K7 <48 µm	<b>5,1</b>	<b>461</b>	<b>36,1</b>	<b>4,8</b>	0,7	<b>65,9</b>	<b>5,2</b>	0,7
K7 <10 µm	<b>7,2</b>	<b>640</b>	<b>44,5</b>	<b>5,6</b>	<b>1</b>	<b>91,4</b>	<b>6,4</b>	0,8
ISP průměr	<b>20,53</b>	<b>2270</b>	<b>173</b>	<b>37,9</b>	<b>2,93</b>	<b>324</b>	<b>24,7</b>	<b>5,4</b>
Waelz průměr	<b>5,33</b>	<b>581</b>	<b>42,9</b>	<b>13,4</b>	0,75	<b>83</b>	<b>6,15</b>	<b>1,9</b>

## 5. DISKUZE

Jemné částice struskového odpadu v Kabwe kontaminují okolní půdu a mohou představovat zdravotní riziko pro místní obyvatele (Bose-O'Reilly a kol., 2018, Kříbek a kol., 2019). Strusky obsahují velké množství skla nabohaceného zejména Pb a Zn. Ettler a kol. (2001) poukazují že sklo ve struskách je náchylnější na rozpouštění ve vodném prostředí. Gastrické testy a následná RTG analýza zbytkových vzorků po extrakci prokázaly, že sklo se během loužení snadno rozpouští a uvolňuje vázané kontaminanty do roztoku (Pb, Zn) (Obr. 9, 10). Bosse a Enzweiler (2008) ukázali, že Pb karbonáty, oxidy a sulfidy jsou během loužení v gastrických podmínkách rozpouštěny, a naopak oxidy Fe a pyromorfít jsou stabilní. Podle práce Zachary a kol. (1989) není pravděpodobné, že by hydrozinkit detekovaný ve struskovém zbytku vznikl během loužení v gastrickém testu. Je tedy zřejmé, že tato fáze vznikla jako produkt zvětrávání již v původní strusce a kvůli svému nízkému zastoupení nebyla zaznamenána pomocí RTG difrakce, SEM a EPMA v původním vzorku, ale až po loužení

V souladu s pracemi Morrisona a Gulsona (2007) a Morrisona a kol. (2016) pozorujeme vyšší koncentraci kontaminantů v jemnějších frakcích než v původní strusce (Tab. 4), což ukazuje na vyšší riziko při příjmu jemnějších prachových částic do organismu. Koncentrace kontaminantů je až 2,8× vyšší ve struskách z ISP procesu než ve Waelz struskách. Zároveň má velikost částic vliv na biopřístupnost při gastrickém testu, díky většímu reakčnímu povrchu částic. Biopřístupné frakce pro Cd, Pb a Zn jsou vysoké a vyšší pro ISP strusky (Cd: až 78 %, Pb až 89 %, Zn: až 75 %) než pro Waelz strusky (Cd: až 57 %, Pb až 41 %, Zn: až 62 %). Při porovnání s dalšími struskami ze Zambie (Ettler a kol. 2014) jsou tyto hodnoty pro Pb a Zn podobné (Pb: 55–89 %, Zn: 26–77 %). Hodnoty BAF u Cd jsou podobné datům z půd publikovaných Kříbkem a kol. (2019) z oblasti Kabwe, avšak vykazují menší rozpětí (Cd: 57-97 %). Doposud nebyly provedeny studie zabývající se biopřístupností V ve struskách. Avšak Ettler a kol. (2020b) poukazují na potenciální uvolňování V ze strusek (Berg Aukas, Namibie) v závislosti na pH. Uvolňování sleduje křivku ve tvaru písmene U, nejvyšších hodnot dosahuje v silně kyselých nebo alkalických podmínkách, avšak maximum uvolněného V je pouze 1,6 % z celkové koncentrace. Ettler a kol. (2020b) ukázali, že v těchto namibijských struskách je V vázaný v klinopyroxenu a nikoliv ve skle jako u strusek zkoumaných v této práci. Rozsahy BAF pro V pozorované u struskových prachů z Kabwe jsou vyšší (21-100 %) než hodnoty BAF prezentované pro půdy a prachy v těžebních oblastech Francie (až 38 % BAF) (Reis a kol. 2014). Vysokou biopřístupnost kontaminantů ze zkoumaných strusek lze tedy připsat jejich vysokým koncentracím ve snadno rozpustném skle a dalších nestabilních fázích.

