

**Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta**

Geologie

NGEOL



**Bc. Veronika Petráňová**

**Experimentální studium rozpouštění popílku z metalurgie Cu v tropické půdě**

**Experimental investigation of copper smelter fly ash dissolution in a tropical soil**

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler Ph.D.

**Praha, 2011**

**Prohlášení:**

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

V Praze,

Podpis

## ABSTRAKT

Pomocí laboratorního nádobového experimentu byla zjišťována časová závislost uvolňování kontaminantů z antropogenních popílků z metalurgie Cu do půdních roztoků a půdy. V experimentu byly použity popílků pocházející ze dvou různých Cu hutí v oblastech Mufulira a Chambishi (Copperbelt, Zambie). Experimentální sáčky s popínkem o navážce 0,5 g byly vloženy do 200 g lateritické půdy a zavlažovány deionizovanou vodou. Půda byla po celou dobu experimentu udržována při 80 % nasycení vodou. Pomocí lysimetrů zn. Rhizon bylo v časovém intervalu 504 h provedeno celkem 10 odběrů půdních roztoků, které byly následně analyzovány. Na základě výsledků byly v půdních roztocích určeny hlavními kontaminanty prvky Co, Cu a Zn. Časová závislost uvolňování Co a Cu do půdních roztoků C (půdní roztoky s popínkem z Chambishi) i M (půdní roztoky s popínkem z Mufuliry) vykazovala stejný trend, kdy koncentrace těchto prvků dosáhly v půdních vodách své maximální hodnoty během prvních 48 a 216 h a poté mírně klesaly až do konce experimentu. Koncentrace Zn v půdních vodách C a M rostla během prvních 24 a 144 h a poté začala klesat. Olovo se do půdních vod příliš neuvolňovalo, docházelo zřejmě k vazbě na půdní částice. Spolu s kovy se do půdních vod uvolňovalo i značné množství  $\text{SO}_4^{2-}$ , které mělo významný vliv na speciaci kontaminantů a tvorbu sulfátových komplexů. Úbytek popínku po experimentu se pro oba popílků lišil, pro popílek z Mufuliry činil úbytek 35,6 %, jelikož došlo k rozpuštění hlavní primární fáze chalkantitu, z popínku z Chambishi se rozpustilo pouhých 8 %. Přestože byly koncentrace Co a Zn v popínku z Chambishi vyšší než v popínku z Mufuliry, k nejvýraznějšímu uvolňování těchto prvků docházelo do půdních roztoků M z půdy s popínkem z Mufuliry. Hlavním mechanismem řídícím uvolňování Co, Cu a Zn do půdních roztoků bylo pH, jehož nejnižší hodnoty byly naměřeny právě v půdních roztocích M.

## SUMMARY

In a laboratory pot experiment we investigated a time-dependent release of contaminants from smelter dusts into the soil water and soil. In the experiment we used smelter dusts from two different Cu smelters located in Copperbelt in Zambia (Mufulira and Chambishi). Experimental bags with 0.5 g of dust were placed into pots with 200 g of uncontaminated tropical soil (oxisol) and studied in a time frame of 504 h. Pots were irrigated by deionised water and maintained at the 80 % water holding capacity (WHC). Ten samplings of pore water were performed using the Rhizon pore water samplers. In soil waters, the major released contaminants were Cu, Co and Zn. Concentrations of Cu and Co in soil waters C (from soil with the dust from Chambishi) and M (from soil with the dust from Mufulira) increased during first 48 and 216 h, while concentration of Zn reached highest value in soil waters C and M in 24 and 144 h. This trend has not been observed for Pb, which was released in small amounts and obviously bound to soil constituents. Together with metals, sulfates were highly released into soil waters and affected the speciation of metals (formation of sulfate complexes). Compared to mass loss of the dust from Chambishi with low value (8%), the mass loss of dust from Mufulira after pot experiment were significantly higher (35,6 %), due to the dissolution of major primary phase, chalkantite. Despite higher bulk concentrations of Co, Cu and Zn in dust from Chambishi, the release these contaminants into the soil water was higher for experiment M. This fact indicates that major mechanism influencing the release and subsequent mobility of Co, Cu and Zn from the smelter dust in soils was the pH.

## OBSAH

1. ÚVOD .....	1
2. KONTAMINACE PŮD V BLÍZKOSTI HUTÍ .....	2
2.1 Plošná distribuce kovů v povrchových půdách .....	2
2.2 Vertikální distribuce kovů v půdních profilech.....	4
2.3 Vazba a mobilita kovů v půdách kontaminovaných hutním spadem .....	5
3. POPÍLKY Z METALURGIE Cu A JEJICH ALTERACE .....	10
3.1 Fázové složení primárních popílků .....	10
3.2 Rozpustnost popílků a antropogenních částic v prostředí, zejména v půdách .....	11
4. MATERIÁL .....	15
4.1 Charakteristika popílků z metalurgie mědi.....	15
4.2 Charakteristika půdy.....	16
5. METODIKA.....	18
5.1 Příprava popílku .....	18
5.2 Příprava půdy .....	18
5.3 Průběh experimentu.....	18
5.4 Analýza roztoků .....	20
5.4.1 Měření fyzikálně-chemických parametrů výluhů.....	20
5.4.2 Příprava roztoků pro analýzu kationtů a aniontů.....	20
5.4.3 Analýza kationtů.....	21
5.4.4 Analýza aniontů.....	21
5.5 Geochemické modelování .....	21
5.6 Analýza pevných látek .....	21
5.5.1 Analýza popílků .....	21
5.5.2 Analýza půd.....	22
6. VÝSLEDKY .....	24
6.1 Rozpouštění a mineralogické změny v popílcích.....	24
6.1.1 Úbytek popílků v průběhu nádobového experimentu.....	24
6.1.2 Výsledky RTG difrakce.....	24
6.2 Charakteristika půdních roztoků .....	27
6.2.1 Fyzikálně-chemické parametry .....	27
6.2.2 Hlavní kationty a anionty .....	29
6.2.3 Stopové prvky .....	31
6.3 Geochemické modelování .....	37

6.4 Výsledky celkového rozkladu půd .....	38
6.5 Extrakce pomocí EDTA .....	43
7. DISKUZE.....	47
7.1 Rozpouštění a fázové změny popílků.....	47
7.2 Uvolňování kontaminantů do půdních roztoků .....	48
8. ZÁVĚR.....	52
9. POUŽITÁ LITERATURA.....	53

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.	Plošná distribuce Cu v povrchových půdách v blízkosti huti Nkana v Kitwe (Ettler a kol., 2011a).....	2
Obr. 2.	Rozsah antropogenní kontaminace prvky As, Cu, Co, Hg, Ni, Pb, S a Zn v oblasti Copperbelt v Zambii vyjádřený pomocí indexu obohacení <i>EI</i> . Index obohacení <i>EI</i> je průměr ze součtu podílů skutečných koncentrací jednotlivých prvků a jejich mediánů (Kříbek a kol., 2010)...	3
Obr. 3.	Chemická frakcionace As, Co, Cu, Pb a Zn v jednotlivých horizontech vysoce kontaminovaného půdního profilu odebraného v blízkosti hutě Nkana v Kitwe (Ettler a kol., 2011a).....	7
Obr. 4.	Snímek ostrohranné a kulovité částice popílku pořízený ze SEM (Knight a Henderson, 2006).....	11
Obr. 5.	Porovnání rozpustnosti v <i>in situ</i> a laboratorních podmínkách. Grafy zobrazují rozpustnost u Pb oxidů, koncentráty Cu a částic Cu strusky v kyselých lesních půdách (Birkefeld a kol., 2006).....	12
Obr. 6.	Schéma nádobového experimentu (S = slepý pokus, C = experiment s popílkem z Chambishi, M = experiment s popílkem z Mufuliry).....	18
Obr. 7.	Odběr vzorků půdních roztoků (foto: V. Petráňová).....	19
Obr. 8.	Schéma odběru půdních vzorků pro celkový rozklad a extrakci pomocí EDTA po ukončení experimentu.....	22
Obr. 9.	Výsledky rentgenové difrakční analýzy pro popílek z Mufuliry (M).....	24
Obr. 10.	Výsledky rentgenové difrakční analýzy pro popílek z Chambishi (C).....	25
Obr. 11.	Fyzikálně-chemické parametry půdních roztoků v závislosti na čase odběru.....	27
Obr. 12.	Koncentrace hlavních kationtů (Ca, K, Na) a síranů v půdních roztocích v závislosti na čase odběru.....	29
Obr. 13.	Koncentrace Al, As, Co a Cr v půdní vodě v závislosti na čase odběru.....	33
Obr. 14.	Koncentrace Fe, Mn, Ni, Pb v půdní vodě v závislosti na čase odběru.....	34
Obr. 15.	Koncentrace V a Zn v půdní vodě v závislosti na čase odběru.....	35

Obr. 16. Koncentrace Al, Co, Cr, Cu v půdách z experimentálních nádob. (S-slepý vzorek půdy, C-půda s popínkem z Chambishi, M-půda s popínkem z Mufuliry; „nahore“, „uprostred“, „dole“- jednotlivé segmenty půdy v nádobě (viz. obr. 8)).....	40
Obr. 17. Koncentrace Ni, Pb, V, Zn v půdách z experimentálních nádob. (S-slepý vzorek půdy, C-půda s popínkem z Chambishi, M-půda s popínkem z Mufuliry; „nahore“, „uprostred“, „dole“- jednotlivé segmenty půdy v nádobě (viz. obr. 8)).....	41
Obr. 18. Koncentrace kovů extrahovatelných pomocí EDTA v půdách z experimentálních nádob (S-výluhy ze slepých vzorků půdy, C- výluhy z půdy s popínkem z Chambishi, M- výluhy z půdy s popínkem z Mufuliry; „nahore“, „uprostred“, „dole“ – jednotlivé segmenty půdy v nádobě (viz. obr. 8)).....	45



## SEZNAM TABULEK

Tab.1. Fázové složení metalurgických popílků pocházejících z hutí Severonickel (Barcan, 2002).....	10
Tab. 2. Chemické složení popílku pocházející z hutí v Mufuliře a Chambishi (Vítková a kol., 2011; Vítková a kol., nepublikovaná data).....	14
Tab. 3. Granulometrie popílků z Mufuliry a Chambishi (Vítková a kol., nepublikovaná data).....	15
Tab. 4. Základní charakteristika půdy použité v nádobovém experimentu (data z této práce a Ettlera a kol., 2011).....	16
Tab. 5. Naměřené a certifikované hodnoty (NIST 2711).....	21
Tab. 6. Naměřené a certifikované hodnoty (BCR 483).....	22
Tab. 7. Úbytek popílku po experimentu.....	23
Tab. 8. Výsledky extrakce EDTA pro Co, Cu, Pb a Zn.....	44

## SEZNAM PŘÍLOH

- PŘÍLOHA I – Fyzikálně-chemické parametry a chemická analýza (hlavní kationty a anionty) půdních roztoků S.
- PŘÍLOHA II – Fyzikálně-chemické parametry a chemická analýza (hlavní kationty a anionty) půdních roztoků C.
- PŘÍLOHA III – Fyzikálně-chemické parametry a chemická analýza (hlavní kationty a anionty) půdních roztoků M.
- PŘÍLOHA IV – Chemická analýza (stopové prvky) půdních roztoků S.
- PŘÍLOHA V – Chemická analýza (stopové prvky) půdních roztoků C.
- PŘÍLOHA VI – Chemická analýza (stopové prvky) půdních roztoků M.
- PŘÍLOHA VII – Speciace kontaminantů v půdních roztocích C vypočtených pomocí programu PHREEQC-2.
- PŘÍLOHA VIII -Speciace kontaminantů v půdních roztocích M vypočtených pomocí programu PHREEQC-2.
- PŘÍLOHA IX – Celkové koncentrace prvků v půdě.
- PŘÍLOHA X – Výsledky extrakce pomocí EDTA.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala Doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za vedení diplomové práce a také za jeho podporu, trpělivost, rady, inspiraci a diskuze při vypracování této diplomové práce.

Dále bych ráda poděkovala všem, kteří mi analyzovali vzorky, jmenovitě Prof. Martinu Mihaljeviči, CSc., RNDr. Ondřeji Šebkovi, Mgr. Petrovi Drahotovi, Ph.D., Lence Jílkové a Marii Fayadové, která mě v laboratoři seznámila s postupy přípravy vzorků určených pro analýzu.

Velmi bych chtěla též poděkovat Mgr. Martině Vítkové, která mi pomáhala vyhodnocovat difrakční záznamy popílků a poskytla mi spoustu cenných rad.

Dále bych ráda poděkovala svým rodičům a přátelům za morální i finanční podporu při studiu.

## 1.ÚVOD

Emise z metalurgie představují v současné době vážný problém spojený s kontaminací životního prostředí. Depozice popílku pocházejících z hutních závodů a jejich následné rozpouštění způsobuje uvolňování toxických prvků do půdního prostředí, které poté mohou migrovat v půdním prostředí do podzemní vody, rostlin a dalších součástí potravního řetězce. I přes úsilí modernizovat filtrační zařízení hutních závodů tak, aby zachycovala většinu částic unášených proudem spalin, dochází stále k uvolňování kontaminantů do ovzduší a k jejich následné depozici do okolního prostředí. Tento problém je nejzávažnější zejména v rozvojových zemích, kde chybí environmentální legislativa, jako je tomu například ve státech centrální Afriky, kde těžba a zpracování rudy Cu a Co probíhá po desítky let a představuje riziko pro zdraví místních obyvatel (Banza a kol., 2009).

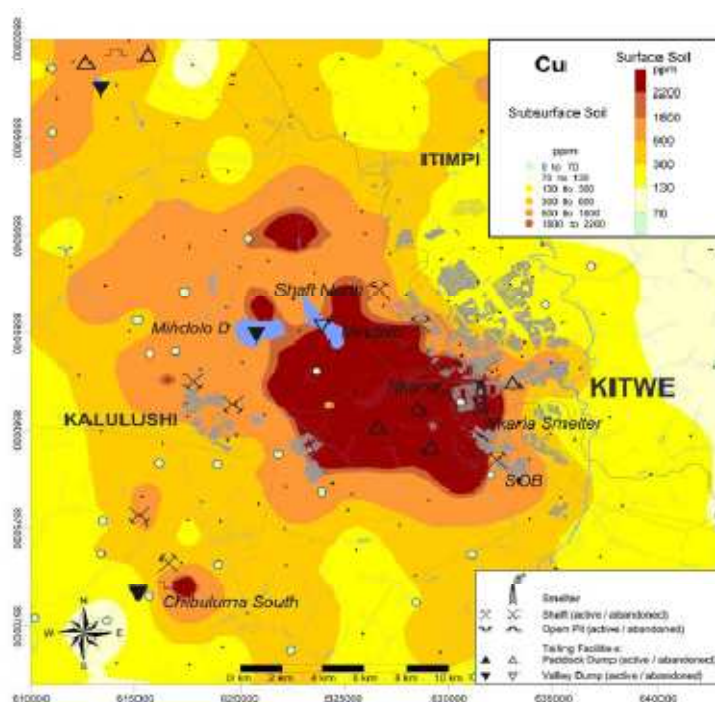
Cílem této diplomové práce bylo zjistit časovou závislost uvolňování kontaminantů ze dvou různých popílků (hutě Mufulira a Chambishi, Zambie) v tropických půdách pomocí laboratorního nádobového experimentu. Tato diplomová práce navazuje na pH-statický loužící experiment Vítkové a kol. (2011), kteří studovali rozpouštění a fázové změny popílku pocházejícího z hutě Mufulira při různých pH.

## 2. KONTAMINACE PŮD V BLÍZKOSTI HUTÍ

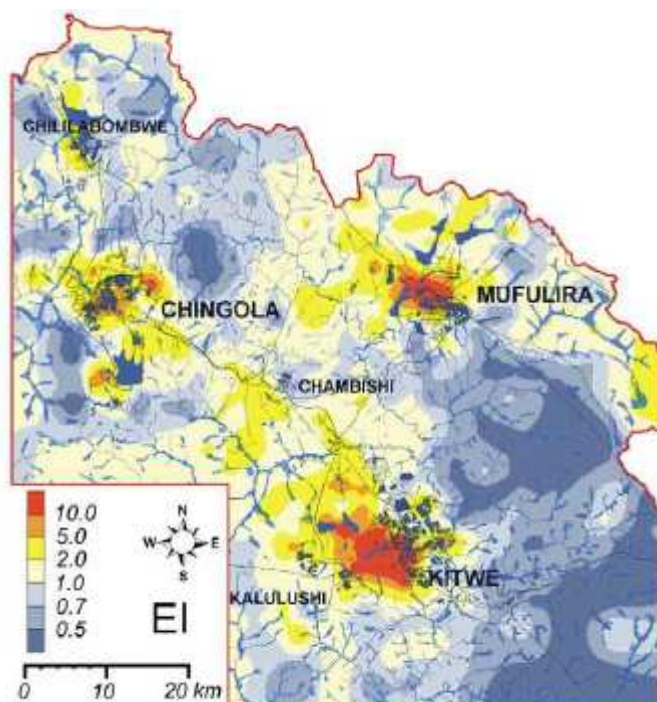
### 2.1 Plošná distribuce kovů v povrchových půdách

Na základě celé řady studií bylo prokázáno, že plošná kontaminace půd v okolí hutí klesá s rostoucí vzdáleností od zdroje (Ettler a kol., 2010; Martley a kol., 2004; Tembo a kol., 2006; Yin a kol., 2009).

Například v severní Zambii se nacházejí hutě na zpracování měděné a kobaltové rudy soustředěné v tzv. měděném pásu Copperbelt. Ettler a kol. (2011a) měřili koncentrace prvků (As, Co, Cu, Pb, Zn) v půdách (oxisolech) v blízkosti hutě Nkana v Kitwe za účelem zjištění jejich plošné distribuce v okolí hutě. Ve vzorcích půd byly naměřeny následující maximální koncentrace prvků: As (255 mg/kg), Co (606 mg/kg), Cu (27410 mg/kg), Pb (480 mg/kg) a Zn (450 mg/kg). Kontaminace těmito prvky byla nejrozsáhlejší SZ směrem od hutě Nkana, ve směru převládajícího větrného proudění, jak ukazuje obr. 1. Podobnou plošnou distribuci pozorovali i Křfbek a kol. (2010) také kolem dalších bodových zdrojů znečištění v oblasti zambijského Copperbeltu (obr. 2).



Obr. 1. Plošná distribuce Cu v povrchových půdách v blízkosti huti Nkana v Kitwe (Ettler a kol., 2011a).



Obr. 2. Rozsah antropogenní kontaminace prvky As, Cu, Co, Hg, Ni, Pb, S a Zn v oblasti Copperbelt v Zambii vyjádřený pomocí indexu obohacení *EI*. Index obohacení *EI* je průměr ze součtu podílů skutečných koncentrací jednotlivých prvků a jejich mediánů (Křibek a kol., 2010).

Tembo a kol. (2006) studovali distribuci prvků Cu, Pb, Cd a Zn v půdách v okolí Pb-Zn hutí v oblasti Kabwe v Zambii. Vzorky půd autoři odebírali na S, V, J a Z vždy do vzdálenosti 20 km od bývalého povrchového dolu a hutě v Kabwe. Vzorky byly analyzovány pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Na základě výsledků byly nejvyšší koncentrace Pb (759 mg/kg), Zn (160 mg/kg), Cu (58,2 mg/kg) a Cd (22,3 mg/kg) naměřeny na západ od povrchového dolu Kabwe s tím, že tato největší kontaminace je způsobena převažujícím východním prouděním větru. Koncentrace prvků též klesají se vzdáleností od dolu.

V Novém jižním Walesu v Austrálii se nachází průmyslový komplex Port Kembla, který zahrnuje huť na měď, ocelárnu a další průmyslové podniky. Martley a kol. (2004) odebírali vzorky půd do vzdálenosti 24 km směrem J a JZ po větru od tohoto průmyslového komplexu za účelem stanovení koncentrací kovů a polokovů (As, Cr, Cu, Pb, Zn) pomocí ICP-MS. Z výsledků statistické analýzy vyplývá, že plošná kontaminace dosahuje do vzdálenosti 13 km od zdroje a dosah též závisí na vlastnostech studovaných prvků. Nejvýznamnější znečištění bylo zaznamenáno ve vzdálenosti prvních 4 km od zdroje. Výjimkou byl pouze As, který vykazuje v porovnání s ostatními prvky rozsáhlejší rozšíření. Tato skutečnost může být vysvětlena jeho velkou volatilitou při vysokoteplotních procesech a následným rozsáhlým transportem atmosférou (McMartin a kol., 1999; Rasmussen, 1998).

Yin a kol. (2009) zkoumali kontaminaci půd v okolí sekundárních Cu hutí ve městě Fuyang v provincii Zhejiang ve východní Číně za účelem zjištění plošné distribuce Hg v této lokalitě. Zvýšené koncentrace Hg se nacházely ve svrchních 0-15 cm půdy a kontaminace Hg prudce klesala se vzdáleností od hutí. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena rychlou atmosférickou depozicí částic s obsahem Hg.

## **2.2 Vertikální distribuce kovů v půdních profilech**

Před uzavřením v roce 2003 byly velmi významným lokálním zdrojem znečištění Pb-Zn hutě Metaleurope a Umicore v severní Francii v obcích Noyelles-Godault a Aubry. Sterckeman a kol. (2000) z této oblasti odebírali vzorky půd za účelem studia vertikální distribuce kontaminantů (Cd, Pb, Zn). Pro analýzu byly vzorkovány dva typy půd: vyvinuté na spraších a aluviální půdy související s činností dvou řek protékajících oblastí. Pro každý typ půdy bylo odebráno 6 profilů na základě míry kontaminace povrchových horizontů a na základě dalších faktorů jako je pH nebo koncentrace organického C. Dále byly vzorkovány dva nekontaminované půdní profily vzdálené od hutí 14 a 24 km za účelem zjištění pedogeochemického pozadí. Na vzorcích horizontů z kontaminovaných profilů autoři provedli granulometrickou analýzu a zároveň měřili kationovou výměnnou kapacitu (CEC), pH, celkový organický uhlík (TOC) a obsahy Al, Cd, Fe, Pb a Zn. Z výsledků zjistili, že nejvyšší koncentrace Cd, Pb a Zn se vyskytují ve svrchních 20 až 30 cm půdního profilu. Uvedené prvky jsou tedy relativně málo mobilní a mají velkou afinitu k vazbě na pevné půdní částice. Tyto prvky však mohou migrovat do větších hloubek v profilu v podobě organokovových komplexů. Hloubka migrace navíc roste s rostoucím obsahem písčité frakce, protože při loužení vodou mohou Cd, Pb a Zn snadněji migrovat v půdách s větším obsahem písku a tedy s menší hodnotou CEC. Mobilita Cd a Zn též stoupá s klesajícím pH, protože dochází k jejich desorpci z půdních částic. Z výsledků měření autoři zjistili, že obsah prvků klesá logaritmicky s hloubkou. Z analýz vyplynulo následující pořadí mobility zkoumaných prvků: Cd >> Pb  $\cong$  Zn.

