

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

**Studijní program: Geologie**

**Studijní obor: Geologie životního prostředí**



Bc. Jindřich Kvapil

Vyluhovatelnost ze strusek a popílků z metalurgie niklu (Niquelândia a Barro Alto, Brazílie)

Leaching from slags and fly ashes from nickel metalurgy (Niquelândia and Barro Alto, Brasil)

Diplomová práce

Vedoucí bakalářské práce: Prof. RNDr. Vojtěch Ettler, PhD.

Praha 2015

## ABSTRAKT

Struska a popílek studované v této diplomové práci představují odpady vznikající během metalurgických procesů při zpracovávání lateritických Ni-rud pocházejících z ložisek v oblasti Niquelândie a Barro Alto v Brazílii. Strusky jsou ukládány na haldy a popílky na odkaliště, kde jsou vystaveny atmosférickým vlivům. Takto uložené odpady mohou uvolňovat do prostředí významná množství potenciálně toxických prvků. Tato práce studuje stabilitu strusky a popílku pomocí pH-statického loužícího experimentu.

Popílek z čištění spalin při kalcinaci rudy je nabožen Ni (25 g/kg), Co (489 mg/kg) a Zn (462 mg/kg). Struska naopak vykazuje vyšší koncentrace Cr (7580 mg/kg). Zatímco struska je z mineralogického hlediska složena zejména z pyroxenu, olivínu a skla, popílek se jevil jako materiál mineralogicky složitější; byl identifikován vrstevnatý silikát odpovídající částečně dehydratovanému lizarditu, olivín, pyroxen, spinel, hmota  $\text{SiO}_2$ , sklo a částice bohaté uhlíkem. Nejvyšší obsahy uvolněných prvků byly pozorovány v kyselých podmínkách. Při pH 3 byly zjištěny u popílku následující vyluhovatelnosti kontaminantů: až 5,42 g/kg Ni, 112 mg/kg Co a 4,3 mg/kg Zn. V případě strusky se uvolnilo podstatně méně Ni (47,9 mg/kg), ale v porovnání s popílkem podstatně více Cr (až 25,6 mg/kg). Směrem do alkalických podmínek vyluhovatelnost stopových prvků výrazně klesá. Zároveň byly na základě fyzikálně-chemických podmínek výluhů vypočteny teoretické formy rozpuštěných prvků a saturační indexy vybraných fází pomocí programu PHREEQC-2. Popílek překračoval v případě Ni více než stonásobně limit pro nebezpečný odpad a je nutné se zaměřit na jeho bezpečné ukládání, zatímco struska se jevila jako poměrně stabilní materiál využitelný například ve stavebnictví.

## ABSTRACT

Slag and fly ash originating from processing lateritic Ni-ore in the districts of Niquelândia and Barro Alto in Brazil are enriched with potentially toxic elements (PTEs). Higher contents of Ni and Co were observed in case of the fly ash (25 g/kg and 462 mg/kg, respectively), whereas higher concentration of Cr was observed in the slag (7, 58 g/kg).

Mineralogical investigations indicate that slag mainly consists of olivine, pyroxene and glassy matrix. High content of glass corresponds to the product of quenching of slag melt in water basins during granulation. In contrast, the fly ash was mineralogically more complex with olivine, pyroxene, glassy phase and partly dehydrated serpentine phase, spinel, SiO<sub>2</sub> and the furnace feed residues.

Contaminant leaching was highly pH-dependent with the highest releases of PTEs from the fly ash at pH 3: up to 5, 42 g/kg Ni, 112 mg/kg Co and 4, 3 mg/kg Zn. Slag was significantly more stable; only 47,9 mg/kg Ni was released at pH 3, but compared to the fly ash higher release of Cr was reported (up to 25.6 mg/kg). Towards alkaline conditions, the leachability of PTEs significantly decreases. Based on physic-chemical parameters of leachates, theoretical speciation of elements and saturation indices for selected solubility-controlling phases were calculated by PHREEQC. The Ni leaching from the fly ash exceeded 100 times the EU limit value for hazardous waste and its safe disposal must be considered, whereas slag was found to be an environmentally stable material suitable for reuse in civil engineering.

## Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Výskyt ložisek Ni-rud .....	2
2.1	Sulfidická ložiska .....	3
2.2	Lateritická ložiska .....	3
2.3	Zásoby niklu .....	5
3.	Technologie zpracovávání niklových rud .....	6
3.1	Vlastnosti rudy .....	6
3.2	Obohacování rudy a pyrometalurgie lateritických rud.....	8
4.	Metalurgické odpady vzniklé při zpracovávání Ni-rud.....	11
4.1	Složení strusek ze zpracování Ni-rud.....	11
4.2	Složení popílků ze zpracování Ni-rud .....	12
4.3	Stabilita strusek a popílků z metalurgie lateritických Ni-rud.....	14
5.	Materiál a metodika.....	16
5.1	Geologická charakteristika území .....	16
5.2	Těžba a zpracování Ni-lateritických rud v oblasti Niquelândia a Barro Alto .....	18
5.3	Odběr vzorků.....	20
5.4	Mineralogická analýza .....	21
5.5	Chemická analýza.....	21
5.5.1	Celkové chemické složení .....	21
5.5.2	Kyselá a bazická neutralizační kapacita (ANC, BNC).....	22
5.5.3	pH-statický test.....	22
5.5.4	Analýza vodných výluhů.....	22
5.6	Kontrola správnosti měření .....	23
5.7	Zpracování dat.....	23
6.	Výsledky.....	24
6.1	Správnost měření.....	24
6.2	Složení studovaných materiálů.....	26
6.2.1	Celkové chemické složení .....	26
6.2.2	Mineralogické složení .....	27
6.3	Vyluhovatelnost v závislosti na pH.....	28
1.	Modelování pomocí PHREEQC-2 .....	33
7.	Diskuze.....	34
8.	Závěr.....	37

9. Seznam použité literatury .....	38
------------------------------------	----

## Seznam obrázků

Obrázek 1. Distribuce světových ložisek niklu (Elias et al., 2002). .....	2
Obrázek 2. Schéma zpracování Ni rudy (Crundwell et al., 2011). .....	7
Obrázek 3. Schéma obohacování niklonosné lateritické rudy (Crundwell et al., 2011). .....	9
Obrázek 4. Mikrofotografie fázového složení strusek z tavení Ni-lateritu z lokality Szklary, Polsko. a) krystalická struska (cpx-klinopyroxen, grt-granát, chr-chromit, mel-melilit, pn-pentlandit), b) Sklelná matrix strusky (pl-plagioklas), c) Inkluze awauritu ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ) v pentlanditu, d) Lišty olivínu (ol) obklopené klinopyroxenem. (Kierczak et al., 2009). .....	12
Obrázek 5. Mikrofotografie ukazující a) zvětralý okraj skelné matrice strusky, b) zvětralý okraj nikelnatého sulfidu ve fragmentech strusky ze zpracovávání lateritických Ni-rud, uložené v zemědělsky kultivovaných půdách, z lokality Szklary v Polsku. Upraveno podle Kierczaka et al., (2009). .....	15
Obrázek 6. Geologická mapa oblastí Niquelândia a Barra Alta (Correia et al., 2012). .....	17
Obrázek 7. Těžba Ni lateritů a metalurgie Ni v Barro Alto (Brazílie). a) Lateritické ložisko Ni vyvinuté na zvětralých serpentinitech, b) Žilky garnieritu v lateritu na ložisku, c) Huť na zpracování lateritické Ni-rudy, d) Granulování strusky v nádržích s vodou. (Fotografie: V. Ettler). .....	19
Obrázek 8. Místa odběru vzorků strusky a popílku. a) Halda granulované strusky v oblasti Barro Alto, b) odkaliště popílku v Codemin, Niquelândia (Fotografie: V. Ettler). .....	20
Obrázek 9. Mikrofotografie studovaných materiálů pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu: a) Zrna granulované strusky, b) Fe-Ni částice a výběžky ortopyroxenů do skelné matrice granulované strusky, c) Krystaly olivínu a dendrity pyroxenů ve skelné matici granulované strusky, d) Kulovité částice spinelu, pyroxenu a skelné/křemičité hmoty v popílku. Koncentrace Ni a Cr jsou uvedené v hm% NiO, respektive $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (fotografie V. Ettler aj. Kvapil). .....	28
Obrázek 10. Graf kyselá a bazická neutralizační kapacity. ....	29
Obrázek 11. Koncentrace hlavních prvků ve výluzích strusky a popílku. Červeně zvýrazněny hodnoty přirozeného pH. ....	31
Obrázek 12. Koncentrace sledovaných stopových prvků ve výluzích strusky a popílku. Červeně zvýrazněny koncentrace za přirozené hodnoty pH. ....	32
Obrázek 13. Odkaliště popílku. a) Suchá část odkaliště porostlá vegetací, b) zaplavená část odkaliště v Codemin (Niquelândia, Brazílie) (fotografie: V. Ettler). .....	36