Zejména děti jsou v ohrožení díky vysokým biodpřístupným dávkám ve struskovém prachu, a to i při konzervativním scénáři, který počítá s příjmem 100 mg prachu za den. Avšak jak popisuje Smolders a kol. (2019) na datech z těžební oblasti Konga, bude vystavení prachu pravděpodobně vyšší, než tento scénář předpokládá. I s ohledem na nedávnou studii zabývající se vysokou hladinou Pb v krvi (Yabe a kol. 2020), struskový prach zcela jistě představuje zdravotní riziko pro místní obyvatelstvo.

Haldy a odkaliště v Kabwe nejsou oploceny a lidé mají do bývalého těžebního areálu volný přístup. Avšak v roce 2019 areál hutě převzal nový majitel (Jubilee Metals Group 2020) s plánem odpady přetěžit a znovu z nich získávat kovy (V, Zn, Pb). Toto představuje nové možnosti, jak areál zabezpečit a zajistit menší dopady na životní prostředí a lidské zdraví v okolí areálu.

## 6. ZÁVĚR

Pomocí chemické a mineralogické analýzy byly prozkoumány vzorky historických strusek ze zpracování Pb-Zn rud v Kabwe v centrální Zambii. Strusky jsou nabohaceny hlavně Zn a Pb. Analýzy ukázaly komplexní mineralogické složení. Kontaminanty jsou vázány v hojně se vyskytujícím struskovém skle, V je dále vázán v karbonátech, spinelech a komplexních fázích (descloizit, pyromorfit). Olovo a Zn jsou také vázány v oxidech a hydroxidech Fe a Mn, Zn je také přítomen ve fylosilikátech. Koncentrace kontaminantů je vyšší u jemných frakcí než v původních vzorcích granulovaných strusek. Na frakcích <math><48 \mu\text{m}</math> a <math><10 \mu\text{m}</math> byly provedeny testy biopřístupnosti v simulovaných gastrických podmínkách. Relativní biopřístupnost kontaminantů (Cd, Pb, V, Zn) je vysoká (Cd až 82 %, Pb až 96 %, V až 100 %, Zn až 82 % BAF). I při konzervativním scénáři expozice vůči 100 mg prachu za den jsou tolerovatelné denní dávky kontaminantů překročeny. U dětí jsou to Pb a V u všech vzorků a Cd a Zn zejména u vzorků ISP strusek. U dospělých přesahují denní dávky hodnoty TDI Pb u všech vzorků a V u vzorků ISP strusek. Příjem kontaminantů může přesáhnout tolerovatelné denní dávky až 160× u dětí a více jak 20× u dospělých. Největší riziko představuje Pb, dále V, Zn a Cd. Strusky z ISP procesu se jeví jako rizikovější, vážou více kontaminantů a mají vyšší biopřístupné frakce než strusky z Waelz procesu. Zejména V vykazuje v tomto ohledu největší rozdíl, relativní biopřístupnost V z prachu ISP strusek je průměrně 4× vyšší než u prachu z Waelz strusek.

Struskové haldy v Kabwe jsou volně přístupné místním obyvatelům, kteří jsou přímo vystaveni riziku vdechnutí nebo polknutí prachových částic. Aby mohlo dojít ke zlepšení situace v okolí hutí, je potřeba zamezit přístupu lidí do bývalého těžebního areálu a zajistit strusky vůči větrné erozi, například fytostabilizací.