Také Douay a kol. (2008) studovali vertikální distribuci prvků (Cd, Pb, Zn) v 27 zemědělských a městských půdách odebraných v blízkosti hutí Metaleurope a Umicore. Podobně jako Sterckeman a kol. (2000) zjistili vysokou kontaminaci Cd (3,1-31,4 mg/kg), Pb (95-3711 mg/kg) a Zn (326-6908 mg/kg) ve studovaných půdách. Intenzivní antropogenní činnost způsobuje změny ve fyzikálně-chemických parametrech zemědělských a městských půd studovaných oblastí. Výsledkem je značná plošná heterogenita, která vyžaduje mnohem komplexnější výzkum půd a plošné distribuce rizikových prvků (Douay a kol., 2008).

Při studiu kontaminace půd rozsáhlejších oblastí je vždy nutné znát i příslušné geologické podloží, se kterým souvisí vertikální distribuce prvků v profilu. Kříbek a kol. (2010) odebírali vzorky půd v SZ části oblasti Copperbelt v Zambii, kde probíhá těžba a zpracování měděné a kobaltové rudy, a měřili v nich koncentrace As, Hg, Co, Cr, Cu, Ni, V, Pb a celkovou S, za účelem rozlišení kontaminace antropogenní a přirozené. Hlavním zdrojem povrchové kontaminace půd v této lokalitě jsou prach a popílký pocházející z těžby, transportu a zpracování rudy, z hald hlušiny a strusek, drtičů rudy a strusek, ze skladování a transportu koncentrátů rud a z vyschlých odkališť. Složení prachu a popílků z těchto procesů je různorodé a závisí především na složení primární rudy, ze které se Co a Cu získávají. Například prach vzorkovaný v okolí povrchového dolu Chingola obsahuje jen nepatrně zvýšené koncentrace Cu (169 mg/kg). Prach odebraný v okolí drtičů horniny v Kitwe obsahuje vysoké koncentrace Co (1437 mg/kg) oproti vzorkům z oblasti Mufulira (12 mg/kg), kde se těží ruda s nižším obsahem tohoto prvku. V oblasti Copperbeltu jsou lateritické půdy obvykle kyselé, hodnota jejich pH závisí na hloubce v půdním profilu (pH 4,18-5,37 v 0-5 cm a 4,03-4,47 v 70-90 cm), chudé na N a organický C a vykazují relativně nízkou hodnotu CEC. Distribuce organického C, pH, celkové S a příslušných kovů byla studována na profilech odebíraných ze tří různých oblastí a to z nekontaminované lokality, z hald hlušiny a z velmi kontaminované lokality v blízkosti hutě Nkana v Kitwe. Ve všech profilech rostl obsah jílové frakce s hloubkou. S rostoucí hloubkou ve všech vzorkovaných půdních profilech klesaly obsah organického C a pH. V blízkosti dolů a hutí se nacházely nejvíce kontaminované půdy s vysokými koncentracemi Co, Cu, Pb a S v nejsvrchnějších partiích profilů. Koncentrace těchto prvků se s hloubkou přibližovaly hodnotám zjištěným v referenčním nekontaminovaném profilu (Kříbek a kol., 2010).

### **2.3 Vazba a mobilita kovů v půdách kontaminovaných hutním spadem**

Schopnost půdy vázat kovy závisí především na jejím složení, které je závislé na prostředí, ve kterém půda vzniká. Mobilita kovů jako Cd, Cu, Pb a Zn v kontaminovaných půdách je ovlivněna zejména jejich distribucí mezi pevnou a rozpuštěnou fází půdy, tedy jejich distribučním koeficientem  $K_D$  (Rieuwerts, 2007).

V jihozápadním Polsku se nacházejí hutě na výrobu Cu, Legnica a Głogów. Z této oblasti Karczewska (1996) odebírala půdy za účelem zjištění distribuce a mobility kovů pocházejících z blízkých metalurgických hutí. Vzorky půd byly odebírány z hloubek 5-15 cm a 30-40 cm. Z výsledků sekvenční extrakční analýzy se typické litogenní prvky (Al, Cr, Fe a Ni) vyskytovaly vázané především na oxidy Fe a silikáty v případě obou hloubek v půdním profilu. Naopak kovy jako Cu, Pb a částečně též Zn pocházející z metalurgického průmyslu přítomné ve svrchních 5-15 cm nebyly nijak výrazně ovlivněny vlastnostmi půd. Největší rozdíly mezi koncentracemi Cu, Pb a



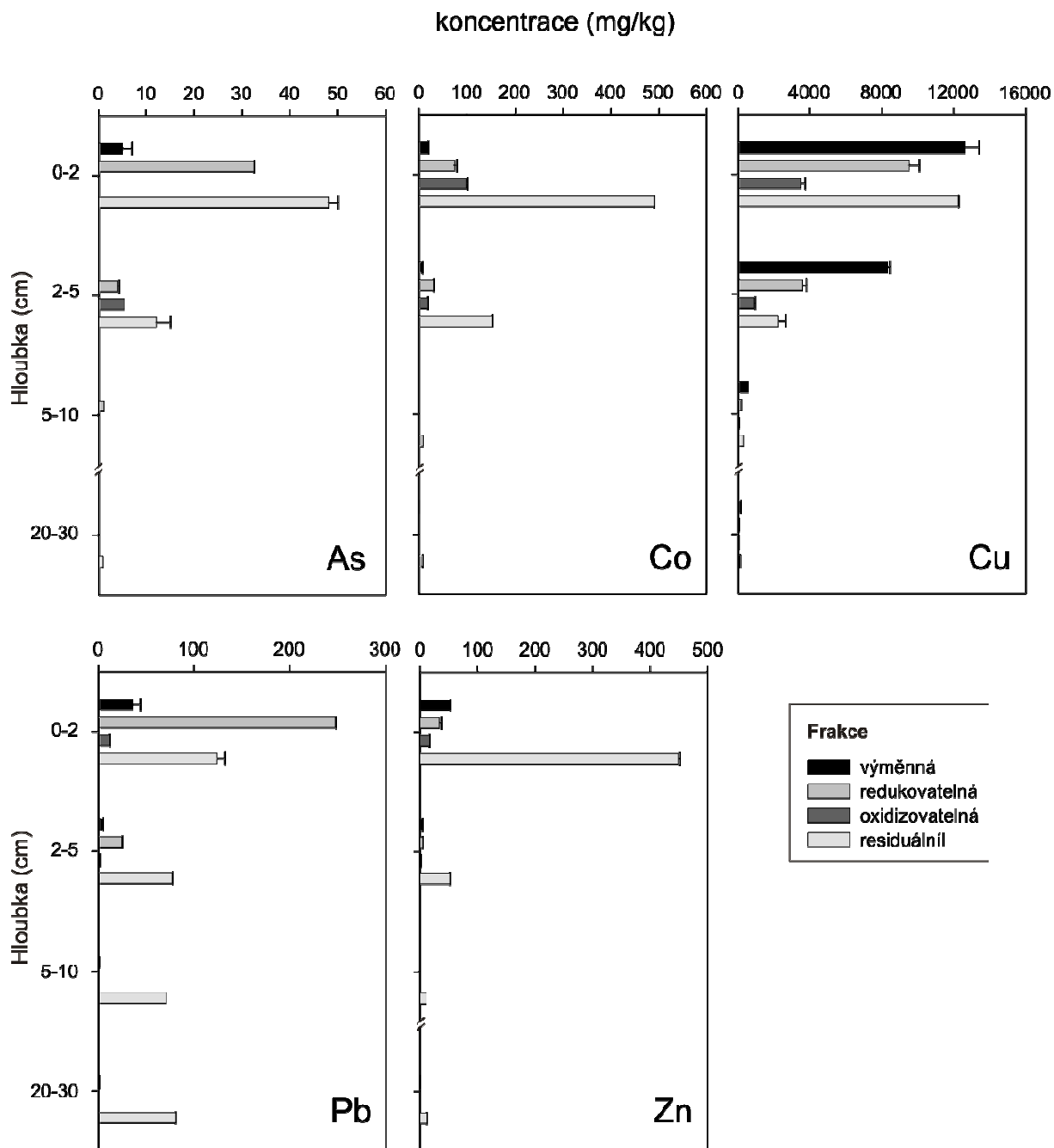
Zn ve zkoumaných hloubkách byly zjištěny u prachovitých půd. Naopak u půd písčitých byly tyto rozdíly nejmenší vzhledem k jejich nízké sorpční schopnosti. V písčitých půdách byly zjištěny nejvyšší koncentrace Cu (50% celkové Cu) a Pb (téměř 40% celkového Pb) přítomné v mobilní a výměnné frakci, s hloubkou v profilu však jejich podíl v této frakci klesal. Tuto skutečnost lze vysvětlit nízkou hodnotou CEC písčitých půd, kde dochází k migraci prvků do hlubších půdních horizontů či do podzemní vody (Karczewska, 1996).

Také Kabala a Singh (2001) studovali distribuci a mobilitu prvků Cu, Pb a Zn v závislosti na různých půdních podmínkách. Půdní profily autoři odebírali ze dvou oblastí (z vysoce a méně kontaminované) nacházejících se v blízkosti Cu hutě Glogów v Polsku. Ve svrchních kontaminovaných horizontech půdních profilů nevykazovala distribuce Cu, Pb a Zn mezi jednotlivé frakce žádný shodný trend. Distribuce studovaných kovů v méně kontaminovaných půdních horizontech úzce souvisela s obsahem jílové frakce, z výsledků sekvenční extrakční analýzy (SEA) autoři stanovili pro jílovité půdy následující pořadí zastoupení Cu, Pb a Zn ve vazbě na residuální frakci  $\gg$  Fe-Mn oxidy  $>$  organickou hmotu  $>$  výměnnou frakci a specifickou adsorpci. U písčitých půd bylo pořadí v případě vazby na organickou hmotu a vazby na Fe-Mn oxidy opačné. U nejvíce kontaminovaných půdních horizontů stanovili autoři pomocí extrakce 1 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  při pH 7 a 5 nejvyšší koncentraci studovaných prvků ve výměnné frakci (potenciálně biodostupné pro rostliny). Mobilitní faktor (MF), představující míru mobility pro jednotlivé prvky vykazoval vyšší hodnoty v půdách písčitých oproti půdám s vyšším podílem jílovité frakce (46% vs. 61% pro Cu, 22% vs. 59% pro Pb, 26% vs. 46% pro Zn).

Martley a kol. (2004) zkoumali distribuci kovů v půdních profilech z okolí průmyslového komplexu Port Kembla v Austrálii. Pro určení specií jednotlivých prvků použili sekvenční extrakční analýzu. Vzorky ze třech půdních sond odebírali z hloubek 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 a 40-50 cm. Půdy pocházely z kontaminované oblasti ve vzdálenostech 70 m, 1 km a 22 km od průmyslového komplexu. Mobilita ve vzorcích přítomných kovů byla následující:  $(\text{Cd}) > \text{Zn} \sim \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr}$ . Mobilita těchto kovů je závislá na mnoha faktorech a je ovlivněna zejména typem půdy, pH, stupněm a zdrojem kontaminace a také typem použité analytické metody (např. sekvenční extrakce). V této studii měly půdy poměrně vysoký obsah jílové frakce. V nekontaminovaném půdním profilu z největší vzdálenosti od průmyslového komplexu byly kovy přednostně vázány na krystalické oxidy Fe, sulfidy a organickou hmotu a jejich distribuce byla v celé hloubce profilu poměrně konstantní. V kontaminovaných profilech s hloubkou klesala i koncentrace kovů. Měď se preferenčně vázala na amorfni Fe-Mn oxidy, krystalické oxidy Fe a také na sulfidy a organickou hmotu. Chrom byl vázán přednostně na sulfidy a organickou hmotu (Martley a kol., 2004).

Ettler a kol. (2011a) zkoumali vertikální distribuci a mobilitu prvků As, Co, Cu, Pb a Zn v půdním profilu ve vysoce kontaminované zóně v blízkosti hutě Nkana (Copperbelt, Zambie). Z výsledků je zřejmé, že nejvíce kontaminovaná je nejsvrchnější část půdy (0-2 cm), kde byly změřeny následující koncentrace rizikových prvků: 37770 mg/kg Cu, 676 mg/kg Co a 549 mg/kg Zn.

V půdním systému byla hlavním kontaminantem Cu, která též nejvíce migrovala hlouběji do půdního profilu. Na základě výsledků sekvenční extrakční analýzy byl také například As přednostně zastoupen v residuální frakci ve větší hloubce půdního profilu, zatímco v horizontu A0 ( $4,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) byl As významněji přítomen v mobilních frakcích. V horizontu A1 (2-5 cm) byl As zastoupen 19% ( $4 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) v redukovatelné frakci a 26% ( $6 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) bylo vázáno na frakci oxidovatelnou. Ve výměnné frakci (tedy mobilní) byla ze všech zkoumaných prvků nejvíce zastoupena Cu, která tvořila průměrně 43-56% celkové Cu ve všech horizontech s výjimkou A0 (33%,  $12610 \text{ mg/kg}$ ), a proto tedy právě u tohoto kontaminantu mohlo docházet k vertikální migraci půdním profilem (obr. 3.).



Obr. 3. Chemická frakcionace As, Co, Cu, Pb a Zn v jednotlivých horizontech vysoce kontaminovaného půdního profilu odebraného v blízkosti hutě Nkana v Kitwe (Ettler a kol., 2011a).

Burt a kol. (2001) studovali chemické formy prvků (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, P, Pb) a jejich reaktivitu ve třech kontaminovaných pedonech (Beaverell, Cetrack, Judco) v metalurgických oblastech Anaconda a Deep Lodge Valley (Montana, USA). Studované pedony se vzájemně lišily složením, stupněm kontaminace a charakteristikou prostředí, v němž byly odebrány. Ze studovaných pedonů byla zjištěna nejvyšší kontaminace v oblasti Beaverell (odběr < 1 km východně od starého hutního komína) a to zejména ve svrchních 20 cm profilu, ve kterých byly hlavními kontaminanty Cu a Zn. Koncentrace Cu ve vodě rozpustné a výměnné frakci ve svrchních

20 cm půdního profilu z Beaverell tvořily 1,6% a 9,3% z celkové koncentrace Cu (1836 až 3605 mg/kg). Nejvýznamněji byla Cu zastoupena ve vazbě na karbonáty a jako specificky adsorbovaná (42% z celkové koncentrace) a dále ve vazbě na Fe-Mn oxidy (24%). V pedonech Certack a Judco převládal obsah Cu ve vazbě na oxidy, organickou hmotu, sulfidy a také v residuální frakci (Burt a kol., 2001).

Clemente a kol. (2008) se ve své práci zabývali mobilitou prvků (As, Cd, Cu, Pb, Sb a Zn) v přirozených podmínkách kontaminovaných lesních půd, kde odebírali pomocí lysimetrů půdní roztoky v různých částech půdního profilu vykopaného nedaleko bývalého metalurgického komplexu tvořeného rafinerií Cu, slévárnou Cd a slévárnou mosazi (Prescot v Merseyside, Velká Británie). Na základě analýz půdních roztoků autoři zjistili vyšší koncentrace rozpuštěných kontaminantů (zejména Cu a As) blíže k povrchu půdního profilu. Na rozdíl od Pb a Sb vykazovaly koncentrace Cd a Zn výrazně vyšší hodnoty v hlubších partiích půdního profilu indikující jejich vertikální mobilitu. U As, Cu a Zn nebyla prokázána korelace mezi vlastnostmi půdy a obsahem těchto kontaminantů v půdních roztocích, zatímco uvolňování prvků Cd, Pb a Sb do půdních roztoků bylo značně ovlivněno zejména půdním pH, celkovou koncentrací těchto kovů a obsahem organické hmoty.

Ettler a kol. (2011b) studovali biodostupnost prvků As, Co, Cu, Pb a Zn obsažených v půdách v těžební a hutní oblasti Copperbelt. Jako biodostupná frakce se označuje množství kontaminantu, které je uvolněno z pevné matrix v lidském zažívacím systému a je absorbováno uvnitř organismu. Dostupnost kontaminantů byla testována metodou *in vitro*, tedy simulací složení žaludečních šťáv (0,4 M roztok glycinu upravený na pH 1,5 pomocí HCl). Výrazně vyšší biodostupnost vykazovaly prvky As a Pb v půdách z hutní oblasti (až 100% z celkové koncentrace) oproti prvkům Co, Cu a Zn, u kterých byly výsledky podobné pro obě zkoumané oblasti (58-65%, 80-83%, 79-83%).

### 3. POPÍLKY Z METALURGIE Cu A JEJICH ALTERACE

#### 3.1 Fázové složení primárních popílků

Mezi největší producenty Cu na světě patří státy Chile, Peru, USA, Čína, a Austrálie (www.usgs.org). Rudy Cu obsahují též celou řadu dalších prvků, kterými jsou zejména Fe, Pb, Zn, Ni, As, Sb, Bi, Ni, Co, Ag, Au, Pt-kovy, Se a Te.

Chemické a mineralogické složení popílků z metalurgie závisí především na složení primární měděné rudy a dále též na technologickém zázemí hutě a procesu čištění spalin. Z koncentráту vyrobeného flotací lze měď získávat dvěma rozdílnými způsoby, pyrometalurgicky nebo hydrometalurgicky. Při hydrometalurgickém procesu se používají kyselá nebo alkalická činidla pro loužení Cu zejména z chudých sulfidických rud a odpadů. Avšak tradičním způsobem výroby Cu je proces pyrometalurgický, založený na pražení a tavně Cu koncentráту v plamenné či elektrické peci na kamínek (Cu-Fe sulfid), besemerování<sup>1)</sup> Cu kamínku a finální rafinaci surové Cu (Cheremisínoff, 2003). Tavení a úprava rud jsou spojeny s produkcí značného objemu emisí, které jsou dále čištěny pomocí elektrostatických či rukávových filtrů, jež odstraní většinu částic unášených proudem spalin. I přes relativní efektivitu tohoto procesu však část spalin do atmosféry uniká. Částice mohou vznikat dvěma způsoby, buď chemickou cestou, tedy reakcemi při tavení a ostatních pyrometalurgických procesech (volatilizace a sublimace látek či vypařování sloučenin) a dále také mechanicky (Samuelsson a Björkman, 1998).

Barcan (2002) zkoumali primární složení popílků pocházejících z hutí Severonickel na poloostrově Kola v Rusku. Vzorky popílků odebírali z proudu plynu v blízkosti kouřovodů a z poslední části elektrostatického filtru, který se využívá při čištění spalin. Ve vzorcích bylo stanovováno 20 hlavních a stopových prvků (např. As, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Zn). Popílek se skládá hlavně ze sloučenin s prvky Fe, Al, Mg, Ca a Si a dále ze sloučenin  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , CuS a  $\text{FeS}_2$ , které se formují během tavení rudy. Popílek je v porovnání s primární rudou značně obohacen o prvky jako As (0,1-0,6%), Pb (0,2-0,3%) a Zn (0,4-1,4%), což ukazuje na volatilitu těchto prvků v průběhu tavicího procesu (Tab. 1). Celkový obsah As, Pb a Zn je roven nebo dokonce větší než obsah Ni a Cu v popílcích. Při jednotlivých krocích procesu zpracování rudy se fázové složení popílků mění, jak ukazují výsledky mineralogického výzkumu Barcana (2002) (Tab. 1).

1) besemerování je metalurgický proces, při němž je v konvertoru dmýchán do roztaveného Cu kamínku vzduch. Dochází zde k oxidaci sulfidu železnatého ( $\text{FeS}$ ), po přidání oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ) je  $\text{FeS}$  převeden do strusky a dále též probíhá oxidace sulfidu měďného ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) a současně reakce mezi vzniklým oxidem měďným ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a zbylým  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Nerušílová, 2008).

Tab.1. Fázové složení metalurgických popílků pocházejících z hutí Severonickel (Barcan, 2002).

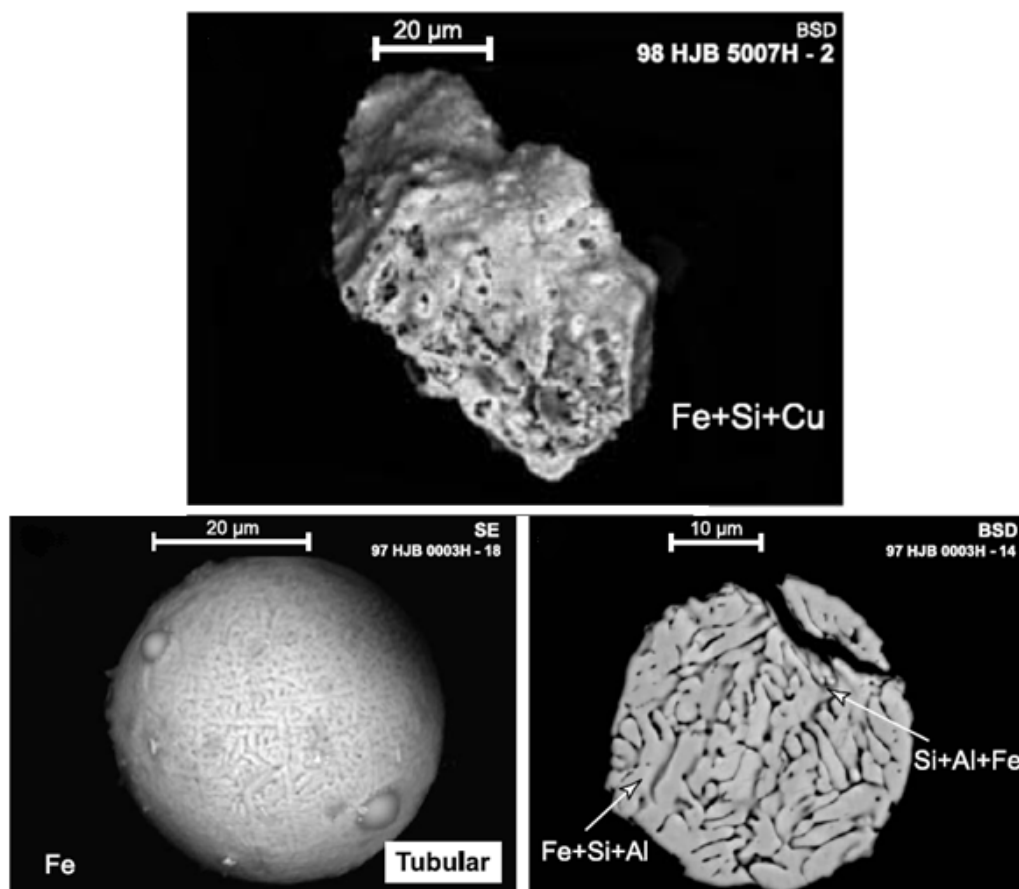
<b>Metalurgický proces</b>	<b>Hlavní fáze</b>
Fázové složení popílku vznikajícímu při tavení Cu-Ni rudy a výrobě kamínku	Pentlandit $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ Pyrrhotin $\text{Fe}_7\text{S}_8$ Chalkopyrit $\text{CuFeS}_2$ Khyslevudit $\text{Ni}_3\text{S}_2$ Pyrit $\text{FeS}_2$ Kovelín $\text{CuS}$ Silikáty Fe, As, Mg, Ca $\text{As}_2\text{O}_5$ $\text{PbO}$ $\text{ZnO}$
Fázové složení popílku vznikajícímu při besemerování Cu-Ni kamínku	Khyslevudit $\text{Ni}_3\text{S}_2$ Kovelín $\text{CuS}$ Ni $\text{As}_2\text{O}_5$ $\text{PbO}$ $\text{ZnO}$ Silikáty Fe
Fázové složení popílku vznikajícímu při tavení, besemerování a finální výrobě surové Cu	Chalkozín $\text{Cu}_2\text{S}$ Kuprit $\text{Cu}_2\text{O}$ Tenorit $\text{CuO}$ Cu
Fázové složení popílku vznikajícímu při zpracování Ni koncentráту v rotační peci	Khyslevudit $\text{Ni}_3\text{S}_2$ NiO Ni

### 3.2 Rozpustnost popílků a antropogenních částic v prostředí, zejména v půdách

Zdanowicz a kol. (2006) vzorkovali aerosol a sníh v okolí kanadských hutí Horne v oblasti Rouyn-Noranda za účelem charakterizace a porovnání složení a velikosti částic obsahujících kovy. Před rokem 1990, kdy hutě ještě nebyly vybaveny moderními elektrostatickými filtry, které odstraňují většinu nežádoucích částic (až 95%) z proudu plynu vedeného z tavicí pece, byla produkce emisí z výroby Cu mnohonásobně větší. V současné době je většina dalších nežádoucích látek (většinou kyselých plynů) je odstraněna chemicky v zařízení na výrobu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tyto dva systémy tak zachytí dohromady přes 99% částic unášených v proudu spalin. Vzorky přefiltrovaného aerosolu a sněhu byly analyzovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) spolu s energiově disperzní spektrometrií (EDS). Ve vzorcích sněhu převládaly z 85% částice obsahující běžné horninotvorné

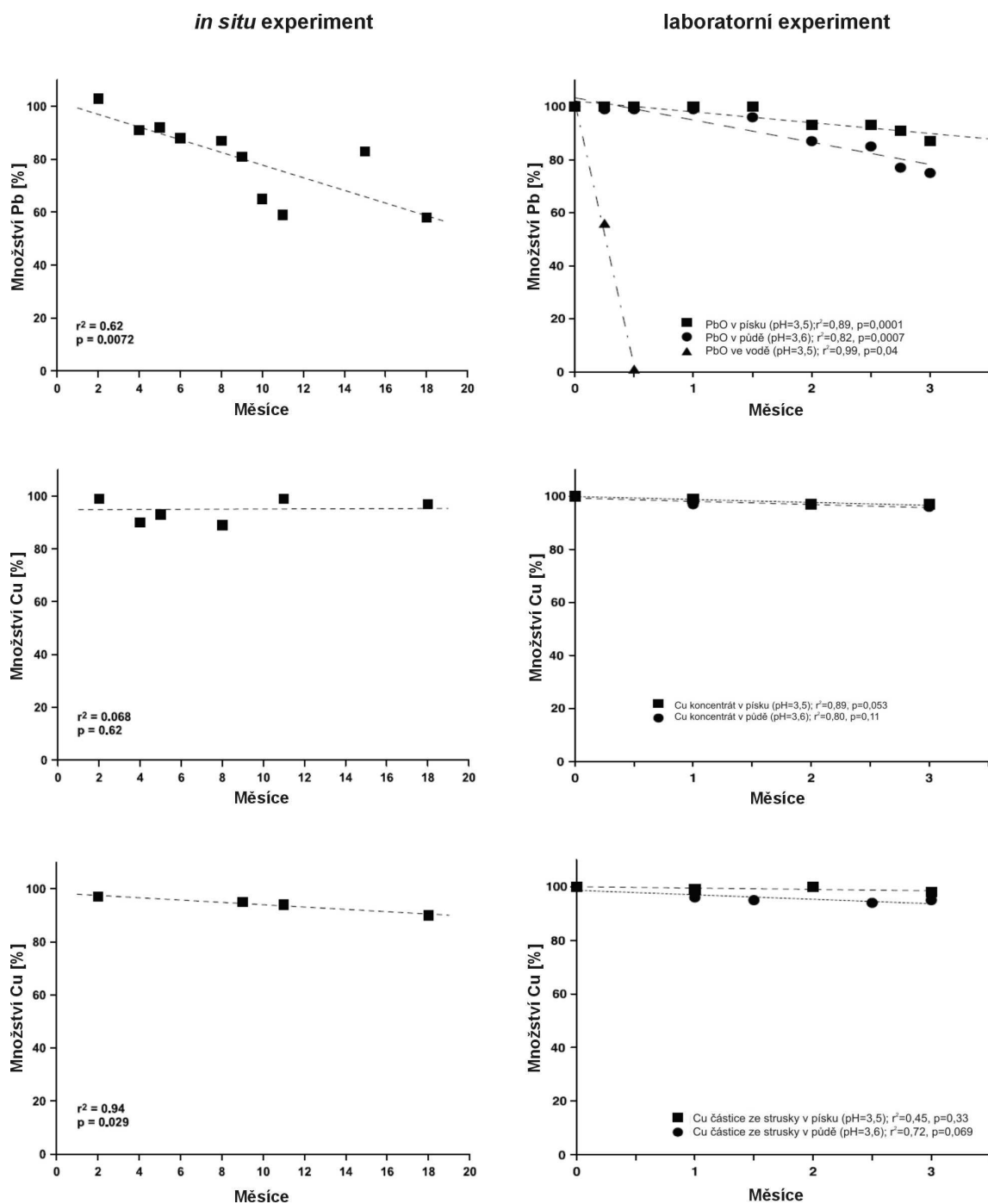
prvky (Al, Ca, Si a Mg), zbylých 15% tvořily částice obsahující hlavně Cu, Fe a S. Ve vzorcích aerosolu zachyceného na filtrech převládaly v částicích hlavně Pb, Si, S a Zn. Částice obsažené ve vzorcích sněhu vykazovaly mnohem větší variabilitu v chemickém složení, které bylo ovlivněno heterogenními reakcemi při usazování mezi částicemi popílku a částicemi solí a/nebo plyny (např.  $\text{SO}_2$ ).

Také Knight a Henderson (2006) se ve své studii zabývali popílky odebranými též v okolí hutí Horne v Rouyn-Noranda v Quebecu (Kanada). Pro analýzu popílků ve vzorcích humusu odebraných z 20-ti míst byla použita metoda SEM-EDS. Získané snímky a data byly použity k určení velikosti, mineralogie a morfologických charakteristik jednotlivých zrn popílků. Na základě snímků ze SEM autoři zjistili, že popílky obsažené v humusu se vyskytují ve dvou rozdílných morfologických typech (Obr. 5). Množství popílku v humusu pochází ze strusek, obsahuje sklovité fáze s prvky Si, Al, Mg, ale i fáze krystalické, které jsou tvořeny částicemi oxidu Fe a fayalitu  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Zřídka byly detekovány popílky pocházející ze zpracování kamínku. Mnoho popílku v humusu nevykazuje povrchové změny a takovéto popílky jsou odolnější vůči zvětrávání a půdotvorným procesům. Kliza a kol. (2000) odebírali vzorky sněhu též v okolí stejné hutě, tyto vzorky obsahovaly množství Cu, Zn, Ni a Fe a také krystaly S, pyrit, chalkopyrit, sfalerit, baryt a kulovité částice se složením Cu+S a Pb+S.



Obr. 4. Snímek ostrohranné a kulovité částice popílku pořízený ze SEM (Knight a Henderson, 2006).

Birkefeld a kol. (2006) provedli *in situ* a laboratorní experiment za účelem výzkumu rozpustnosti minerálních částic obsahujících kovy v kyselých lesních půdách (Obr. 6). Jako testovací materiály použili minerální částice obsahující kovy a částice Cu strusky (PbO, Cu koncentrát, Cu struska). Při porovnávání výsledků z obou experimentů autoři stanovili trend rychlejšího rozpouštění minerálních částic v podmínkách přirozených v důsledku intenzivnější biologické aktivity a tedy vyššími koncentracemi DOC v půdním roztoku.



Obr. 5. Porovnání rozpustnosti v *in situ* a laboratorních podmínkách. Grafy zobrazují rozpustnost u Pb oxidů, koncentrátu Cu a částic Cu strusky v kyselých lesních půdách (Birkefeld a kol., 2006).



Vítková a kol. (2011) studovali rozpouštění popílku pocházejícího z hutě Mufulira (Copperbelt, Zambie) pomocí 48 h pH-statického loužícího testu v rozmezí hodnot pH 3-7. Pomocí rentgenové difrakce (XRD) byly stanoveny hlavní minerály obsažené v popílku, kterými jsou chalkantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ). Na základě výsledků z loužícího testu autoři zjistili, že nejintenzivněji se popílek rozpouští při pH 3. K intenzivnímu uvolňování kovů do výluhu (73,472 mg Cu/kg, 686 mg Zn/kg, 297 mg Co/kg, 124 mg Cd/kg, 100 mg Ni/kg, 4 mg Pb/kg) docházelo též při pH 4,3, které představuje přirozenou hodnotu pH v půdách v okolí Mufuliry. Vysokou koncentraci Cu ve výluhu způsobilo zejména rozpouštění chalkantitu ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Činnosti spojené s obděláváním zemědělské půdy mají velký vliv na loužení a speciaci kovů v půdách. Zhao a kol. (2009) zkoumali vliv různé koncentrace dusičnanů a amonných iontů na mobilizaci Cu a Zn v půdě uměle kontaminované metalurgických popílkem. Při velkém přídávku dusičnanů došlo ke snížení pH a k uvolnění množství Zn z výměnných pozic ve svrchní kontaminované vrstvě půdy. Přídavek dusičnanů též stimuloval mikrobiální degradaci, která snížila koncentraci DOC a spolu s ní i rozpuštěnou a s DOC kompleťovanou Cu v půdním roztoku. Množství a složení vody použité pro zavlažování experimentálního půdního sloupce výrazně ovlivňuje složení půdního roztoku (Zhao a kol., 2009). Například změny v míře zavlažování mají relativně malý vliv na pH, zatímco velmi výrazně ovlivňují koncentrace DOC a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů a tedy i koncentrace Cu a Zn (Zhao a kol., 2007).

Na mobilitu a speciaci kovů v popílkem kontaminovaných půdách mají vliv také rostliny. Zhao a kol. (2007) provedli experiment, v němž pěstovali v půdách kontaminovaných Cu- a Zn-popílkem vrby (*Salix viminalis*). V přítomnosti rostlin vykazovaly koncentrace DOC, hlavních iontů, Cu a Zn značné variace. Koncentrace a speciace rozpuštěné Cu byla vždy určována obsahem DOC. Mobilizace Zn byla v půdách bez přítomnosti rostlin ovlivněna především DOC a Ca, zatímco v přítomnosti rostlin byla určována pH a Ca. Rostliny též příjmem vody kořenovým systémem přímo ovlivňují stupeň loužení kovů, který zmenšuje objem výluhů a je tedy částečně zabráněno loužení kovů do větší hloubky v půdním profilu. U vrb byl příjem vody s obsahem Cu až 2x vyšší, než loužení Cu do hlubších horizontů půdy, pro Zn byl výsledek až 30x větší.

Valigurová (2010) se ve své diplomové práci zabývala kinetikou loužení a mobilizací kontaminantů z popílků pocházejících ze sekundární metalurgie Pb ve dvou různých půdách (v acidifikované lesní půdě a v půdě zemědělsky využívané). I když byl obsah Pb v popílku velmi vysoký ( $240300 \pm 15620$  mg/kg), k jeho uvolňování do půdního roztoku příliš nedocházelo, neboť se téměř veškeré Pb při rozpouštění vysráželo přímo v popílku ve formě sekundárních fází anglesitu ( $\text{PbSO}_4$ ), fosgenitu ( $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$ ) a laurionitu ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ). Nejvíce mobilním kontaminantem bylo Cd zejména v prostředí acidifikovaných lesních půd.

## 4. MATERIÁL

### 4.1 Charakteristika popílků z metalurgie mědi

Popílků použité v experimentu pocházejí z provincie Copperbelt v severní Zambii, konkrétně z hutí v lokalitách Mufulira a Chambishi. V huti ve městě Mufulira probíhá zpracování rudy a výroba Cu, zatímco v huti v Chambishi dochází k metalurgickému přepracování starých strusek bohatých Co a Cu, které jsou odpadním produktem hutí v Kitwe (Kříbek a kol., 2010). Z analýz Vítkové a kol. (2011) vyplynulo, že hlavními minerály popílku pocházejícího z hutí v Mufuliře jsou chalkantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ) (Vítková a kol., 2011). Popílek z hutí v Chambishi je svým minerálním složením odlišný, majoritní zastoupení v něm tvoří kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), augit-diopsid ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ) a křemenné sklo. Do minoritní složky popílku z Chambishi patří sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), měď ( $\text{Cu}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a wustit ( $\text{FeO}$ ) (Vítková a kol., nepublikovaná data). Chemické složení obou popílků je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2. Chemické složení popílku pocházející z hutí v Mufuliře a Chambishi (Vítková a kol., 2011; Vítková a kol., nepublikovaná data)

Lokalita			
Mufulira		Chambishi	
Prvek	Koncentrace (mg/kg)	Prvek	Koncentrace (mg/kg)
Si	42626	Si	103015
Al	9715	Al	23830
Fe	193915	Fe	84350
Mg	4845	Mg	41947
Ca	10805	Ca	76685
Na	2074	Na	1716
K	1446	K	38706
C <sub>tot</sub>	1446	C <sub>tot</sub>	112933
S <sub>tot</sub>	85000	S <sub>tot</sub>	25808
As	2786	As	193
Bi	15035	Bi	894
Cd	195	Cd	6
Co	992	Co	4187
Cu	272745	Cu	40188
Ni	576	Ni	42
Pb	2156	Pb	4692
Sn	1228	Sn	-
Zn	2137	Zn	19772

Granulometrie vykazuje v případě obou popílků variabilní charakter, nejvyšší zastoupení mají zrna o velikosti 10 – 20  $\mu\text{m}$  (Tab. 3.) (Vítková a kol., nepublikovaná data).

Tab. 3. Granulometrie popílků z Mufuliry a Chambishi (Vítková a kol., nepublikovaná data)

Lokalita			
Mufulira		Chambishi	
Velikost frakce ( $\mu\text{m}$ )	%	Velikost frakce ( $\mu\text{m}$ )	%
< 1	4,8	< 1	2,0
1 – 5	23,0	1 – 5	15,3
5 – 10	22,7	5 – 10	19,3
10 – 20	27,5	10 – 20	28,4
20 – 30	12,6	20 – 30	15,6
30 – 50	8,0	30 – 50	13,0
50 - 80	1,4	50 - 200	6,4

#### 4.2 Charakteristika půdy

Vzorky tropické půdy byly odebrány prof. Martinem Mihaljevičem a doc. Bohdanem Kříbkem z půdního profilu o rozměru 100 x 100 x 110 cm vykopaném ve vysoce kontaminované oblasti v blízkosti huti Nkana v Kitwe (GPS: S 12°50'09.8'', E 28°11'43.0''). Jednotlivé horizonty byly umístěny do polyethylenových sáčků a transportovány do České Republiky. Dle půdní taxonomie byla půda klasifikována jako Oxisol, podskupina Rhodic Haplustox (Soil Survey Staff, 2010). Tento půdní profil byl detailně studován v práci Ettlera a kol. (2011), pro nádobový experiment byl použit materiál z nekontaminované části tohoto profilu z hloubky pod 20 cm, který vykazoval uniformní charakteristiky typické lateritické půdy této oblasti.

Půdní pH bylo změřeno v suspenzi s poměrem pevná fáze: roztok 1:5 po 1 h třepání pomocí pH metru Schott Handylab s elektrodou BlueLine 28 pH (Schott, Německo). pH půdy v nekontaminovaných částech profilu se pohybovalo mezi hodnotami 4,20 a 4,52 (Tab. 4).

Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla vypočtena ze sumy bazických kationtů a Al extrahovaných pomocí nepufrovaného 0,1 mol/L roztoku  $\text{BaCl}_2$ . Bazické kationty a Al byly změřeny metodou plamenné atomové absorpční spektrometrie (FAAS; Varian SpectrAA 280 FS, Austrálie). V půdním profilu použitým v experimentu dosahovala hodnot 1,10 až 1,58  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (Tab. 4).

Granulometrie jednotlivých horizontů byla stanovena hydrometrickou metodou. V nádobovém experimentu byla použita směs nekontaminovaných horizontů z půdního profilu z hloubky 20 až 110 cm. Procentuální zastoupení písčité (50,9%), prachovité (15,7%) a jílovité frakce (33,4%) bylo vypočteno z průměrů hodnot pro jednotlivé horizonty (Tab. 4).

Tab. 4. Základní charakteristika půdy použité v nádobovém experimentu (data z této práce a Ettlera a kol., 2011).

pH <sub>H2O</sub>		4,29
Granulometrie	Písčítá frakce	50,9 %
	Prachovitá frakce	15,7 %
	Jílovitá frakce	33,4 %
CEC		1,4 cmol(+)/kg
Barva (Munsell)		2,5YR3/6 dark red
Koncentrace kovů (mg/kg)	Al	65500
	As	6,9
	Co	12,8
	Cr	62
	Cu	213
	Fe	32400
	Mn	121
	Ni	17
	Pb	8,025
	Sb	4,95
	Se	1,975
	V	80
	Zn	18

## 5. METODIKA

### 5.1 Příprava popílku

Před zahájením experimentu bylo nejprve na analytických vahách Sartorius Analytic A 200S naváženo  $0,5 \pm 0,0005$  g popílků pocházejících z oblasti Mufulira a Chambishi. Popílek byl poté vložen do experimentálních sáčků z polyamidové tkaniny Nytrel TI (Buisine, Francie, velikost pórů 1  $\mu$ m). Sáček s popílkem byl zataven, zvážen a hmotnost zapsána, pro pozdější zjištění úbytku popílku po experimentu. Každý sáček byl následně po zvážení vložen do dalšího sáčku z tkaniny (Silk & Progress, s.r.o., Moravská Chrastová) o velikosti pórů 50  $\mu$ m a následně zataven za účelem eliminace znečištění a poškození vnitřního sáčku s popílkem při experimentu.

### 5.2 Příprava půdy

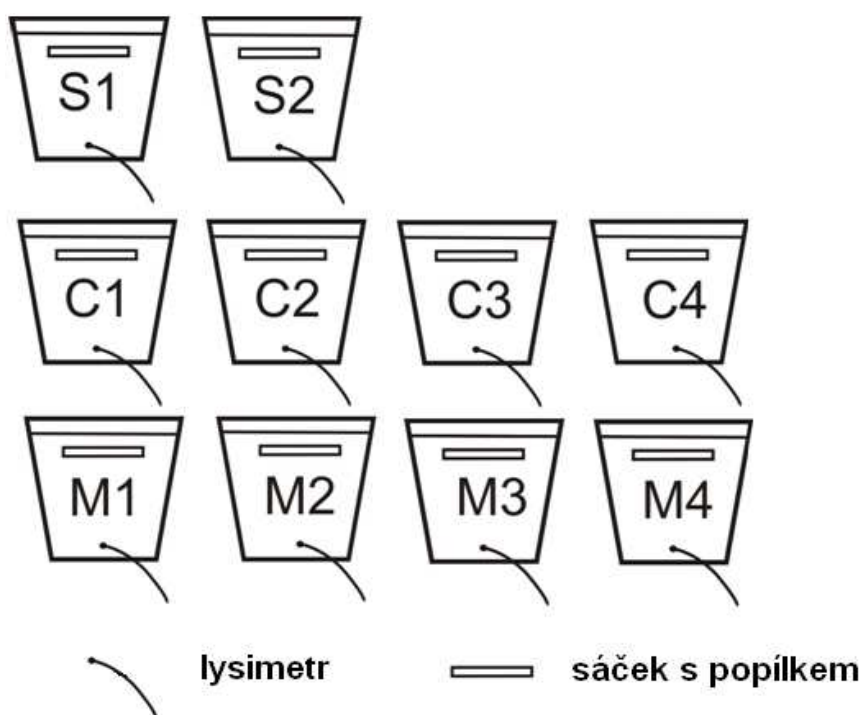
Pro experiment byla použita půda z nekontaminovaného půdního profilu z hloubek 20 až 110 cm. Půda byla nejdříve zhomogenizována a poté nakvartována. Do každé nádoby byl vyvrtán otvor, do něhož byl vložen lysimetr Rhizon (Rhizosphere Research, Holandsko) a upevněn silikonem. Poté bylo do každé nádoby naváženo 200 g půdy. Pro experiment bylo celkem připraveno 10 nádob, 2 slepé pokusy tj. nádoby bez popílku (S1, S2), 4 s popílkem z oblasti Chambishi (C1, C2, C3, C4) a 4 s popílkem z oblasti Mufulira (M1, M2, M3, M4). Schéma nádobového experimentu je uvedeno na obr. 7.

### 5.3 Průběh experimentu

Před samotným zahájením experimentu bylo potřeba nejprve zjistit hodnotu maximálního nasycení vodou půdy. Do skleněných trychtýřků byly vloženy navlhčené papírové filtry a do nich naváženo 10 g půdy, experiment byl proveden ve 4 replikách. S použitím deionizované vody byla půda v trychtýřku promývána až do doby, kdy došlo k propouštění vody půdou (maximální nasycení vodou). Tato půda nasycená vodou byla poté zvážena i s filtračním papírem a z průměru hmotností vody obsažené ve všech 4 replikách byla určena hodnota 100% nasycení vodou pro 10 g půdy. Z výsledku byl určen objem vody při maximálním nasycení vodou pro 200 g půdy, který činil 88,4 ml. Z tohoto objemu byl poté vypočten objem deionizované vody potřebný pro 80% nasycení vodou půdy v nádobách (70,7 ml).