## Literatura

- Baars, A. J., Theelen, R.M.C., Janssen, P.J.C.M., Hesse, J.M., van Ap.eldoorn, M.E., Meijerink, M.C.M., Verdam, L., Zeilmaker, M.J., 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701025, Bilthoven, the Netherlands.
- Bose-O'Reilly S., Yabe J., Makumba J., Schutzmeier P., Ericson B. a Caravanos J., 2018. Lead intoxicated children in Kabwe, Zambia. *Environmental Research*, 165: 420-424.
- Bosso, S.T., Enzweiler, J., 2008. Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from abandoned mining district in Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, 30: 219-229.
- Bril H., Zainoun K., Puziewicz J., Courtin-Nomade A., Vanaecker M. a Bollinger J.-C., 2008. Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: An example from Swietochlowice, Upper Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist*, 46: 1235-1248.
- Brown J.S., Gordon T., Price O. a Asgharian B., 2013. Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. *Particle and Fibre Toxicology*, 10: 12.
- De Andrade Lima L.R.P. a Bernardez L.A., 2011. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 189: 692-699.
- EFSA, 2009. Cadmium in food. Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food. *EFSA Journal* 2009, 980: 1-139.
- EFSA, 2010. Scientific opinion on lead in food. *EFSA Journal* 2010, 8: 1570.
- EFSA, 2014. Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA Journal* 2014, 12: 3597.
- Ettler V., Johan Z., Touray J.-C. a Jelínek E., 2000. Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead-zinc metallurgical slags from the Příbram district, Czech Republic. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 331: 245-250.
- Ettler V., Legendre O., Bodenan F. a Touray J.-C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead zinc pyrometallurgical slag from príbram, czech republic. *Canadian Mineralogist*, 39: 873-888.
- Ettler V., Mihaljevič M., Touray J.-C. a Piantone P., 2002. Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zinc metallurgical slags. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173: 161-169.
- Ettler V., Johan Z. a Hradil D., 2003. Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geoscience*, 335: 1013-1020.

- Ettler, V., Z. Johan, B. Kříbek, O. Šebek A M. Mihaljevič, 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry*, 24: 1-15.
- Ettler V., Kříbek B., Majer V., Knésl I. a Mihaljevič M., 2012. Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia). *Journal of Geochemical Exploration*, 113: 68-75.
- Ettler V. a Johan Z., 2014. 12years of leaching of contaminants from Pb smelter slags: Geochemical/mineralogical controls and slag recycling potential. *Applied Geochemistry*, 40: 97-103.
- Ettler V., Vítková M., Mihaljevič M., Šebek O., Klementová M., Veselovský F., Vybíral P. a Kříbek B., 2014. Dust from Zambian smelters: mineralogy and contaminant bioaccessibility. *Environmental Geochemistry and Health*, 36: 919-933.
- Ettler V., Cihlová M., Jarošíková A., Mihaljevič M., Drahotka P., Kříbek B., Vaněk A., Penížek V., Sracek O., Klementová M., Engel Z., Kamona F., Mapani B., 2019. Oral bioaccessibility of metal(loid)s in dust materials from mining areas of northern Namibia. *Environment International*, 124: 205-215.
- Ettler V., Štěpánek D., Mihaljevič M., Drahotka P., Jedlička R., Kříbek B., Vaněk A., Penížek V., Sracek O. a Nyambe I., 2020a. Slag dusts from Kabwe (Zambia): contaminant mineralogy and oral bioaccessibility. *Chemosphere (předloženo)*.
- Ettler V., Mihaljevič M., Jarošíková A., Culka A., Kříbek B., Majer V., Vaněk A., Penížek V., Sracek O., Mapani B., Kamona F., 2020b. Vanadium-rich slags from the historical processing of Zn–Pb–V ores at Berg Aukas (Namibia): Mineralogy and environmental stability. *Applied Geochemistry*, 114: 104473.
- Habashi, F., 1997. *Handbook of Extractive metallurgy*. WILEY-VCH New York, 2426 str.
- <https://jubileemetalsgroup.com/kabwe-lead-zinc-vanadium-project/>, 2.4.2020
- Jandová J., Vu H.N. a Dvořák P., 2018. *Metody výroby neželezných kovů a zpracování odpadů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 312 str.
- Kamona A.F. a Friedrich G.H., 2007. Geology, mineralogy and stable isotope geochemistry of the Kabwe carbonate-hosted Pb–Zn deposit, Central Zambia. *Ore Geology Reviews*, 30: 217-243.
- Kastury F., Smith E., Karna R.R., Scheckel K.G. a Juhasz A.L., 2018. An inhalation-ingestion bioaccessibility assay (IIBA) for the assessment of exposure to metal(loid)s in PM10. *Science of the Total Environment*, 631-632: 92-104.
- Kříbek B., Nyambe I., Majer V., Knésl I., Mihaljevič M., Ettler V., Vaněk A., Penížek V. a Sracek O., 2019. Soil contamination near the Kabwe Pb–Zn smelter in Zambia: Environmental impacts and remediation measures proposal. *Journal of Geochemical Exploration*, 197: 159-173.