Všechny nádoby s půdou byly postupně zavlaženy 70,7 ml deionizované vody a poté zváženy, hmotnost byla zaznamenána pro zjištění přirozeného výparu vody při laboratorní teplotě ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ).

Odběr půdních roztoků byl proveden celkem 10 x a to po 4, 8, 24, 48, 96, 144, 216, 312, 408 a 504 hodinách. Vzorky roztoků byly odebírány pomocí lysimetrů Rhizon (Rhizosphere Research, Holandsko) do skleněných vakuovaných vialek o objemu 10 ml (Venogect, Terumo Europe). Odběr půdních roztoků při 80% nasycení vodou trval asi 10 min, přičemž z každé nádoby bylo vždy odebráno 10 ml vzorku. Po každém odběru bylo do jednotlivých nádob přidáno množství deionizované vody odpovídající součtu objemu vzorku půdního roztoku a přirozeného výparu pro zachování 80% nasycení vodou.



Obr. 6. Schéma nádobového experimentu (S = slepý pokus, C = experiment s popílkem z Chambishi, M = experiment s popílkem z Mufuliry).



Obr. 7. Odběr vzorků půdních roztoků (foto: V. Petráňová).

## 5.4 Analýza roztoků

### 5.4.1 Měření fyzikálně-chemických parametrů výluhů

U vzorků půdních roztoků byly ihned po odběru měřeny fyzikálně-chemické parametry pH, Eh, teplota a specifická konduktivita. pH bylo měřeno pH-metrem Schott Handylab 1 s elektrodou BlueLine 28 pH. Eh bylo měřeno Eh-metrem Schott Handylab 1 s redoxní elektrodou BlueLine 32 Rx. Specifická konduktivita byla měřena konduktometrem Schott Handylab LF1 s měřicí sondou LF 513 T.

### 5.4.2 Příprava roztoků pro analýzu kationtů a aniontů

Po změření fyzikálně-chemických parametrů byly půdní roztoky přefiltrovány ve filtračním zařízení přes membránový filtr s velikostí pórů  $0,45\ \mu\text{m}$  (Millipore, USA). Tyto roztoky byly převedeny do 10 ml zkumavek. Pro analýzu kationtů metodou ICP-OES a ICP-MS byly z každého vzorku odebrány objemy 1 ml a 0,1 ml a doplněny odpovídajícím množstvím 2%  $\text{HNO}_3$  na 10 ml (ředění 10x a 100x). Pro analýzu aniontů metodou HPLC byl odebrán 1 ml půdního roztoku u

vzorků, jejichž specifická konduktivita nepřesahovala hodnotu 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , zatímco u vzorků, kde hodnota konduktivity převyšovala 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bylo nutné provést ředění deionizovanou vodou.

#### 5.4.3 Analýza kationtů

Hlavní kationty (Na, K, Ca, Fe, Mg, Al, Mn, Si) byly analyzovány optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; přístroj Thermo Scientific iCAP 6500, Thermo Scientific, USA; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK).

Stopové prvky (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, V) byly analyzovány pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS (Thermo Scientific X Series 2, USA; operátor: Prof. Martin Mihaljevič, ÚGMNZ PřF UK).

#### 5.4.4 Analýza aniontů

Koncentrace aniontů ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) byly stanoveny metodou vysoceúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) přístrojem Dionex ICS-2000 (operátorka: Lenka Jílková, LGÚ PřF UK).

### 5.5 Geochemické modelování

Pro určení speciace kontaminantů v půdních roztocích byl použit program PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo, 1999). K výpočtům byla použita databáze minteq.V4.dat. Jako vstupní data byly použity hodnoty pH, Eh, pe, koncentrace hlavních kationtů a aniontů a koncentrace stopových prvků.

### 5.6 Analýza pevných látek

#### 5.5.1 Analýza popílků

Po ukončení experimentu byly jednotlivé sáčky s popílky vyjmuty z půdy. Pro zjištění úbytku hmotnosti popílku po experimentu byl vnitřní sáček zvážen na analytických vahách Sartorius Analytic A 200S a jeho hmotnost byla odečtena od původní hmotnosti před experimentem.



U vzorků popílků C3, M1 a M3 bylo změřeno fázové složení pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) přístrojem PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator (operátor: Mgr. Petr Drahota, PhD., ÚGMNZ PřF UK). Měření probíhalo za následných podmínek: difrakční úhel  $5^\circ - 80^\circ 2\theta$ , krok  $0,02^\circ 2\theta$ , čas měření 300 s, 40 kV a 30 mA. Výsledné difrakční záznamy byly vyhodnoceny v programu X'Pert HighScore 1.0 s referenční databází ICDD PDF2 (2002) (vyhodnocení probíhalo s pomocí Mgr. Martiny Vítkové, ÚGMNZ PřF UK).

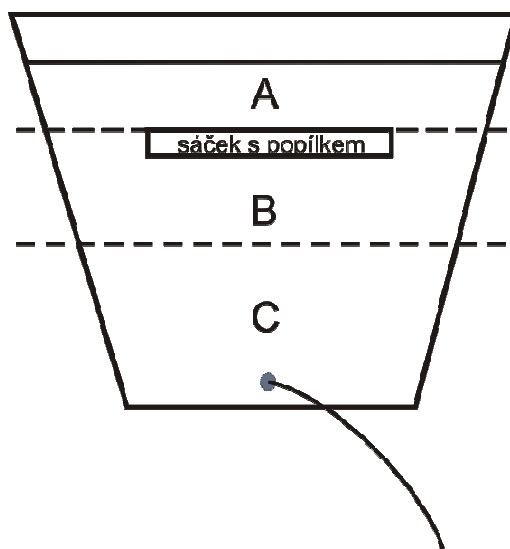
### 5.5.2 Analýza půd

Pro celkový rozklad a určení koncentrace biodostupných prvků byla půda z každé nádoby po ukončení experimentu rozdělena na tři části (obr. 9) a alikvotní část vzorku byla umleta na analytickou jemnost. Do platinových misek bylo pro celkový rozklad naváženo  $0,1 \pm 0,0005$  g půdy, misky s půdou byly vloženy do muflové pece a žíhány po dobu 12 h při teplotě  $450^\circ\text{C}$ . Po vyjmutí z pece se misky nechaly vychladnout a poté do nich bylo přidáno 10 ml HF a 0,5 ml  $\text{HClO}_4$ . Misky byly umístěny na plotnu a zahřívány při teplotě  $175^\circ\text{C}$  až do výparu veškeré kapaliny. Po vychladnutí bylo do každé misky přidáno dalších 5 ml HF a 0,5 ml  $\text{HClO}_4$  a roztoky byly opět zahřívány při teplotě  $175^\circ\text{C}$  až do vývinu bílého dýmu. Vzorky byly převedeny do 100 ml odměrných baněk pomocí 2%  $\text{HNO}_3$  a banky byly doplněny 2%  $\text{HNO}_3$  po rysku. Pro kontrolu správnosti byl použit standardní referenční materiál NIST NIST 2711 (Montana Soil) (Tab. 5). V roztocích byl metodou ICP-OES stanoven obsah Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V a Zn (operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK). Prvky s nízkými koncentracemi (As, Pb, Sb, Se) byly stanoveny metodou ICP-MS (Thermo Scientific X Series 2, USA; operátor: Prof. Martin Mihaljevič, ÚGMNZ PřF UK).

Tab. 5. Naměřené a certifikované hodnoty (NIST 2711).

Standardní referenční materiál (SRM) NIST 2711			
Prvek	Naměřená hodnota (mg/kg)	Certifikovaná hodnota (mg/kg)	Odchylka od SRM (%)
Al	$64788 \pm 88$	$65300 \pm 900$	1
As	123	$105 \pm 8$	-17
Co	11	10	-10
Cr	38	47	19
Cu	$110 \pm 1$	$114 \pm 2$	4
Fe	$29750 \pm 200$	$28900 \pm 600$	-3
Mn	$630 \pm 3$	$638 \pm 28$	1
Ni	$19 \pm 1$	$21 \pm 1$	10
Pb	$1115 \pm 5$	$1162 \pm 31$	4
Sb	18	$19 \pm 2$	5
Zn	$345 \pm 3$	$350 \pm 5$	1

Pro stanovení koncentrace „biodostupných“ prvků byla použita metoda extrakce pomocí EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová) dle metodiky BCR (Quevauviller, 1998). Z každého vzorku byl navážen  $1 \pm 0,005$  g půdy do polyethylenové lahvičky a přidáno 10 ml 0,05 M EDTA (celkem 30 vzorků). Ze standardu (musím doplnit jakého) bylo 2x naváženo  $0,5 \pm 0,005$  g do PE lahviček a též přidáno 10 ml 0,05 M EDTA. Lahvičky byly následně 1 h třepány a poté 10 min centrifugovány. K sérii vzorků byly připraveny dva slepé vzorky (10 ml čisté EDTA). Výluhy byly následně zfiltrány přes membránový filtr s velikostí pórů  $0,45 \mu\text{m}$  (Millipore, USA) a naředěny pro analýzu stopových prvků pomocí ICP-MS (Thermo Scientific X Series 2, USA; operátor: Prof. Martin Mihaljevič, ÚGMNZ PřF UK). Pro kontrolu správnosti byl použit certifikovaný referenční materiál (CRM) BCR 483 (sewage sludge amended soil) (Tab. 6).



Obr. 8. Schéma odběru půdních vzorků pro celkový rozklad a extrakci pomocí EDTA po ukončení experimentu.

Tab. 6. Naměřené a certifikované hodnoty (BCR 483).

Certifikovaný referenční materiál (CRM) BCR 483			
Prvek	Naměřená hodnota	Certifikovaná hodnota	Odchylka od CRM (%)
Cr	$44,5 \pm 3,8$	$28,6 \pm 2,6$	-55,6
Cu	$180,9 \pm 7,3$	$215 \pm 11$	15,9
Ni	$28,8 \pm 1,2$	$28,7 \pm 1,7$	-0,5
Pb	$245,6 \pm 3,3$	$229 \pm 8$	-7,2
Zn	$589,7 \pm 21,5$	$612 \pm 19$	3,6

## 6. VÝSLEDKY

### 6.1 Rozpouštění a mineralogické změny v popílcích

#### 6.1.1 Úbytek popílků v průběhu nádobového experimentu

Během nádobového experimentu došlo k výraznějšímu rozpouštění popílku pocházejícího z hutí v Mufulire, kdy se z celkového množství 0,5 g popílku přidaného do půdy rozpustilo  $36,6 \pm 6,1$  %. Z popílku z Chambishi se v průběhu pokusu rozpustilo pouhých  $8,1 \pm 1,4$  % (Tab. 7).

Tab. 7. Úbytek popílku po experimentu.

vzorek	Před experimentem		Po experimentu	
	Navážka popílku (g)	Hm. sáčku s popílkem (g)	Hm. sáčku s popílkem (g)	Úbytek (%)
C1	0,5003	0,7782	0,7466	6,3
C2	0,5002	0,8848	0,8486	7,2
C3	0,4995	0,8383	0,7927	9,1
C4	0,5003	0,8991	0,8502	9,8
M1	0,4999	0,7417	0,5728	33,8
M2	0,5001	0,7080	0,5421	33,2
M3	0,4997	0,8344	0,6146	44,0
M4	0,5004	0,7802	0,6319	29,6

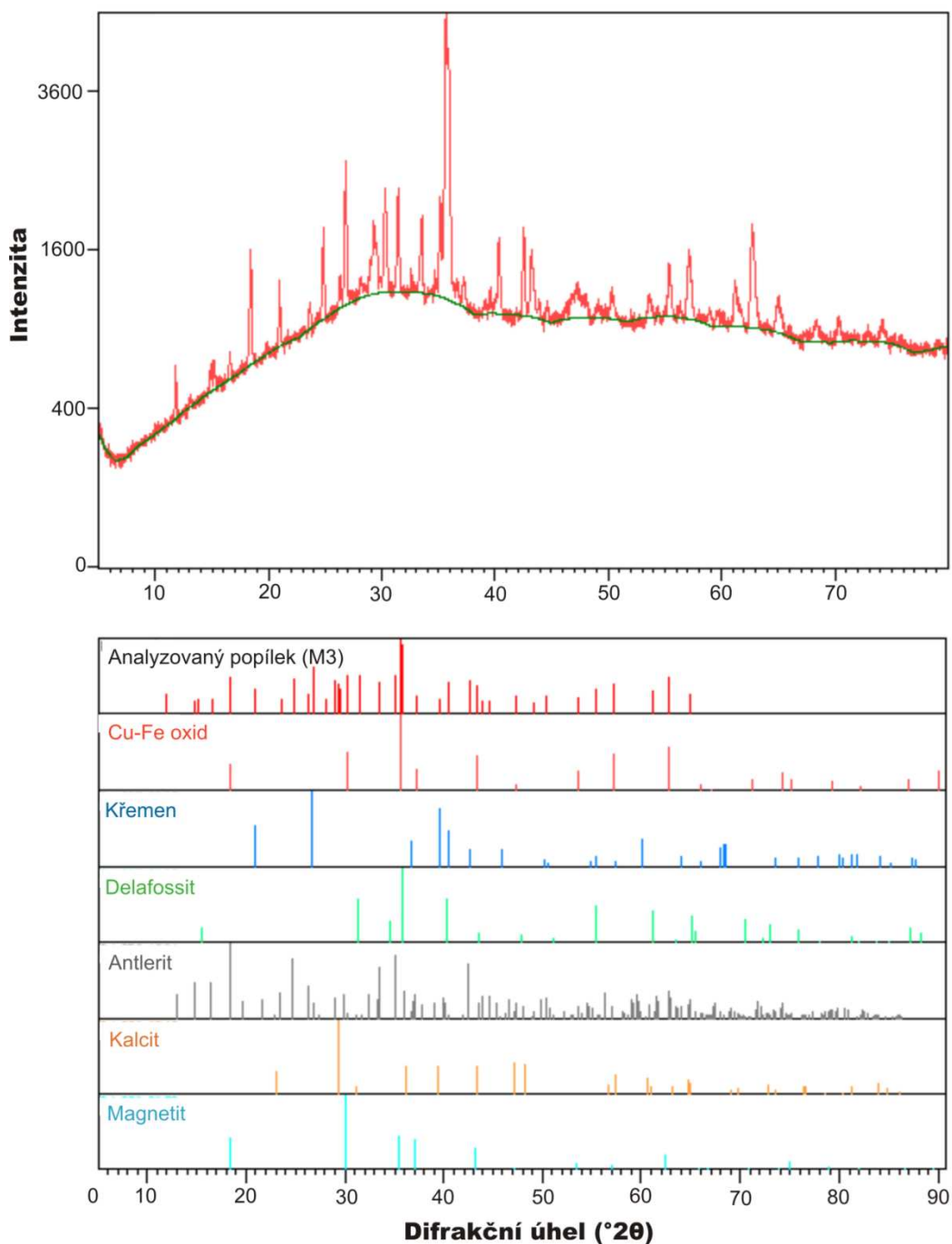
#### 6.1.2 Výsledky RTG difrakce

Vítková a kol. (2011) zjistili pomocí RTG difrakce v původním popílků z Mufuliry tyto hlavní fáze: chalkantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ). Při pH-statickém loužícím testu se nejvíce kovů uvolnilo při pH 3-4,5, kdy došlo k rozpouštění chalkantitu a při zvyšujícím se pH ke tvorbě sekundárních fází antleritu ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , při pH 4-5,5) a brochantitu ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , při pH 4,3-7). V residuu po loužení byly zjištěny nerozpouštěné fáze, zejména magnetit a delafossit, a dále také sekundární Fe a Al (hydr)oxidy a sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

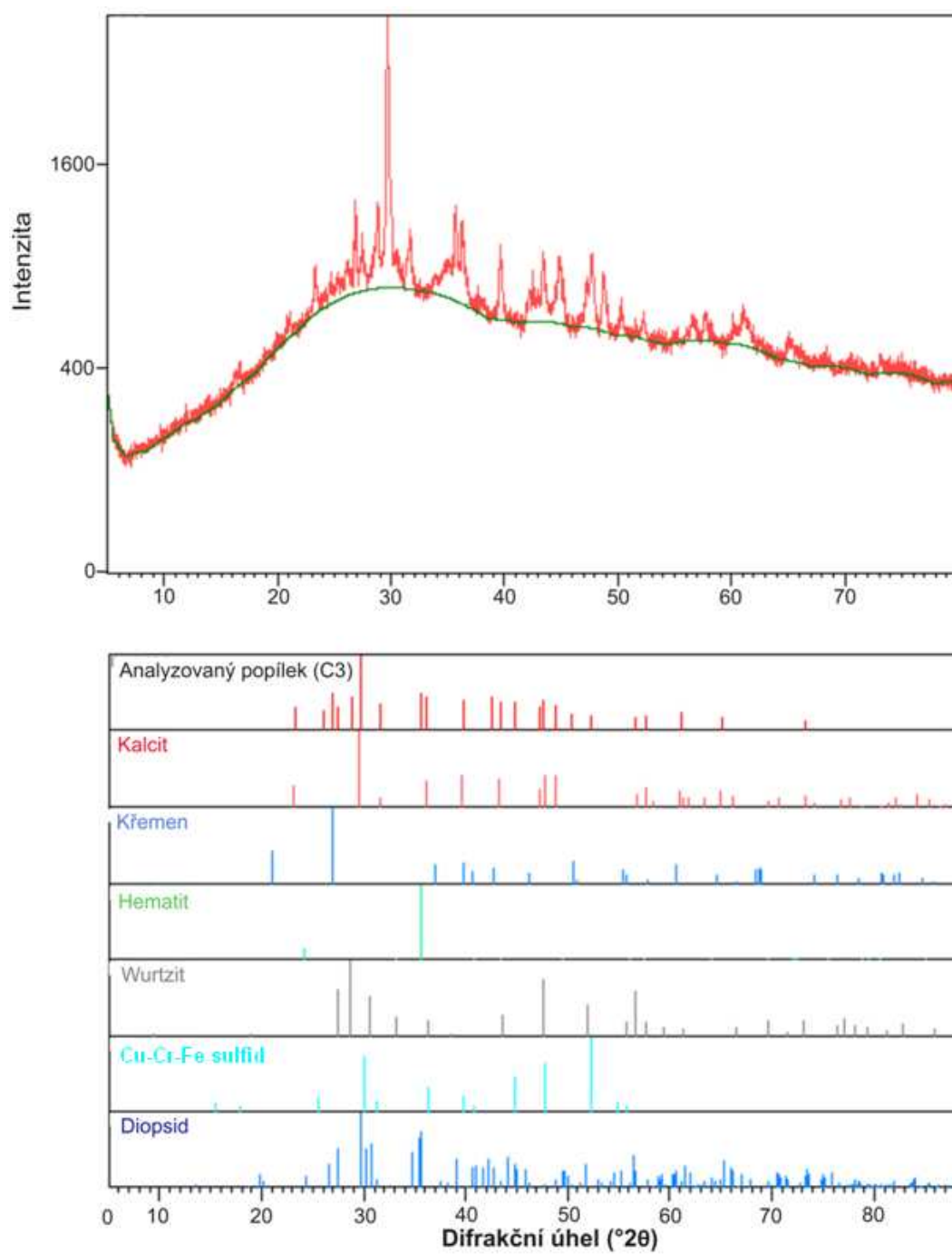
V popílků pocházejícím z Mufuliry byly po nádobovém experimentu zjištěny následující fáze: Cu-Fe oxid ( $(\text{Cu}_{0,21}\text{Fe}_{0,79})(\text{Cu}_{0,705}\text{Fe}_{1,295}\text{O}_4)$ ), delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ), antlerit ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ) a kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), nedostatečně průkazná byla přítomnost magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (obr. 9). Výskyt antleritu svědčí o vysoké rozpustnosti hlavní primární fáze chalkantitu.

V popílku z Chambishi Vítková a kol. (nepublikovaná data) zjistili hlavní primární fáze: kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), augit-diopsid ( $\text{Ca(Fe,Mg)Si}_2\text{O}_6$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ) a silikátové sklo. V minoritním zastoupení se zde vyskytovaly fáze sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), ryzí měď ( $\text{Cu}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a wüstit ( $\text{FeO}$ ).

Po nádobovém experimentu byly v popílku z Chambishi analyzovány následující fáze: hořečnatý kalcit ( $(\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936})\text{CO}_3$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wurtzit ( $\text{ZnS}$ ) a Cu-Cr-Fe sulfid ( $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ) (obr. 10).



Obr. 9. Výsledky rentgenové difrakční analýzy pro popílek z Mufuliry (M).

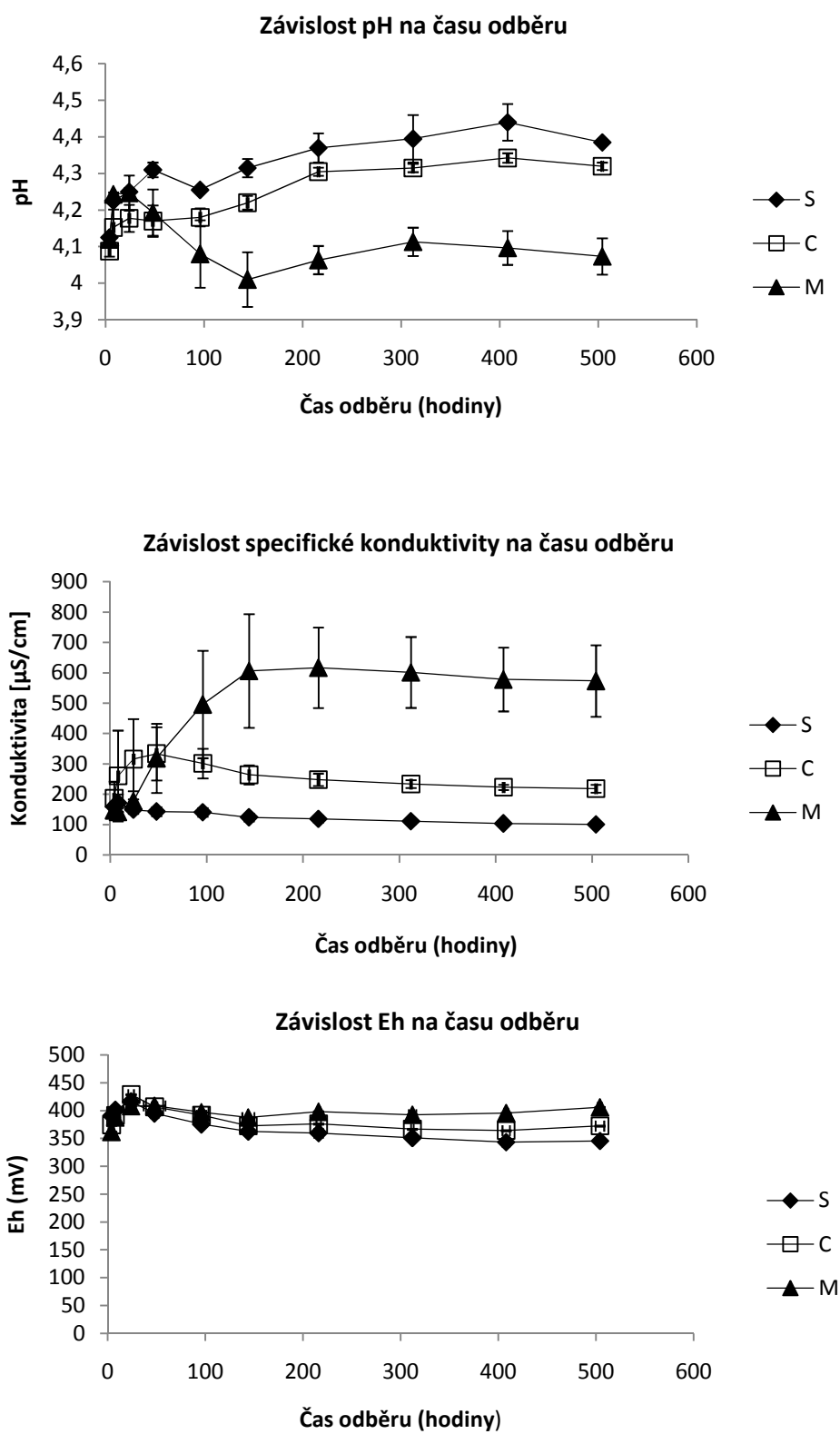


Obr. 10. Výsledky rentgenové difrakční analýzy pro popílek z Chambishi (C).

## 6.2 Charakteristika půdních roztoků

### 6.2.1 Fyzikálně-chemické parametry

U půdních roztoků odebraných ze slepých vzorků půdy bez popílku (S) a ze vzorků půdy s popílkem z Chambishi (C) rostla hodnota pH s menšími výchyly až do odběru v čase 408 h po zahájení experimentu (pro S z 4,13 do 4,44 a pro C ze 4,09 až 4,34), poté začalo pH u S i C mírně klesat. U půdních roztoků pocházejících ze vzorků půdy s popílkem z Mufuliry (M) pH zpočátku prudce vzrostlo ze 4,12 na 4,25 (v prvních 24 h po zahájení experimentu) a poté kleslo ze 4,25 na 4,01 (v časovém intervalu 24 h až 144 h). Při dalším měření pH půdních roztoků po odběrech při 216 h a 312 h začalo pH mírně stoupat z hodnoty 4,01 na 4,11 a poté opět mírně klesalo (obr. 11). Hodnoty Eh půdních roztoků S a C na počátku experimentu stoupaly a poté klesaly, pouze u vzorků M byly výsledky variabilní (obr. 11) Specifická konduktivita u půdních roztoků C a M zpočátku stoupala (pro C: z 187 na 334  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a poté klesla na 219  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; pro M: ze 147 na 617  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a poté klesla na 573  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Pro roztoky S konduktivita v prvních 8 hodinách experimentu stoupla z 159 na 171  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a poté klesala až na 101  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (obr. 11). Hodnoty fyzikálně-chemický parametrů jsou uvedeny v přílohách I-III.



Obr. 11. Fyzikálně-chemické parametry půdních roztoků v závislosti na čase odběru.

### 6.2.2 Hlavní kationty a anionty

#### Vápník (Ca)

Koncentrace Ca nejvýrazněji rostla v půdních roztocích M ze 4,41 až na 25,7 mg/l (do 312 h po zahájení experimentu) pravděpodobně v důsledku rozpouštění kalcitu. U půdních roztoků S a C rostla koncentrace pouze v prvních 48 h (pro S ze 4,94 na 5,44 mg/l; pro C ze 7,24 na 16,25 mg/l) a poté začala klesat (obr. 12).

#### Draslík (K)

Draslík se ve větším množství uvolňoval do půdních roztoků C, kde se jeho koncentrace v průběhu prvních 48 h zvýšila z 6,83 mg/l na 21,1 mg/l. U roztoků S a M byl nárůst koncentrace K nízký z 7,82 na 10,9 mg/l (S, prvních 8 h) a z 5,56 na 9,08 mg/l (M, v průběhu 312 h) (obr. 12).

#### Sodík (Na)

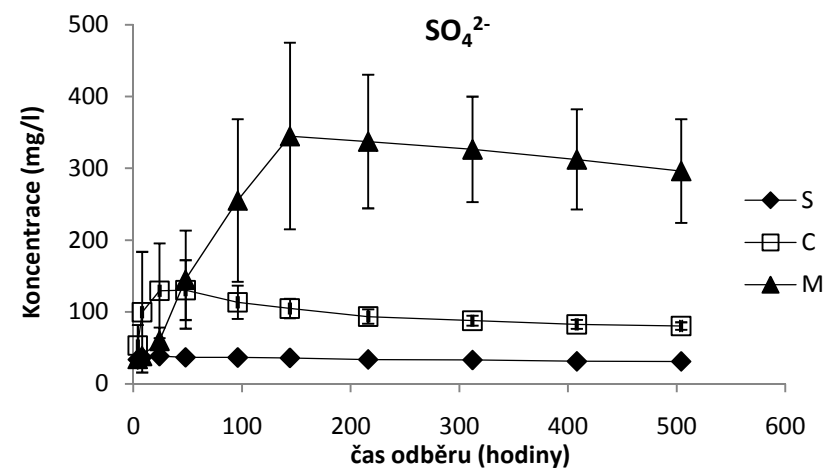
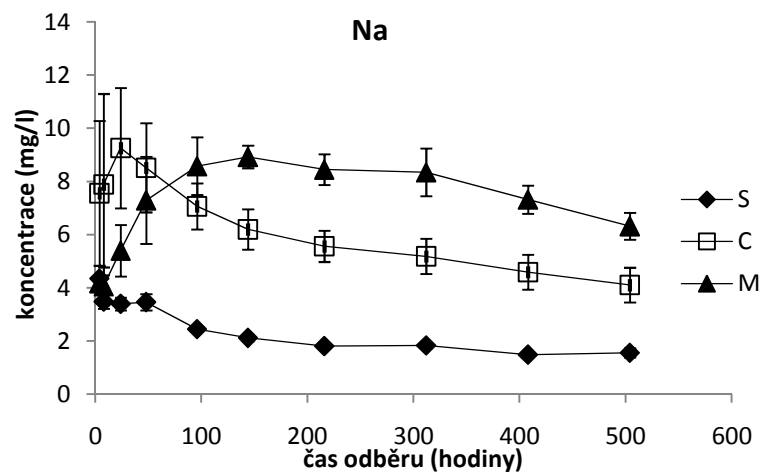
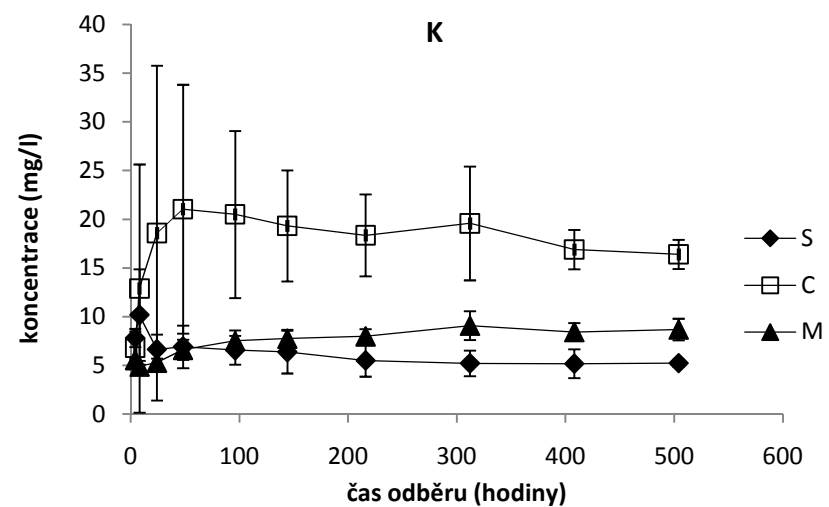
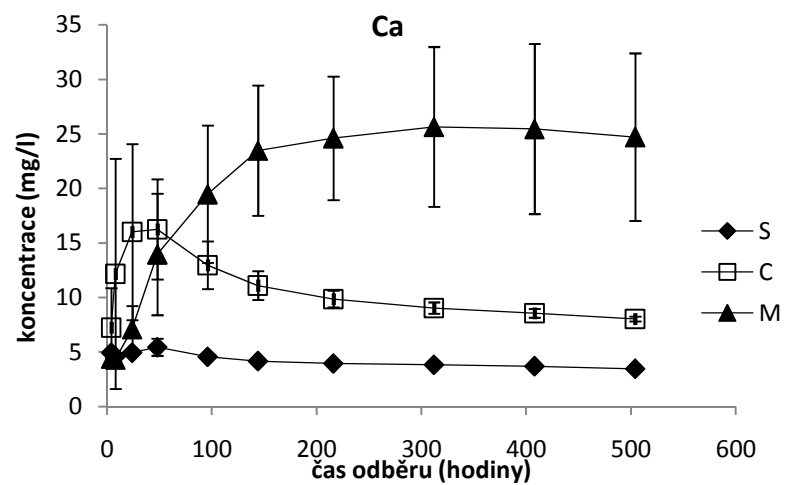
Nejvyšší koncentrace Na byla naměřena v půdní vodě C odebrané v čase 24 h (9,26 mg/l), poté koncentrace Na v půdních roztocích C klesala až na hodnotu 4,11 mg/l. V půdních roztocích M došlo během 144 h k nárůstu koncentrace Na z 4,17 na 8,92 mg/l. Zatímco u vzorků S koncentrace Na během celého experimentu plynule klesala z hodnot 4,34 na 1,56 mg/l (obr. 12).

#### Sírany ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Sírany jsou nejvýznamnějšími anionty v půdních roztocích a přímo souvisejí s rozpouštěním popílků. Během experimentu se sírany uvolňovaly nejvýrazněji u vzorků M, kde koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  prudce stoupala během prvních 144 h (z 34,7 na 345 mg/l). U slepých vzorků S byla koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  v průběhu experimentu téměř konstantní, pohybovala se v rozmezí 31,1 – 38,5 mg/l. U vzorků C se množství  $\text{SO}_4^{2-}$  v půdních roztocích během 48 h zvýšilo z koncentrace 53,4 na 130,4 mg/l a poté začalo plynule klesat až na hodnotu 80,5 mg/l na konci experimentu (obr. 12).

Hodnoty koncentrací hlavních kationtů a aniontů jsou uvedeny v přílohách I-III.





Obr. 12. Koncentrace hlavních kationtů (Ca, K, Na) a síranů v půdních roztocích v závislosti na času odběru.

### 6.2.3 Stopové prvky

#### Hliník (Al)

V půdních vodách S a C byla v průběhu experimentu naměřena relativně nízká koncentrace Al: u S se koncentrace pohybovala v intervalu 302 – 502  $\mu\text{g/l}$  a u půdních roztoků C v intervalu 890 – 2548  $\mu\text{g/l}$ , přičemž v čase 24 h koncentrace Al dosáhla pro oba vzorky svého maxima. U vzorků půdních roztoků M vzrostla koncentrace z 187 na 8434  $\mu\text{g/l}$  během 144 h (obr. 13).

#### Kobalt (Co)

V případě slepých vzorků S se koncentrace Co příliš neměnila, nevykazovala hodnoty v rozmezí 221 – 259  $\mu\text{g/l}$ . U roztoků C nebyl nárůst koncentrace tak intenzivní (z 271 na 511  $\mu\text{g/l}$  během 48 h) jako u vzorků M, u kterých byly hodnoty nejvyšší naměřené koncentrace 3,5x vyšší (1760  $\mu\text{g/l}$  v čase 216 h) (obr. 13).

#### Chrom (Cr)

Chrom se vyskytoval v půdních roztocích pouze v nízkých koncentracích, v řádech jednotek  $\mu\text{g/l}$ . U vzorků S a C hodnota koncentrace Cr klesala po celý průběh pokusu (pro S: z 2,58 na 0,87  $\mu\text{g/l}$ ; pro C: z 3,97 na 1,29  $\mu\text{g/l}$ ). U půdních roztoků M koncentrace kulminovala v čase 216 h (3,73  $\mu\text{g/l}$ ) (obr. 13).

#### Měď (Cu)

U studovaných popílků je Cu hlavním kontaminantem. U půdních roztoků S a C se koncentrace Cu v průběhu experimentu nijak výrazně neměnila, svého maxima dosáhla během prvních 48 h (pro S: z 8,67 na 9,810 mg/l; pro C: z 10,3 na 17,5 mg/l). Zatímco u půdních roztoků M se koncentrace Cu v půdních roztocích značně zvýšila v časovém intervalu 0 - 216 h z 8,42 na 114 mg/l a následně až do ukončení pokusu pozvolna klesala na hodnotu 99,0 mg/l (obr. 13).

### Železo (Fe)

Železo se do půdních roztoků nijak výrazně neuvolňovalo, nejvyšší koncentrace Fe byla naměřena u vzorků půdního roztoku M v čase 312 h (105 µg/l). U slepých vzorků množství Fe v půdních roztocích kolísalo mezi hodnotami 22,4 – 31,9 µg/l. U roztoků C koncentrace Fe plynule klesala po dobu celého experimentu z hodnot 70,0 na 41,7 µg/l (obr. 14).

### Mangan (Mn)

Nejvíce Mn bylo opět naměřeno v půdních roztocích M, kde hodnota koncentrace během 312 h vzrostla z 252 až na 2300 µg/l. U slepých vzorků S koncentrace Mn kolísala v rozmezí hodnot 376 – 439 µg/l. U půdních roztoků C naopak koncentrace Mn během prvních 48 h vykazovala rostoucí charakter a dosáhla maxima 875 µg/l (obr. 14).

### Nikl (Ni)

Koncentrace Ni v půdních roztocích S a C, u kterých měla na počátku experimentu téměř shodnou hodnotu, vykazovala po celou dobu experimentu klesající trend. U slepých vzorků S klesala z 39,0 na 8,72 µg/l a u vzorků C z 38,9 na 13,8 µg/l. U vzorků M byla počáteční hodnota koncentrace (37,2 µg/l) podobná počátečním hodnotám S a C, v prvních 24 h křivka koncentrace vykazovala též klesající trend, avšak poté začala strmě stoupat až na hodnotu 261 µg/l při 144 h, v dalším průběhu experimentu již množství Ni uvolněného do půdních roztoků pozvolna klesalo až na hodnotu 224 µg/l (obr. 14).

### Olovo (Pb)

Olovo se ve studovaných půdních roztocích vyskytovalo pouze v nízkých koncentracích v řádech jednotek µg/l s výjimkou počáteční koncentrace u slepých roztoků S (11,5 µg/l). Během prvních 24 h hodnoty koncentrací Pb u všech vzorků prudce klesaly (S: 11,5 – 1,86 µg/l, C: 8,60 – 2,58 µg/l, M: 2,73 – 1,21 µg/l) a až do konce experimentu měly s drobnými výchyly tendenci klesat (obr. 14).

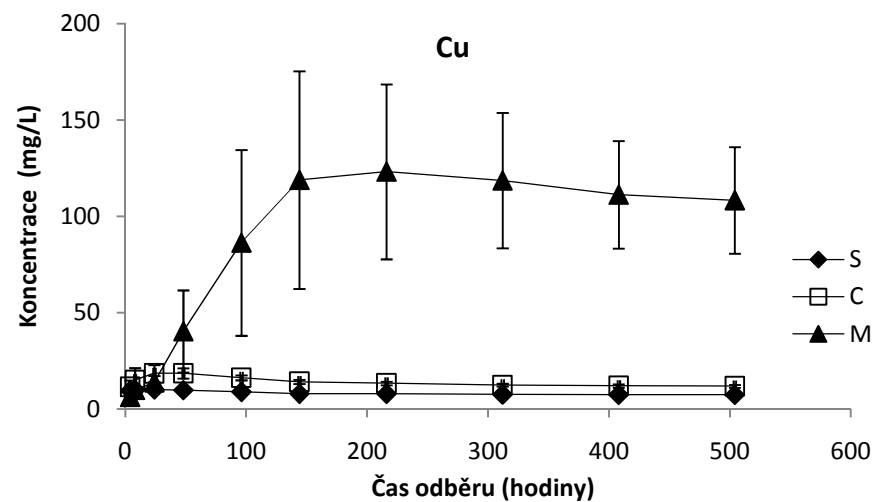
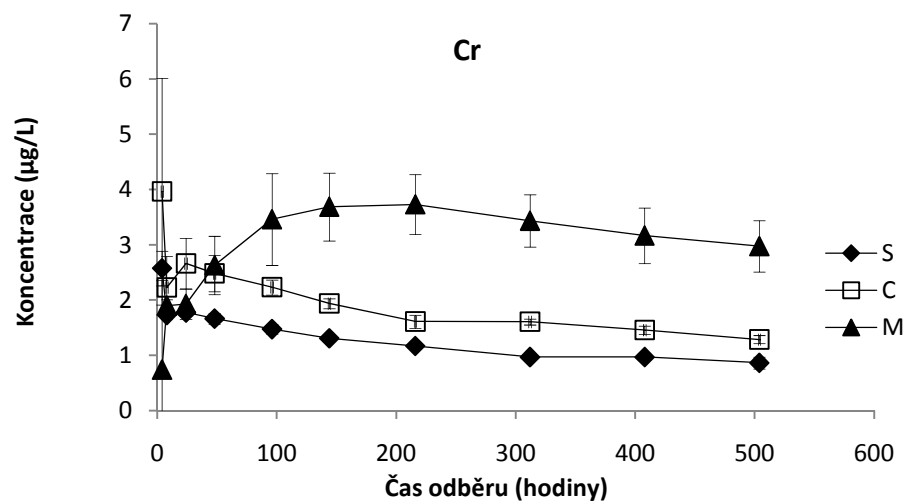
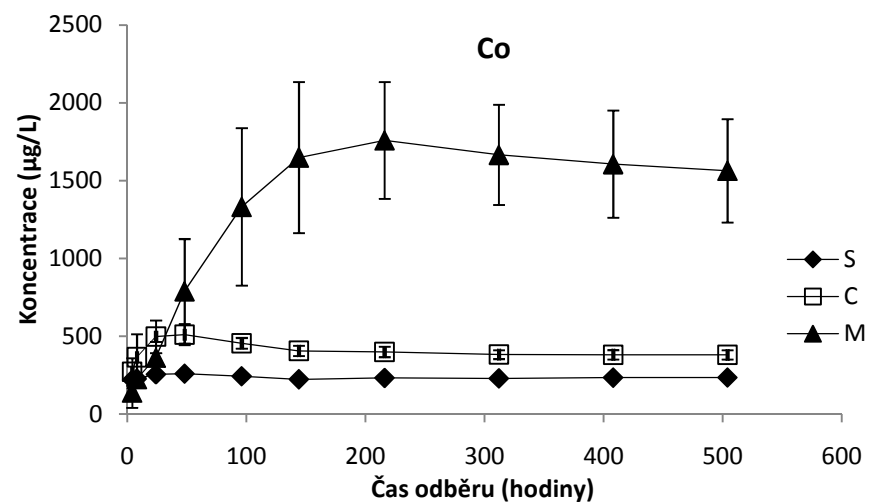
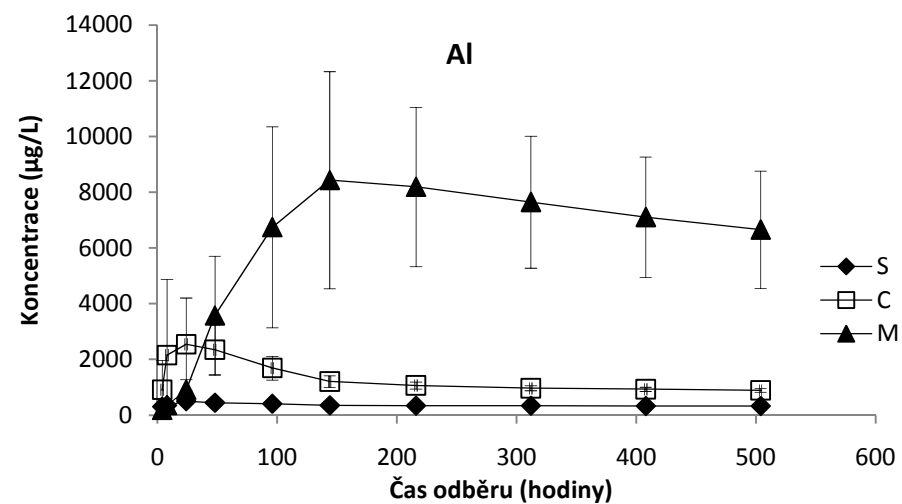
### Vanad (V)

Koncentrace V vykazovaly v průběhu experimentu u všech půdních roztoků klesající trend (S: 9,77 – 1,38 µg/l, C: 10,3 – 2,66 µg/l, 9,44 – 3,46 µg/l) (obr. 15).