- Morrison, A.L. a Gulson, B.L., 2007. Preliminary findings of chemistry and bioaccessibility in base metal smelter slags. *Science of The Total Environment*, 382: 30-42.
- Morrison A.L., Swierczek Z. a Gulson, B.L., 2016. Visualisation and quantification of heavy metal accessibility in smelter slags: The influence of morphology on availability. *Environmental Pollution*, 210: 271-281.
- Piatak N.M., Parsons M.B. a Seal R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57: 236-266.
- Reis A.P., Patinha C., Noack, Y., Robert S., Dias A.C., 2014. Assessing human exposure to aluminium, chromium and vanadium through outdoor dust ingestion in the Bassin Minier de Provence, France. *Environmental Geochemistry and Health*, 36: 303-317.
- Rojas S., Serrano R., Ramírez H., López R., Almaguer G., Benavides P. a Flores F., 2019. Thermodynamic modelling of the lead sintering roasting process. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 55: 21-29.
- Sinclair R.J., 2005. *The Extractive Metallurgy of Zinc*. The Australasian Institute of Mining And Metallurgy, Australia, 294 str.
- Smolders E., Roels L., Kuhangana T. C., Coorevits K., Vassilieva E., Nemery B. a Lubaba Nkulu C. B., 2019. Unprecedentedly High Dust Ingestion Estimates for the General Population in a Mining District of DR Congo. *Environmental Science and Technology*, 53: 7851-7858.
- Tembo, B.D., Sichilongo K. a Cernak J., 2006. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere*, 63: 497-501.
- Tiesjema, B., Baars, A. J., 2009. Re-evaluation of some human-toxicological maximum permissible risk levels earlier evaluated in the period 1991-2001. RIVM report 711701092, Bilthoven, the Netherlands.
- US EPA, 2007. Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using in vivo and in vitro methods. Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington, OSWER 9285.7-77.
- Warchulski R., 2016. Zn-Pb slag crystallization: evaluating temperature conditions on the basis of geothermometry. *European Journal of Mineralogy*, 28: 375-384.
- Yabe J., Nakayama S.M.M., Ikenaka Y., Yohannes Y. B., Bortey-Sam N., Oroszlany B., Muzandu K., Choongo K., Kabalo A. N., Ntapisha J., Mweene A., Umemura T. a Ishizuka M., 2015. Lead poisoning in children from townships in the vicinity of a lead–zinc mine in Kabwe, Zambia. *Chemosphere*, 119: 941-947.

Yabe J., Nakayama S.M.M., Ikenaka Y., Yohannes Y.B., Bortey-Sam N.K., Kabalo A.N., Ntapisha J., Mizukawa H., Umemura T. a Ishizuka M., 2018. Lead and cadmium excretion in feces and urine of children from polluted townships near a lead-zinc mine in Kabwe, Zambia. *Chemosphere*, 202: 48-55.

Yabe J, Nakayama S. M.M., Nakata H., Toyomaki H., Yohannes Y. B., Muzandu K., Kataba A., Zyambo G., Hiwatari M., Narita D., Yamada D., Hangoma P., Munyinda N. S., Mufune N., Ikenaka Y., Choongo K. a Ishizuka M., 2020. Current trends of blood lead levels, distribution patterns and exposure variations among household members in Kabwe, Zambia. *Chemosphere*, 243: 125412.

Zachara J.M., Kittrick J.A., Dake L.S, Harsh J.B., 1989. Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 9-19.