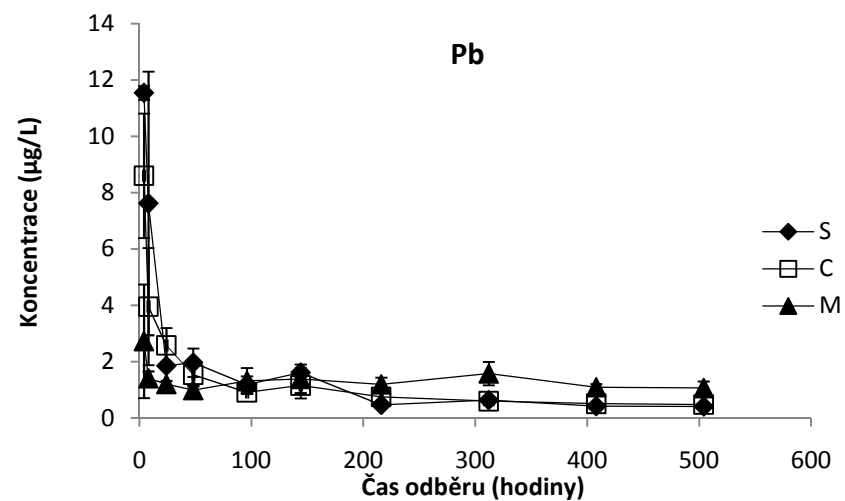
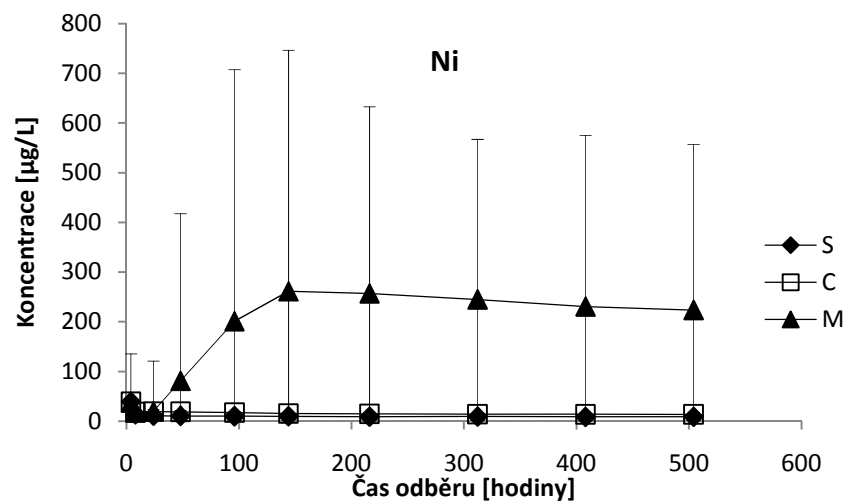
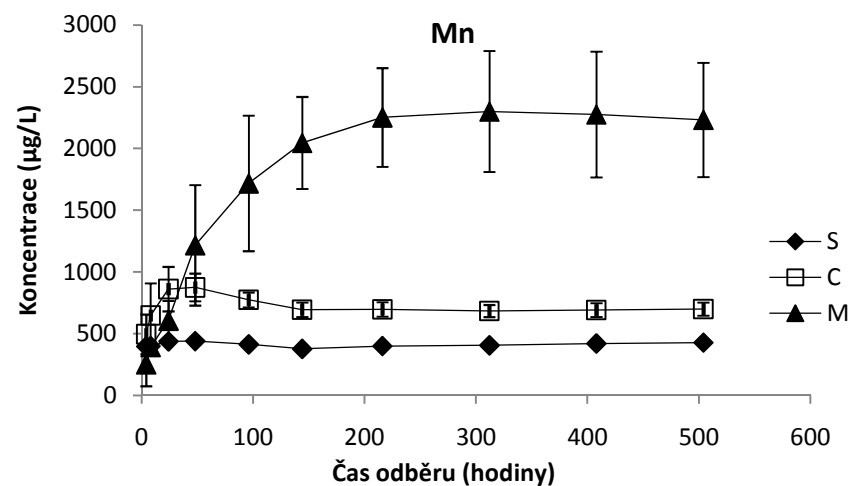
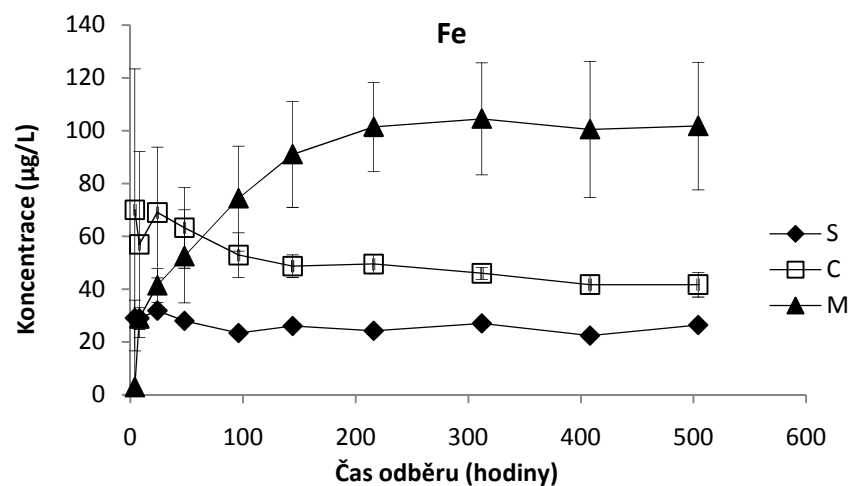
### Zinek (Zn)

Koncentrace Zn dosahovala nejvyšších hodnot u půdních roztoků M, kde v prvních 144 h prudce stoupala z hodnoty 77,9 na 1515 µg/l a poté začala mírně klesat až na hodnotu 1308 µg/l na konci pokusu. U půdních roztoků S a C vykazovala křivka zpočátku mírně stoupající trend s maximálními koncentracemi Zn 207 µg/l pro S v čase 24 h a 227 µg/l pro C v čase 48 h. Po těchto maximech měla křivka koncentrace Zn tendenci klesat až na hodnoty 104 µg/l pro S a 160 µg/l pro C na konci pokusu (obr. 15).

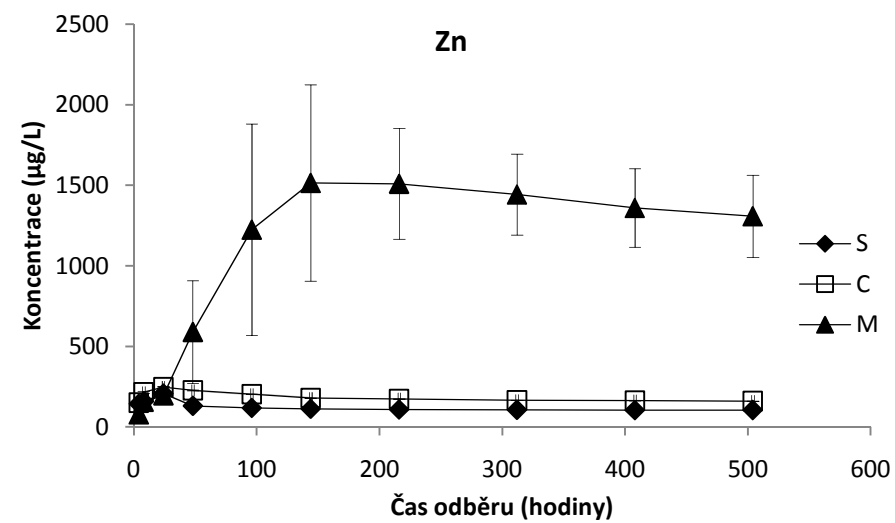
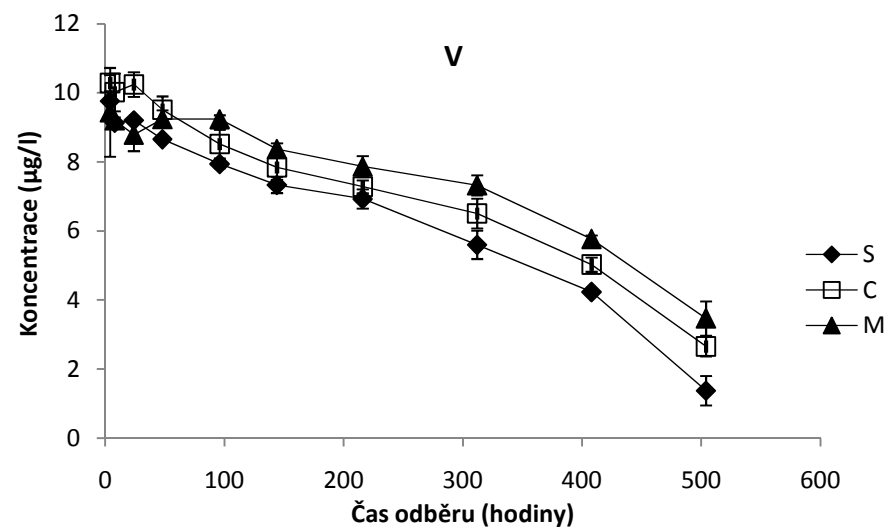
Hodnoty koncentrací stopových prvků jsou uvedeny v přílohách IV-VI.



Obr. 13. Koncentrace Al, As, Co a Cr v půdní vodě v závislosti na času odběru.



Obr. 14. Koncentrace Fe, Mn, Ni, Pb v půdní vodě v závislosti na času odběru.



Obr. 15. Koncentrace V a Zn v půdní vodě v závislosti na času odběru.

### 6.3 Geochemické modelování

Pomocí výpočtů v programu PHREEQC-2 byla určena speciace hlavních kontaminantů v půdních roztocích. Půdní vody C i M byly přesyceny vůči alunitu ( $\text{KAl}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFeO}_2$ , diasporu ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) a hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), jejichž saturační indexy (SI) vykazovaly téměř stejné hodnoty v obou typech půdních roztoků. Hlavními kontaminanty v původních popílcích byly právě prvky Co a Cu, které se při rozpouštění popílků uvolňovaly spolu s ostatními prvky jako Al a Fe do půdních vod.

#### Speciace kobaltu (Co)

Z výsledků vypočtených pomocí PHREEQC-2 se Co v půdních roztocích C a M vyskytoval zejména vázaný ve formě  $\text{Co}^{2+}$  a ve formě neutrálně nabitého komplexu  $\text{CoSO}_4^0$ . Množství vázaného Co ve formě  $\text{Co}^{2+}$  v průběhu experimentu kleslo v prvních 48 h z 94,3 na 89,3 % a poté začalo stoupat až na 91,6 %. Na začátku experimentu dosahoval Co vázaný v  $\text{CoSO}_4$  5,65 %, procentuální zastoupení se během prvních 48 h zvýšilo na 10,6 % a poté kleslo na 8,36 %. Na začátku experimentu byla podobná speciace Co pozorována i u půdních roztoků M (95,6 % ve formě  $\text{Co}^{2+}$ , 4,35 % ve formě  $\text{CoSO}_4^0$ ). Během téměř celého pokusu však docházelo ke snižování zastoupení Co ve formě  $\text{Co}^{2+}$  (83,7 % v čase 408 h), zatímco zastoupení Co ve formě  $\text{CoSO}_4^0$  vykazovalo opačný trend (16,3 % v čase 408 h).

#### Speciace mědi (Cu)

Měď se v půdních roztocích C a M vyskytovala zejména vázaná ve formě  $\text{Cu}^{2+}$  se zastoupením 93,3 a 94,9 % na začátku experimentu. U půdních roztoků C nastal v prvních 48 h pokles Cu ve formě  $\text{Cu}^{2+}$  z 93,3 na 87,6 % a poté následoval vzestup na 90,3 % na konci experimentu. U půdních roztoků M klesalo procentuální zastoupení Cu ve formě  $\text{Cu}^{2+}$  až do času 144 h (80,2 %), od této doby začalo mírně stoupat až na 81,4 % na konci experimentu. Zastoupení neutrálně nabitého komplexu  $\text{CuSO}_4^0$  dosahovalo v půdních vodách C i M různých hodnot z celkové speciace (C: 6,52 – 12,3 %; M: 5,01 – 19,8 %).

#### Speciace olova (Pb)

V půdních roztocích C a M se Pb vyskytovalo především ve formě  $\text{Pb}^{2+}$ , procentuální zastoupení na začátku experimentu dosahovalo 86,5 a 89,4 % z celkové speciace. Obdobně jako u Cu nastal u půdních roztoků během prvních 48 h pokles množství Pb ve formě  $\text{Pb}^{2+}$  z 86,5 na 76,7 %, od této



doby došlo k mírnému nárůstu procentuálního zastoupení Pb až na 81,2 %. Množství vázaného Pb v sulfátových komplexech  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  dosáhlo maximálně 34,1%, respektive 0,6 % z celkové speciace. Komplex  $\text{PbCl}^+$  byl zastoupen pouze do 0,6 % z celkové speciace.

#### Speciace zinku (Zn)

Na základě výpočtů se Zn vyskytoval v půdních vodách C a M nejvíce vázán ve formě  $\text{Zn}^{2+}$ . U půdních roztoků C se zastoupení Zn v  $\text{Zn}^{2+}$  pohybovalo mezi 93,6 % na začátku experimentu a 90,7 % na konci experimentu s minimem 88,2 % v čase 48 h. U půdních roztoků M kleslo v prvních 144 h množství Zn vázaného ve formě  $\text{Zn}^{2+}$  z 95,1 na 80,5 %, od této doby začalo mírně stoupat až na 81,7 % na konci experimentu. Zinek vázaný v komplexech  $\text{ZnSO}_4$  a  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  dosahoval během experimentu maximálně 18,9 %, respektive 0,5 % z celkové speciace.

Speciace kontaminantů v půdních roztocích jsou uvedeny v přílohách VII a VIII.

### 6.4 Výsledky celkového rozkladu půd

Na základě celkového rozkladu půd byla stanovena koncentrace studovaných prvků v jednotlivých segmentech půdy (obr. 8). Výsledky z celkového rozkladu půdy jsou zobrazeny na obr. 16 a 17.

#### Hliník (Al)

Množství Al v půdních vzorcích po experimentu korespondovalo s koncentrací Al v původním vzorku půdy Z (65500 mg/kg). U slepých vzorků docházelo k úbytku Al směrem do hloubky, zatímco u vzorků C a M vykazovala koncentrace směrem do hloubky vzrůstající trend (obr. 16).

#### Kobalt (Co)

U všech vzorků půd dosahovala koncentrace Co hodnot převyšujících v řádu jednotek mg/kg původní koncentraci Co ve vzorku Z (12,8 mg/kg) (S: 13,9 – 16,8 mg/kg, C: 13,5 – 14,5 mg/kg, M: 12,9 – 13,6 mg/kg). V případě slepých vzorků byla nejvyšší koncentrace Co zjištěna v části půdy těsně nad popílkem (16,8 mg/kg). U vzorků C koncentrace vykazovala směrem do hloubky stoupající trend, naopak tomu bylo u vzorků M, kde koncentrace Co směrem do hloubky klesala (obr. 16).

## Chrom (Cr)

Oproti koncentraci Cr v původní půdě Z (62 mg/kg) dosahovala koncentrace Cr u všech vzorků půd nižších hodnot (S: 51,4 – 58,4 mg/kg, C: 54,3 – 57,7 mg/kg, M: 53,0 – 60,7 mg/kg). U slepých vzorků vykazovalo analyzované množství Cr směrem do hloubky kolísavý charakter, nejvyšší hodnota byla naměřena ve vzorku SC. U vzorků C a M koncentrace Cr směrem do hloubky klesala (obr. 16).

## Měď (Cu)

U vzorků půd S a C dosahovala koncentrace Cu velmi podobných hodnot (S: 208 - 216 mg/kg, C: 208 – 214 mg/kg), které se téměř nelišily od hodnoty koncentrace Cu v původním vzorku Z (213 mg/kg). U slepých vzorků vykazoval obsah Cu kolísavý trend s nejnižší hodnotou v prostředním segmentu, zatímco u vzorků C koncentrace Cu mírně stoupala směrem do hloubky. U vzorků M bylo množství analyzované Cu téměř 2x vyšší, zejména v nejsvrchnější části půdy těsně nad popílkem (416 mg/kg), směrem do hloubky však koncentrace Cu výrazně klesala až na hodnotu 305 mg/kg (obr. 17).

## Nikl (Ni)

Koncentrace Ni dosahovala u všech analyzovaných vzorků půd velmi podobných hodnot (S: 18,5 – 20,2 mg/kg, C: 19,3 – 20,8 mg/kg, M: 18,2 – 19,7 mg/kg), které se lišily od koncentrace Ni v původním vzorku Z (17 mg/kg) pouze o několik mg/kg. U slepých vzorků množství Ni v půdě směrem do hloubky klesalo. U vzorků C a M vykazovala křivka koncentrace kolísavý charakter s nejvyšší naměřenou hodnotou pro C v nejsvrchnější části půdy nad popílkem a pro M v prostřední části půdy (obr. 17).

## Olovo (Pb)

Koncentrace Pb v téměř všech půdních vzorcích dosahovaly vyšších hodnot oproti koncentraci Pb v původním vzorku Z (5,78 mg/kg) (S: 6,11 – 8,36 mg/kg, C: 7,53 – 7,71 mg/kg, M: 6,34 – 14,1 mg/kg). U slepých vzorků docházelo ke snižování koncentrace Pb směrem do hloubky, zatímco u vzorků M vykazovala koncentrace Pb kolísavý trend s nejvyšší naměřenou hodnotou ve spodním půdním segmentu (obr. 17).

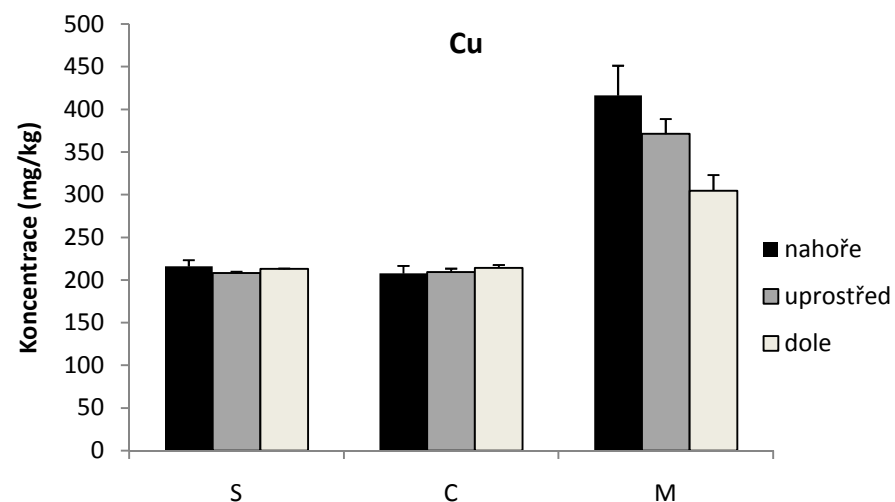
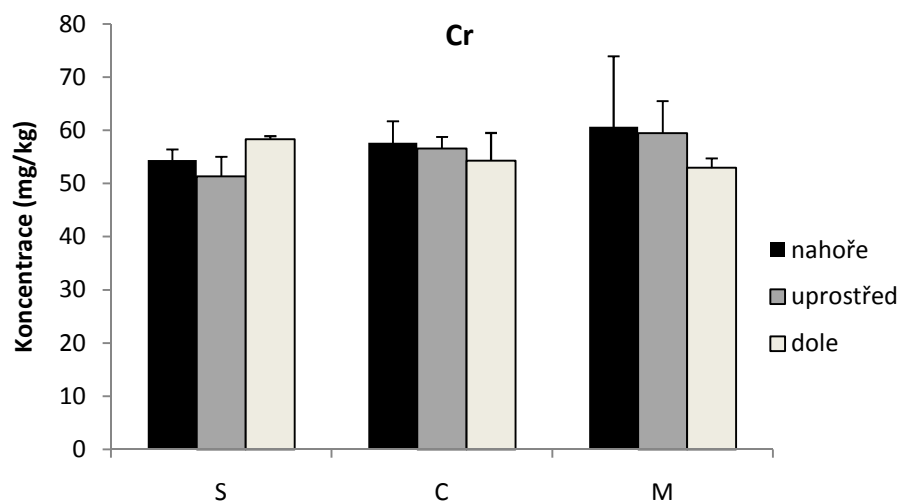
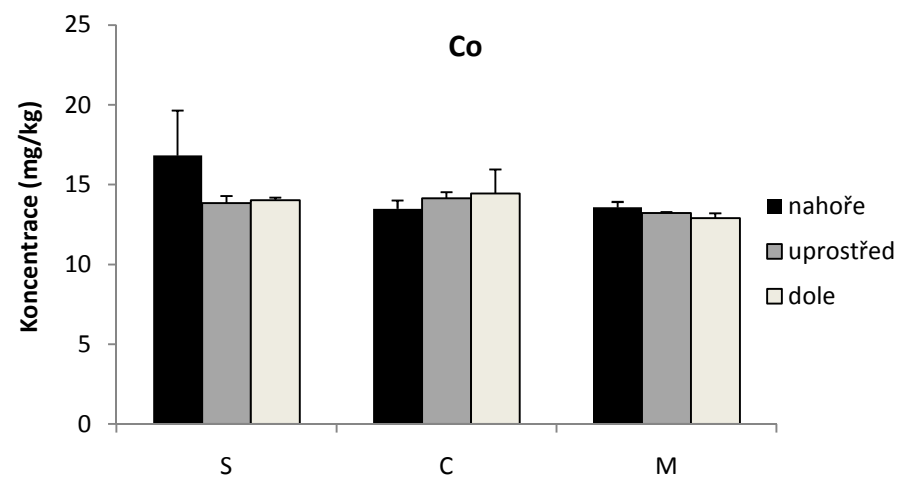
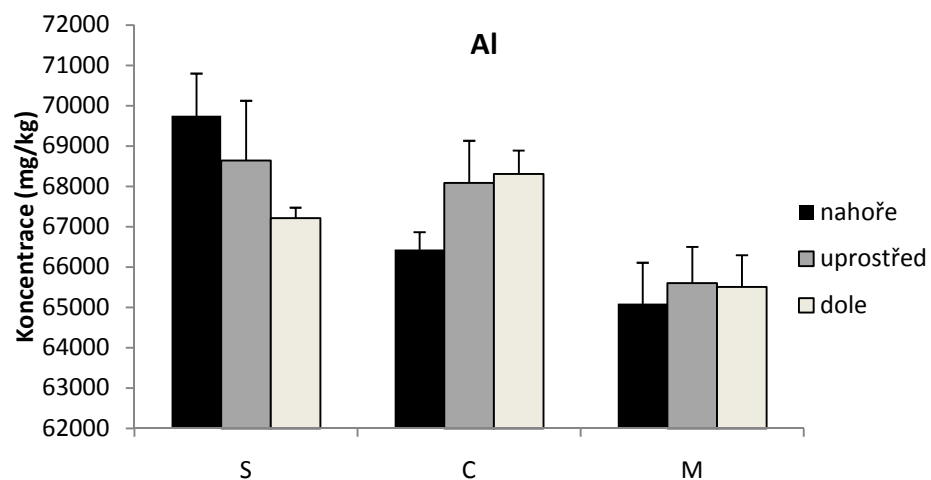
#### Vanad (V)

Množství V ve všech vzorcích půd se lišilo od hodnoty koncentrace V v původním vzorku Z (80,0 mg/kg) jen o několik mg/kg (S: 82,7 – 84,7 mg/kg, C: 83,0 – 83,6 mg/kg, M: 80,3 – 82,2 mg/kg) (obr. 17).

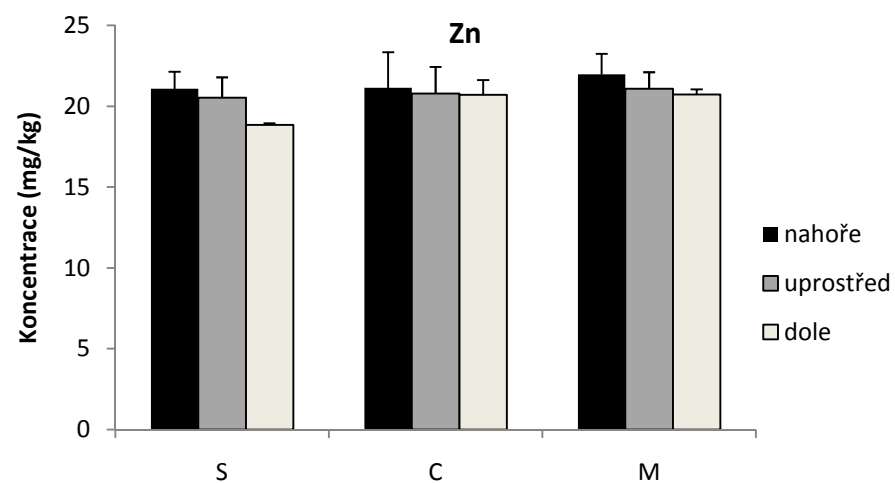
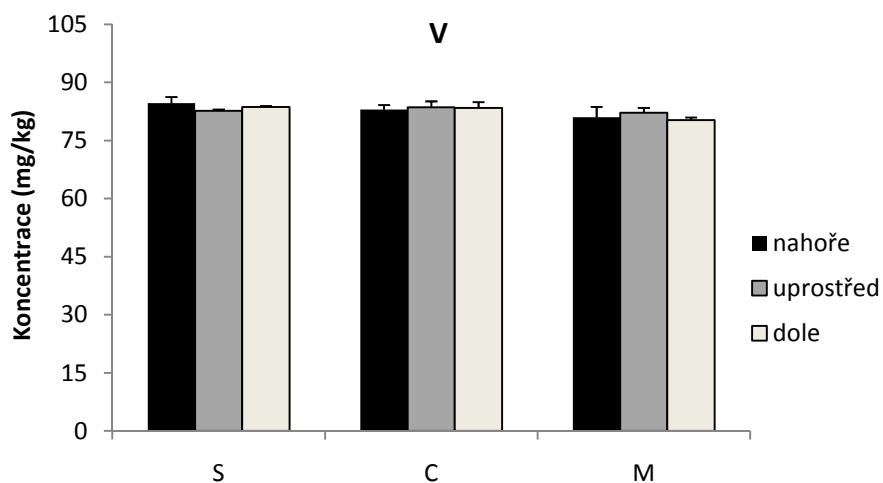
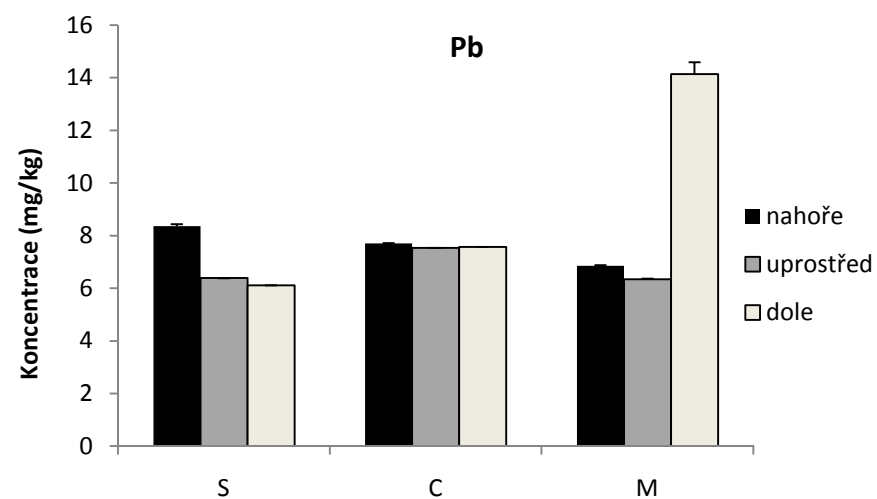
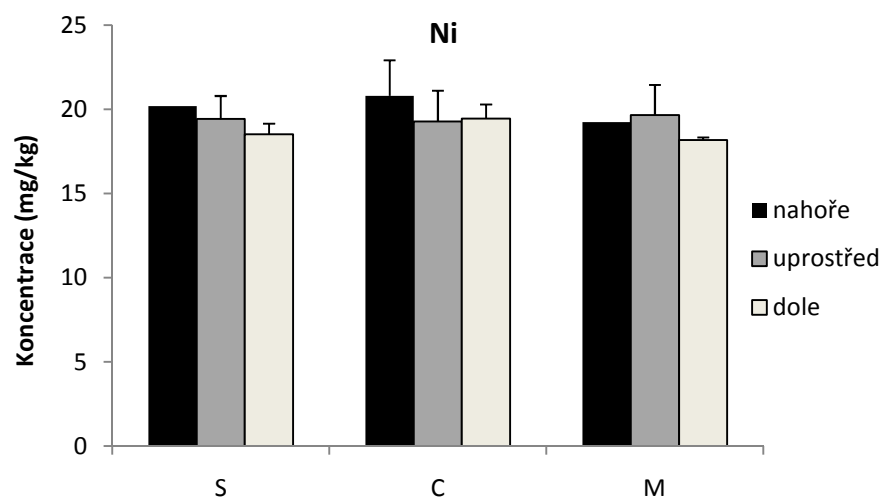
#### Zinek (Zn)

U všech analyzovaných vzorků vykazovala koncentrace Zn téměř shodnou hodnotu, která se pohybovala v rozmezí 18,9 – 22,0 mg/kg a mírně tak převyšovala koncentraci Zn v původním vzorku Z (18 mg/kg). U všech vzorků koncentrace Zn směrem do hloubky klesala. Nejvyšší hodnota koncentrace byla zjištěna v půdním vzorku odebraném nad popílkem z Mufuliry (22 mg/kg) (obr. 17).

Výsledky celkového rozkladu půd jsou uvedeny v příloze IX.



Obr. 16. Koncentrace Al, Co, Cr, Cu v půdách z experimentálních nádob. (S-slepý vzorek půdy, C-půda s popílkem z Chambishi, M-půda s popílkem z Mufuliry; „nahoře“, „uprostřed“, „dole“- jednotlivé segmenty půdy v nádobě (viz. obr. 8)).



Obr. 17. Koncentrace Ni, Pb, V, Zn v půdách z experimentálních nádob. (S-slepý vzorek půdy, C-půda s popínkem z Chambishi, M-půda s popínkem z Mufuliry; „nahore“, „uprostřed“, „dole“- jednotlivé segmenty půdy v nádobě (viz. obr. 8)).

## 6.5 Extrakce pomocí EDTA

Pro zjištění koncentrace „biodostupných“ prvků v jednotlivých vzorcích půd byla provedena extrakce pomocí kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA). Výsledky jsou zobrazeny na obr. 18. Koncentrace As, Ni a Sb nejsou uvedeny, protože se ve výluzích vyskytovaly pod detekčním limitem. Z výsledků extrakce pomocí EDTA a celkového rozkladu půdy bylo vypočteno procentuální zastoupení potenciálně „biodostupných“ (mobilních) prvků se zaměřením na kontaminanty pocházející z popílků (Co, Cu, Pb, Zn) (Tab. 8).

### Kobalt (Co)

EDTA extrahovatelná koncentrace Co dosahovala nejvyšších hodnot ve výluzích ze slepých vzorků půdy S (0,97 – 0,87 mg/kg). U výluhů ze segmentů půdy C vykazovala koncentrace Co vzrůstající trend směrem do hloubky (0,69 – 0,83 mg/kg). Nejnižších hodnot dosahovala EDTA extrahovatelná koncentrace Co ve výluzích z půdy M (0,07 – 0,05 mg/kg) s nejnižší hodnotou ve výluhu z prostředního půdního segmentu (obr. 18). Z celkového Co tvořila EDTA extrahovatelná část 5,57 – 6,88 % pro slepé půdní vzorky S, 5,01 – 5,76 % pro půdní vzorky C a 9,97 – 11,0 % pro půdní vzorky M (tab. 8).

### Měď (Cu)

Nejvyšší EDTA extrahovatelné koncentrace Cu byly zjištěny u vzorků M, maximální hodnoty dosáhla koncentrace 323 mg/kg v půdního segmentu těsně nad popílkem. U ostatních výluhů extrahovaných z prostředního a nejnižšího půdního segmentu se koncentrace Cu snižovala (245 mg/kg a 194 mg/kg). U výluhů ze slepých vzorků půdy S a výluhů z půdy C dosahovala EDTA extrahovatelná koncentrace Cu téměř 3x nižší hodnoty (S: 93,8 – 97,9 mg/kg; C: 83,9 – 88,4 mg/kg) (obr. 18). U všech vzorků vykazovala křivka EDTA extrahovatelné koncentrace Cu trend analogický s celkovou koncentrací tohoto prvku (obr. 16). EDTA extrahovatelná Cu tvořila značnou část z celového obsahu Cu, ukazující na její značnou mobilitu v půdním systému (S: 44,8 – 45,3 %; C: 40,3 – 41,3 %; M: 63,6 – 77,6 %) (tab. 8).

### Olovo (Pb)

Nejvyšší EDTA extrahovatelné koncentrace Pb se nacházely ve svrchních segmentech nádob (S: 0,87 mg/kg; C: 0,93 mg/kg; M: 0,79 mg/kg), ve kterých byly koncentrace Pb 4x vyšší oproti hodnotám koncentrací u EDTA výluhů z prostředních a nejnižších segmentů (S: 0,17 a 0,17 mg/kg;

C: 0,22 a 0,17 mg/kg; M: 0,22 a 0,18 mg/kg) (obr. 18). Z koncentrací Pb celkového rozkladu tvořila EDTA extrahovatelná část 2,68 – 10,5 % pro slepé půdní vzorky S, 2,28 – 12,1 % pro půdní vzorky C a 1,29 – 11,6 % pro půdní vzorky M (tab. 8).

#### Zinek (Zn)

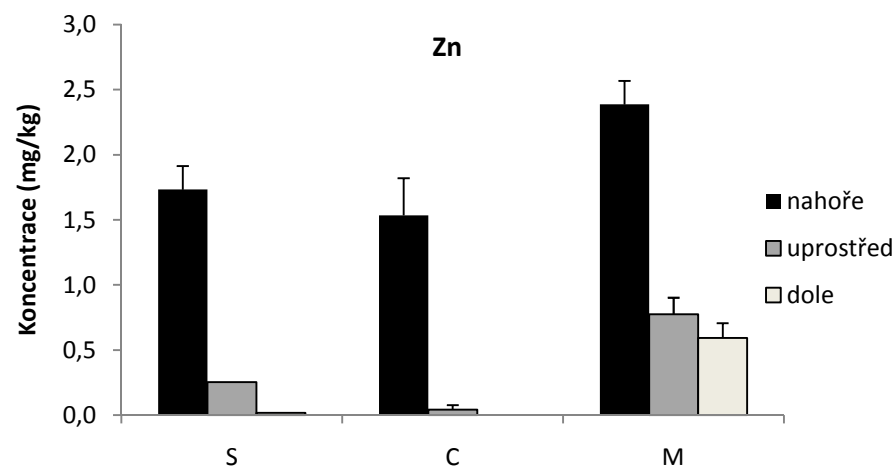
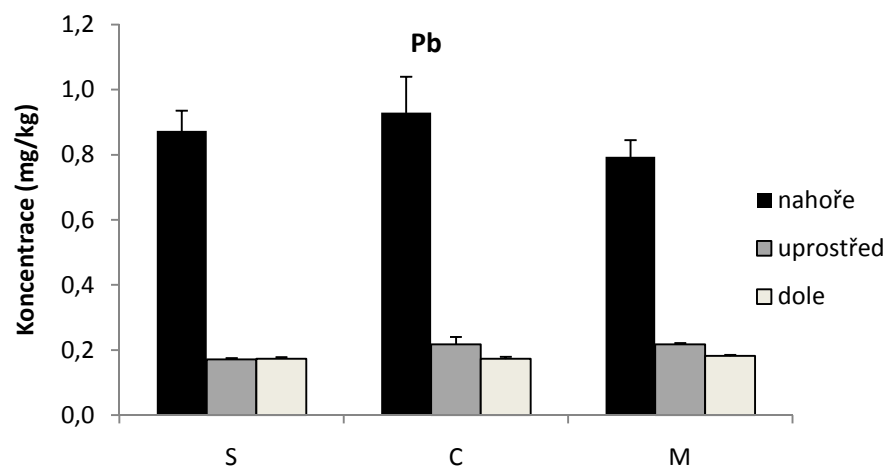
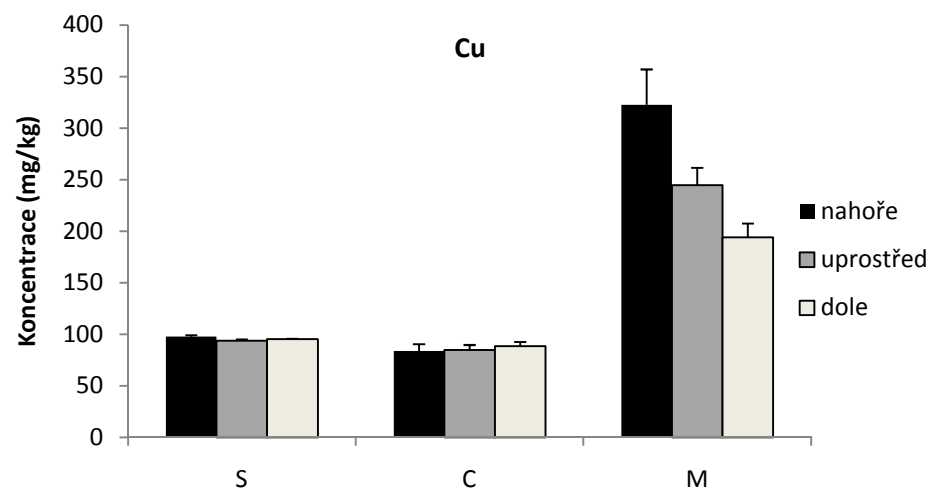
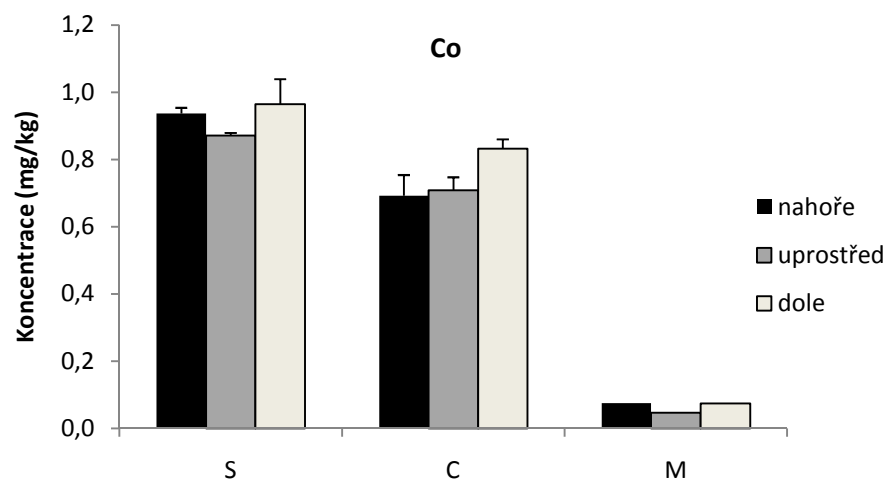
Nejvyšší EDTA extrahovatelné koncentrace Zn byly obdobně jako u Pb nejmarkantnější u výluhů ze svrchních půdních segmentů (S: 1,73 mg/kg; C: 1,54 mg/kg; M: 2,39 mg/kg). U ostatních EDTA výluhů z hlubších půdních segmentů hodnoty koncentrací prudce klesaly (S: 0,25 a 0,02 mg/kg; C: 0,04 mg/kg a < LOD; M: 0,77 a 0,59 mg/kg) (obr. 18) a velmi se tak lišily od trendu získaného z celkového rozkladu půd (obr. 17). Z koncentrací Zn zjištěných celkovým rozkladem tvořil EDTA extrahovatelný Zn 0,09 – 8,23 % pro S, 0 – 7,26 % pro C a 2,83 – 10,9 % pro M. Procentuální zastoupení mobilní frakce se obdobně jako u Pb značně snižovalo směrem do hloubky (tab. 8).

Výsledky z extrakce pomocí EDTA jsou uvedeny v příloze X.

Tab. 8. Výsledky extrakce EDTA pro Co, Cu, Pb a Zn.

Prvek	Vzorek půdy	Celkový rozklad (mg/kg)	Extrakce pomocí EDTA (mg/kg)	Biodostupnost v půdě (%)	
Co	S	nahoře	16,8	0,94	5,57
		uprostřed	13,9	0,87	6,29
		dole	14,0	0,97	6,88
	C	nahoře	13,5	0,69	5,13
		uprostřed	14,2	0,71	5,01
		dole	14,5	0,83	5,76
	M	nahoře	13,6	1,49	11,0
		uprostřed	13,2	1,32	9,97
		dole	12,9	1,33	10,3
Cu	S	nahoře	216	97,9	45,3
		uprostřed	208	93,8	45,1
		dole	213	95,4	44,8
	C	nahoře	208	83,9	40,3
		uprostřed	209	84,9	40,6
		dole	214	88,4	41,3
	M	nahoře	416	323	77,6
		uprostřed	371	245	66,0
		dole	305	194	63,6
Pb	S	nahoře	8,36	0,87	10,5
		uprostřed	6,39	0,17	2,68
		dole	6,11	0,17	2,84
	C	nahoře	7,71	0,93	12,1
		uprostřed	7,53	0,22	2,88
		dole	7,57	0,17	2,28
	M	nahoře	6,86	0,79	11,6
		uprostřed	6,34	0,22	3,43
		dole	14,1	0,18	1,29
Zn	S	nahoře	21,1	1,73	8,23
		uprostřed	20,5	0,25	1,24
		dole	18,9	0,02	0,09
	C	nahoře	21,1	1,54	7,26
		uprostřed	20,8	0,04	0,20
		dole	20,7	0,00	0,00
	M	nahoře	22,0	2,39	10,9
		uprostřed	21,0	0,77	3,69
		dole	21,0	0,59	2,83





Obr. 18. Koncentrace kovů extrahovatelných pomocí EDTA v půdách z experimentálních nádob (S-výluhy ze slepých vzorků půdy, C- výluhy z půdy s popílkem z Chambishi, M- výluhy z půdy s popílkem z Mufuliry; „nahoře“, „uprostřed“, „dole“ – jednotlivé segmenty půdy v nádobě (viz. obr. 8)).

## 7. DISKUZE

Depozice antropogenní částic z metalurgie a jejich rozpouštění v půdním prostředí způsobují rozsáhlou kontaminaci oblastí v blízkosti hutních závodů. Studium mobility kontaminantů uvolněných z popílků do půd se zabývá celá řada autorů. Například Clemente a kol. (2008) studovali uvolňování kovů a polokovů do půdních roztoků v půdním profilu kontaminovaném popílkem z metalurgických závodů v Anglii. Birkefeld a kol. (2006) sledovali kinetiku rozpouštění částic Cu a Pb v kyselých lesních půdách. Zhao a kol. (2009) mobilizovali Cu a Zn v experimentálním půdním sloupci při různém množství a složení zavlažovací vody. V našem nádobovém experimentu byly do tropické půdy vloženy sáčky s popílkem a v časovém horizontu 504 h sledováno uvolňování kontaminantů do půdních roztoků. Obdobný nádobový experiment prováděla ve své diplomové práci i Valigurová (2010), která rozpouštěla popílký ze sekundární metalurgie Pb a sledovala uvolňování kontaminantů do půdních roztoků ze dvou různých půd. Tato diplomová práce navazuje na pH-statický loužící experiment Vítkové a kol. (2011), kteří studovali rozpouštění a fázové změny popílku z huti v Mufuliře.

### 7.1 Rozpouštění a fázové změny popílků

V nádobovém experimentu byly použity popílký ze dvou různých lokalit vložené do 200 g lateritické půdy, která byla po dobu pokusu (21 dní) promývána deionizovanou vodou. Při interakci popílků s půdou a deionizovanou vodou výrazně větší rozpustnost vykazoval popílek pocházející z huti v Mufuliře, jehož úbytek po uplynutí experimentu činil 35,6 %. Množství rozpuštěného popílku pocházejícího z huti v Chambishi tvořilo pouze 8 % z celkové počáteční hmotnosti 0,5 g (tab. 7).

Po uplynutí experimentu byly pomocí rentgenové difrakce zjištěny v popílků z Mufuliry fáze Cu-Fe oxid ( $(\text{Cu}_{0.21}\text{Fe}_{0.79})(\text{Cu}_{0.705}\text{Fe}_{1.295}\text{O}_4)$ ), delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ), antlerit ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ) a kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), přítomnost nerozpustného magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nebyla dostatečně průkazná (obr. 9). Během nádobového experimentu docházelo v popílků po interakci s vodou k rozpouštění hlavní primární fáze chalkantitu ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) a k tvorbě sekundární fáze antleritu ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ), při rozpouštění probíhalo uvolňování značného množství kontaminantů (Co, Cu a Zn) do půdních roztoků M, ve kterých vzrostly koncentrace Co z 139 na 1759  $\mu\text{g/l}$ , Cu z 8,42  $\text{mg/l}$  na 114  $\text{mg/l}$  a Zn z 77,9 na 1515  $\mu\text{g/l}$ . V důsledku rozpouštění chalkantitu docházelo i ke značnému nárůstu koncentrace síranů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) v půdních roztocích M z počáteční hodnoty koncentrace 34,7 na 345  $\text{mg/l}$ . Fázové složení popílku z Mufuliry po experimentu se téměř shodovalo s výsledky Vítkové a kol. (2011), kteří rozpouštěli popílek při 48-h pH-statickém loužícím experimentu. Při jejich pokusu se nejvíce Cu z popílku z Mufuliry uvolnilo do výluhu při pH 3-4,5 v důsledku rozpouštění primární fáze

chalkantitu. Se vzrůstajícím pH docházelo v popílku k tvorbě sekundárních fází antleritu ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) při pH 4-5,5 a brochantitu ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) při pH 4,3-7. Brochantit nebyl v popílku po našem nádobovém experimentu detekován, zřejmě proto, že pH půdních roztoků, popílku a půdy nepřesáhlo hodnotu 4,3. Výskyt Cu-Fe oxidu zřejmě vysvětluje částečná sorpce Cu během rozpouštění popílku na magnetit, v jehož krystalové struktuře mohlo dojít k substituci  $\text{Cu}^{2+}$  za  $\text{Fe}^{2+}$  (Cornell a Schwertmann, 2003).

Fázové složení popílku pocházejícího z huti v Chambishi je odrazem složení strusky, ze které jsou kovy Co a Cu získávány (Vítková a kol., 2010). V popílku z Chambishi byly po nádobovém experimentu pomocí RTG difrakce detekovány fáze hořečnatý kalcit ( $(\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936})\text{CO}_3$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ), diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wurtzit ( $\text{ZnS}$ ) a Cu-Cr-Fe sulfid ( $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ). Vítková a kol. (nepublikovaná data) detekovali v původním popílku z Chambishi hlavní fáze kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Ca-Fe-Mg silikáty se stopovým množstvím Co, Cu a Zn, křemen ( $\text{SiO}_2$ ), silikátové sklo se stopovým množstvím Co, Cu a Zn. V minoritním zastoupení se v popílku vyskytovaly fáze sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), ryzí Cu, magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a wüstit ( $\text{FeO}$ ). Při pH-statickém loužícím experimentu (pH 5-12) Vítkové a kol. (2010) docházelo k největšímu uvolňování kovů při pH 5, kdy se z popílku během 48 a 168 h vyloužilo celkem 720 a 830 mg Co/kg, 1870 a 2080 mg Cu/kg, 260 a 270 mg Pb/kg a 10,5 a 11,6 g Zn/kg. V loužícím experimentu se během 168 h v pH-statickém testu při pH 5 rozpustilo více než 50% Zn z celkového obsahu 19,8 g/kg v původním popílku. Takto intenzivní uvolňování Zn do půdních roztoků C však při našem nádobovém experimentu nebylo pozorováno, pravděpodobně v důsledku vazby Zn na půdní komponenty.

## 7.2 Uvolňování kontaminantů do půdních roztoků

Půdní vlastnosti zejména pH ovlivňují chemické formy a potenciální reaktivitu kontaminantů (Burt a kol., 2003). Z analýz půdních roztoků vyplynulo, že mezi hlavní kontaminanty uvolněné do půdy při inkubaci s popílky z huti v Mufuliře a Chambishi patří Co, Cu a Zn. Olovo se do půdních roztoků téměř neuvolňovalo. Naměřené koncentrace Pb v půdních vodách z půd s popílky a ve slepých vzorcích vykazovaly téměř shodné hodnoty. Pomocí programu PHREEQC-2 byla též stanovena speciace kontaminantů v půdních roztocích, kde se vyskytovaly převážně v mobilní iontové formě  $\text{M}^{2+}$  a také v sulfátových komplexech (sulfáty se do půdních roztoků ve značné míře uvolňovaly spolu se studovanými kovy). K nárůstu koncentrací kovů Co a Cu v půdních roztocích C a M docházelo během prvních 48 a 216 h nádobového experimentu. U Zn dosáhly koncentrace v půdních roztocích své maximální hodnoty během prvních 24 h u půdních vod C a během 144 h u půdních vod M. Výjimkou bylo Pb, jehož koncentrace v půdních vodách vykazovaly po celý průběh experimentu klesající trend. Za účelem zjištění biodostupnosti studovaných kontaminantů z jejich celkové koncentrace v půdě byla provedena extrakce pomocí EDTA.

Přestože byl obsah Co v původním popílku z Chambishi vyšší (4187 mg/kg) než v popílku z Mufuliry (992 mg/kg) (tab. 2), Co se více uvolňoval do půdních roztoků M. Maximální koncentrace dosahovala hodnoty 1759 µg/l a byla tak 3,5 x vyšší než maximální množství Co uvolněného do půdních roztoků C z půdy s popílkem z Chambishi (obr. 13). V kyselějším prostředí obecně dochází k vyšší mobilizaci kovů (Rieuwerts, 2007). Při porovnání grafů závislosti pH (obr. 11) a koncentrace Co v půdních vodách S, C i M (obr. 13) na čase odběru je patrná korelace mezi hodnotami pH a množstvím Co uvolněného do půdních roztoků. Při pH-statickém loužícím experimentu Vítkové a kol. (2011) se v průběhu 48 h z popílku z Mufuliry vyloužilo 297 mg Co/kg při pH 4,3 (přirozené pH popílku). Z výpočtů pomocí programu PHREEQC-2 převažovala speciace Co v půdních roztocích ve formě  $\text{Co}^{2+}$  (C: 91%; M: 88%). Z důvodu vyššího uvolňování  $\text{SO}_4^{2-}$  do půdních vod M bylo procentuální zastoupení Co ve formě komplexu  $\text{CoSO}_4^0$  v těchto roztocích mírně než v půdních vodách C (12% versus 9%). Z výsledků z celkového rozkladu byly koncentrace Co ve všech půdních segmentech vyšší, než u původního vzorku půdy Z (12,8 mg/kg). Tento fakt ukazuje, že téměř všechny rozpuštěný Co migroval do půdních roztoků a nebyl příliš zachycen v půdním substrátu. Kobalt extrahovatelný pomocí EDTA (tzn. mobilní nebo biodostupný) dosahoval nejvyšších koncentrací v segmentech půdy bez popílku (S: 0,97-0,87 mg/kg). V segmentech půdy s popílkem z Chambishi byly koncentrace EDTA extrahovatelného Co trochu nižší (C: 0,69-0,83 mg/kg), zatímco v segmentech půdy s popílkem z Mufuliry byly hodnoty nejnižší (M: 0,05-0,07 mg/kg) (obr. 16). Procentuální zastoupení mobilního Co tvořilo naopak nejvyšší hodnotu v segmentech půdy M (9,97-11 %), u půdních segmentů vzorků C a S byly tyto hodnoty o něco nižší (C: 5,01-5,76 %; S: 5,57-6,88 %) (obr. 18). Ettler a kol. (2011b) studovali pomocí roztoku 0,4 M glycinu o  $\text{pH } 1,5 \pm 0,05$  „biodostupnost“ Co a dalších prvků v půdě kontaminované hutním spadem (0-2 cm) odebrané v okolí hutních závodů v Kitwe. Na základě výsledků stanovili, že „biodostupný“ Co tvořil z celkového obsahu Co v půdě 7-65%. Obdobné výsledky získali Ettler a kol. (2011a) ve studii chemické frakcionace prvků ve svrchních 0-2 cm kontaminované tropické půdy, kde množství mobilního Co, který může migrovat půdním profilem, dosahovalo 3%.

Během experimentu se měď, která je hlavním kontaminantem, nejvýrazněji uvolňovala do půdních vod M odebíraných z půdy s popílkem z Mufuliry (max. 123 mg/l) (obr. 13), kdy docházelo k rozpouštění hlavní fáze, chalkantitu ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Rozpouštění chalkantitu vysvětluje i vysokou koncentraci síranů (až 345 mg/l) v půdních roztocích M. U slepých půdních roztoků S a u půdních vod C vykazovala koncentrace Cu téměř shodné hodnoty (obr. 13). Tato skutečnost ukazuje, že v popílku z Chambishi dosahoval celkový obsah Cu (40,2 g/kg) oproti popílku z Mufuliry výrazně nižších hodnot (tab. 2). V popílku pocházejícím z huti v Mufulire se celkový obsah Cu rovnal hodnotě 273 g/kg (tab. 2), přičemž část Cu byla vázána v rozpustných pevných fázích (Vítková a kol., 2011). V půdách bohatých organickou hmotou je mobilita Cu řízena zejména rozpuštěným organickým uhlíkem (DOC), se kterým tvoří Cu velmi snadno komplexy (Zhao a kol., 2007; Zhao a kol. 2009). Je známo, že tropické půdy se vyznačují nízkým obsahem organické hmoty (Rieuwerts, 2007), z tohoto důvodu je tak množství Cu uvolněného do půdních roztoků řízeno především pH. Obdobně jako u Co

koreluje obsah Cu (obr. 13) s hodnotami pH v půdních vodách S, C i M (obr. 11). Podle geochemického modelování v programu PHREEQC-2 se převážná část Cu v půdních roztocích vyskytovala ve formě  $\text{Cu}^{2+}$  (C: 90%; M: 86%), zatímco procentuální zastoupení sulfátových komplexů tvořilo 10% pro C a 14% pro M. Z celkového rozkladu dosahoval obsah Cu ve všech půdních segmentech vzorků S i C obdobných hodnot. U vzorků M však koncentrace Cu v půdě vykazovala klesající trend směrem do hloubky experimentální nádoby (obr. 16), kdy nejvyšší koncentrace Cu byla naměřena v půdním segmentu nad popílkem z Mufuliry, tato skutečnost poukazuje na možnou migraci rozpuštěné Cu z popílku kapilárním vztlínáním směrem vzhůru. Množství Cu přítomné v mobilní frakci bylo zjišťováno extrakcí pomocí EDTA. Koncentrace mobilní Cu u jednotlivých segmentů vzorků půd S, C i M (obr. 18) vykazovala obdobný průběh jako křivka celkové koncentrace Cu (obr. 16). V půdě C dosahovalo procentuální zastoupení mobilní Cu nižších hodnot (40,3-41,3%), než u slepých vzorků půdy S (44,8-45,3%). U půdních segmentů M však tvořila mobilní Cu většinu z celkové koncentrace v půdě (63,6-77,6%). Tato skutečnost podporuje tvrzení o vyšším zastoupení Cu v mobilní frakci v půdách silně kontaminovaných tímto prvkem (Burt a kol., 2003; Ettler a kol., 2011a; Martley a kol., 2004; Kabala a Singh, 2001). Tuto hypotézu potvrdili i Kříbek a kol. (2010), kteří studovali distribuci Cu a dalších prvků v kontaminovaných půdních profilech v oblasti zambijského měděného pásu.

Přestože pH půdy (4,29) i půdních roztoků bylo nízké (obr. 11) a Pb by v takovémto prostředí mělo být relativně mobilní, k uvolňování Pb během experimentu do půdních roztoků příliš nedocházelo. Podobné výsledky získali i Vítková a kol. (2011), v jejichž pH-statickém loužícím experimentu se v popílků z Mufuliry při pH 3 rozpustily pouhé 2% z celkového množství Pb 2156 mg/kg. V původním popílků z Chambishi bylo zjištěno 2x vyšší množství Pb (4692 mg/kg) než v popílků z Mufuliry (Vítková a kol., nepublikovaná data). V laboratorním experimentu Birkefelda a kol. (2006) však došlo k výrazně nejrychlejšímu rozpouštění částic  $\text{PbO}$  o velikosti 20-100  $\mu\text{m}$  v syntetické dešťové vodě (pH=3,5), kdy došlo k rozpouštění veškerého Pb v částicích během prvních 15 dnů experimentu. K mnohem méně intenzivnějšímu rozpouštění těchto částic docházelo v kyselé lesní půdě a v písku (pH 3,6 a 3,5) (Birkefeld a kol., 2006). Nejvyšší koncentrace Pb byly zjištěny v půdních roztocích odebraných na začátku nádobového experimentu (první 4 h) (obr. 14). Olovo se v půdních roztocích vyskytovalo ve formě  $\text{Pb}^{2+}$  (C: 80%; M: 74%). Z ostatních studovaných kontaminantů vykazovalo Pb v půdních vodách nejvyšší zastoupení ve formě sulfátových komplexů ( $\text{PbSO}_4^0$ : pro C 20% a pro M 26%). Z celkového rozkladu byla koncentrace Pb u půdních segmentů vzorků půd S, C i M o několik mg/kg vyšší (obr. 17) oproti hodnotě v původním vzorku půdy Z (5,58 mg/kg). Tato skutečnost ukazuje, že Pb vyloužené z popílku se během migrace zřejmě vázalo na půdní částice. Olovo extrahovatelné pomocí EDTA vykazovalo nejvyšší koncentrace ve svrchních segmentech S, C i M a z koncentrace Pb z celkového rozkladu tvořila 10,5, 12,1 a 11,6 %. Směrem do hloubky však procentuální zastoupení mobilního Pb prudce klesalo (obr. 18). Výsledky se shodují s pozorováním Ettlera a kol. (2011a), v jejichž studii bylo Pb v nejsvrchnější části půdního profilu (0-2 cm) kontaminovaného hutním spadem vázáno především v redukovatelné frakci (59%) a jen 9%

z celkového obsahu Pb se vyskytovalo vázáno ve frakci výměnné a směrem do hloubky profilu podíl Pb ve výměnné frakci klesal.

Zinku se do půdních roztoků uvolňovalo více než Pb. Obsah Zn byl nejvyšší (až 1,51 mg/l) v půdních vodách M odebraných z půdy s popílkem z Mufuliry (obr. 15), ve kterém celkový obsah Zn činil 2137 mg/kg. I když byl obsah Zn v původním popílku z Chambishi 9x vyšší (19,7 g/kg) (tab. 2), k uvolňování Zn do půdních roztoků C příliš nedocházelo (max. 247 µg/l) (obr. 15), což ukazuje na rozdílnost vazby v pevné fázi popílku. Stejně jako u Co a Cu korelují koncentrace Zn s hodnotami pH v půdních roztocích (obr. 11 a 15). Z výpočtů pomocí programu PHREEQC-2 se nejvíce Zn v půdních roztocích vyskytovalo ve formě  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{ZnSO}_4$  (C: 90 a 10%; M: 86 a 14%) Při pH-statickém loužícím experimentu Vítkové a kol. (2011) se z popílku v Mufuliře při pH 4,3 uvolnilo 32% Zn. Na základě porovnání koncentrací v půdních roztocích M a z celkového rozkladu však k tak intenzivnímu uvolňování Zn z popílku z Mufuliry do půdy nedocházelo. Z celkového rozkladu se koncentrace Zn v jednotlivých půdních segmentech u půd S, C i M téměř shodovala s hodnotou koncentrace v původní půdě Z (18 mg/kg), nebo byla jen o několik mg/kg vyšší (obr. 17). Tato skutečnost znamená, že téměř všechny Zn vyloužený z popílku migroval do půdních roztoků a nebyl příliš vázán na půdní substrát. Je známo, že mobilita Zn úzce souvisí s pH půdy (Kříbek a kol., 2010; Sterckeman a kol., 2000; Zhao a kol., 2009). Jahiruddin a kol. (1992) ve své studii poukázali na významný vliv pH na množství extrahovatelného Zn v půdách s nízkým obsahem organické hmoty (< 6,5 %), v půdách s obsahem organické hmoty vyšším než 6,5 % množství extrahovatelného Zn pomocí HCl, EDTA a DTPA pozitivně korelovalo s hodnotou CEC půdy. Katyal a Sharma (1991) naopak ve své studii poukazují na skutečnost, že celkový obsah Zn ve studovaných tropických půdách je spíše než pH řízen obsahem jílové frakce. Nejvyšší procentuální zastoupení Zn extrahovatelného pomocí EDTA bylo v půdních segmentech těsně nad popílkem. Z celkové koncentrace Zn v půdě tvořilo 8,23% pro S, 7,26% pro C a 10,9% pro M. Směrem do hloubky se podíl biodostupného Zn prudce snižoval (obr. 18), což také indikuje, že uvolněný Zn se příliš nevázal.

## 8. ZÁVĚR

V kinetickém nádobovém experimentu byla zkoumána rozpustnost popílků z metalurgie Cu (C: Chambishi, M: Mufulira) a uvolňování anorganických kontaminantů z těchto popílků do půdy a půdních roztoků odebíraných v časovém intervalu 4 až 504 hodin. Na základě výsledků byly v půdních roztocích určeny hlavními kontaminanty prvky Co, Cu a Zn. Uvolňování Co a Cu do půdních roztoků vykazovalo stejný trend, kdy koncentrace těchto prvků v půdních vodách C a M rostly během prvních 48, respektive a 216 h. V případě Zn byly maximální koncentrace v půdních roztocích C a M naměřeny v čase 24, respektive 144 h od začátku experimentu. Olovo vykazovalo v průběhu experimentu klesající trend, nejvyšší koncentrace byly naměřeny v prvních 4 h a měly podobnou hodnotu v půdních vodách S, C i M. Spolu s kovy se do půdních roztoků uvolňovalo i značné množství  $\text{SO}_4^{2-}$ , které mělo značný vliv na speciaci kontaminantů v půdních vodách a tvorbu sulfátových komplexů.

Obsah rozpustných minerálů v popílcích se značně lišil, během experimentu došlo v popílku z Mufuliry k rozpuštění primární fáze chalkantitu a k následnému srážení sekundární fáze antleritu. Úbytek popílku z Mufuliry po experimentu činil 35,6 %. V popílku z Chambishi k nijak významnému rozpouštění fází nedocházelo, úbytek popílku po experimentu se rovnal pouhým 8 %.

Přestože byly koncentrace Co a Zn v popílku z Chambishi vyšší než v popílku z Mufuliry, k nejvýraznějšímu uvolňování těchto prvků docházelo do půdních roztoků M z půdy s popílkem z Mufuliry. Hlavním mechanismem řídícím uvolňování Co, Cu a Zn do půdních roztoků bylo pH, jehož nejnižší hodnoty byly naměřeny v půdních roztocích M, ale také rozdíly ve vazbě na primární pevné fáze v popílku.

## 9. POUŽITÁ LITERATURA

- Banza C. L. N., Nawrot T.S., Haufroid V., Decrée S., De Putter T., Smolders E., Kabyla B. I., Luboya O. N., Ilunga A. N., Mutombo A. M., Nemery B., 2009. High human exposure to kobalt and other metals in Katanga, a mining area of the Democratic Republic of Congo. *Env. Res.* 109: 745 – 752.
- Barcan V., 2002. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper-nickel smelter complex. *Env. Inter.*, 28: 451 – 456.
- Birkefeld A., Schulin R., 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.
- Burt R., Wilson M.A., Keck T.J., Dougherty B.D., Strom D.E., Lindahl J.A., 2003. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advan. Env. Res.*, 8: 51 – 67.
- Cheremisinoff N.P., 2003. Handbook of solid waste management and waste minimization technologies. Vydavatelství Butterworth-Heinemann, USA, 477 str.
- Clemente R., Dickinson N.M., Lepp N.W., 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Env. Poll.*, 155: 254 – 261.
- Cornell R.M., Schwertmann U., 2003. The Iron oxides: Structure, reactions, occurrences and uses. Vydavatelství Wiley-VCH, Německo, 664 str.
- Douay F., Pruvot Ch., Roussel H., Ciesielski H., Fourrier H., Proix N., Waterlot Ch., 2008. Contamination of urban soils in an area of northern France polluted by dust emissions of two smelters. *Wat. Air Pollut.*, 188: 247 – 260.
- Ettler V., Mihaljevič M., Křibek B., Majer V., Šebek O., 2011a. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in lateritic soils in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma*, 164, 73-84.



- Ettler V., Křibek B., Majer V., Knésl I., Mihaljevič M., 2011b. Differences in bioaccessibility of metal/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia). *J. Geochem. Explor.* (in press, doi:10.1016/j.gexplo.2011.08.001)
- Ferguson J.F., Gavis J., 1972. A review of arsenic cycle in natural waters. *Water Res.*, 6: 1259 – 1274.
- Jahiruddin M., Chambers B.J., Cresser M.S., Livesey N.T., 1992. Effect of soil properties on the extraction of zinc. *Geoderma*, 52: 199 – 208.
- Kabala C., Singh B.R., 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Env. Qual.*, 30: 485 – 492.
- Karczewska A., 1996. Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *App. Geochem.*, 11: 35 – 42.
- Katyal J.C., Sharma B.D., 1991. DTPA-extractable and total Zn, Cu, Mn, and Fe in Indian soils and their association with some soil properties. *Geoderma*, 49: 165 – 179.
- .Knight R.D., Henderson P.J., 2006. Smelter dust in humus arend Rouyn-Noranda, Québec. *Geochem.: Explor., Env., Anal.*, 6: 203-214.
- Kliza D.A., Telmer K.T., Bonham-Carter G.F. & Hall G.E.M., 2000. Geochemistry of snow from the Rouyn-Noranda region of western Quebec: An environmental database. Open File, 3869.
- Křibek B., Majer V., Veselovský F., Nyambe I., 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *J. Geochem. Expl.*, 104: 69-86.
- Martley E., Gulson B.L., Pfeifer H.-R., 2004. Metal concentrations in soils arend the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. *Sci. Tot. Env.*, 325: 113-127.
- McMartin I., Henderson P.J., Nielson E., 1999. Impact of a base smelter on the geochemistry of soils of the Flin Flon region, Manitoba and Saskatchewan. *Can. J. Earth Sci.*, 36: 141-160.
- Naidu R., Sumner M.E., Harter R.D., 1998. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. *Env. Geochem. Health*, 20: 5 – 9.
- Nerušílová J., 2008. Slitiny kovů. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta MU, Brno. 104 str.

- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 312, 99-4259.
- Pettersson U.T., Ingri J., 2001. The geochemistry of Co and Cu in the Kafue River as it drains the Copperbelt mining area, Zambia. *Chem. Geol.* 177: 399 – 414.
- Quevauviller Ph., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends Anal. Chem.*, 17 : 289 – 298.
- Rasmussen P.E., 1998. Long range atmospheric transport of trace metals: the need for geoscience perspectives. *Env. Geol.*, 33: 96-107.
- Rieuwerts J.S., 2007. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chem. Spec. Bioavail.*, 19: 75 – 85.
- Samuelsson C., Björkman B., 1998. Dust forming mechanism in the gas cleaning system after the copper converting process. *Scan. J. Metall.*, 27: 54 – 63.
- Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourrier H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Env. Poll.*, 107: 377-389.
- Tembo B.D., Sichilongo K., Cernak J., 2006. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere*, 63: 497-501.
- Valigurová R., 2010. Transformace popílků z metalurgie Pb v půdách. Diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Fakulta přírodovědecká UK, Praha. 64 str.
- Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T., 2010. Assessment of the leaching behaviour of fly ash from a cobalt smelter, Zambia. Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy.
- Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T., Kříbek B., 2011. Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Appl. Geochem.*, 26, S263-S266.

[www.1.http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2011-coppe.pdf](http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2011-coppe.pdf), 8.6.2011

- Yin X., Yao Ch., Song J., Li Z., Zhang Ch., Qian W., Bi D., Li Ch., Teng Y., Wu L., Wan H., Luo Y., 2009. Mercury contamination in vicinity of secondary copper smelters in Fuyang, Zhejiang Province, China: Levels and contamination in topsoil. *Env. Poll.*, 157: 1787 – 1793.
- Zdanowicz Ch.M., Banic C.M., Paktunc D.A., Kliza-Petelle D.A., 2006. Metal emissions from Cu smelter, Rouyn-Noranda, Québec: characterization of particles sampled in air and snow. *Geochemistry: Expl., Env., Anal.*, 6: 147-162.
- Zhao L.Y.L., Schulín R., Nowack B., 2009. Cu and Zn mobilization in soil columns percolated by different irrigation solutions. *Env. Poll.*, 157: 823 – 833.
- Zhao L.Y.L., Schulín R., Nowack B., 2007. The Effects of plants on the mobilization of Cu and Zn in soil columns. *Env. Sci. Technol.*, 41: 2770 – 2775.
- Zhao L.Y.L., Weng L.P., Schulín R., Nowack B., 2007. Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 3407 – 3418.