## Seznam tabulek

Tabulka 1. Typy lateritických ložisek Ni a jejich velikost (Berger et al., 2011).....	4
Tabulka 2. Vybrané státy a jejich zásoby Ni (Mudd a Jowitt, 2014). .....	5
Tabulka 3. Koncentrace prvků ve vzorcích vod z vybraných oblastí. BA – malé povodí v místě úpravy Ni-rudy z oblasti Barro Alto, NIQ1 – odkaliště popílků v oblasti Niquelândie, NIQ2 – chladicí nádrž Ni-hutě v Niquelândii, NIQ3 – jezero Serra de Mesa (Zelano et al., 2013).....	13
Tabulka 4. Koncentrace vybraných prvků ve fázích půdy odebrané v oblasti Sudbury, Ontario (Lanteigne et al., 2014).....	14
Tabulka 5. Zastoupení granulometrických frakcí ve studovaných vzorcích. ....	21
Tabulka 6. Tabulka ověření správnosti měření metody stanovení prvků ve výluzích pomocí certifikovaného materiálu NIST 1643 D (trace elements in water) (průměrná hodnota ± odchylka měření). RSD = relativní směrodatná odchylka uvedená v %.....	25
Tabulka 7. Celkové chemické složení strusky a popílku (průměrná naměřená hodnota ± odchylka měření) .....	26
Tabulka 8. Limity pro zařazení odpadů do kategorií dle EU (2003) pro loužící test EN 12457-2 při L/S = 10.....	35

## Seznam příloh

Příloha I. Saturační indexy spočítané PHREEQC-2 pro vybrané fáze, které by mohly kontrolovat mobilitu zájmových prvků – struska .....I

Příloha 2. Saturační indexy spočítané PHREEQC-2 pro vybrané fáze, které by mohly kontrolovat mobilitu zájmových prvků – popílek.....II



## PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi PhD. Za vedení této práce, konstruktivní připomínky, užitečné rady a vždy vstřícný přístup. Poděkování patří paní laborantce Marii Fayadové za pomoc během práce v laboratoři. Mgr. Alici Jarošíkové patří dík za pomoc při loužících testech. Dále bych rád poděkoval RNDr. Ondřeji Šebkovi za změření vzorků na ICP-OES. Děkuji také Cécile Quantin a Delphine Jouvin a personálu firmy AngloAmerican za odběr vzorků. Dík patří také České Grantové agentuře (GAČR 13-17501S) za financování výzkumu. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a svým blízkým, bez jejichž podpory by tato práce nemohla vzniknout.

### **Prohlášení:**

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

V Praze, 5.8.2015

Podpis

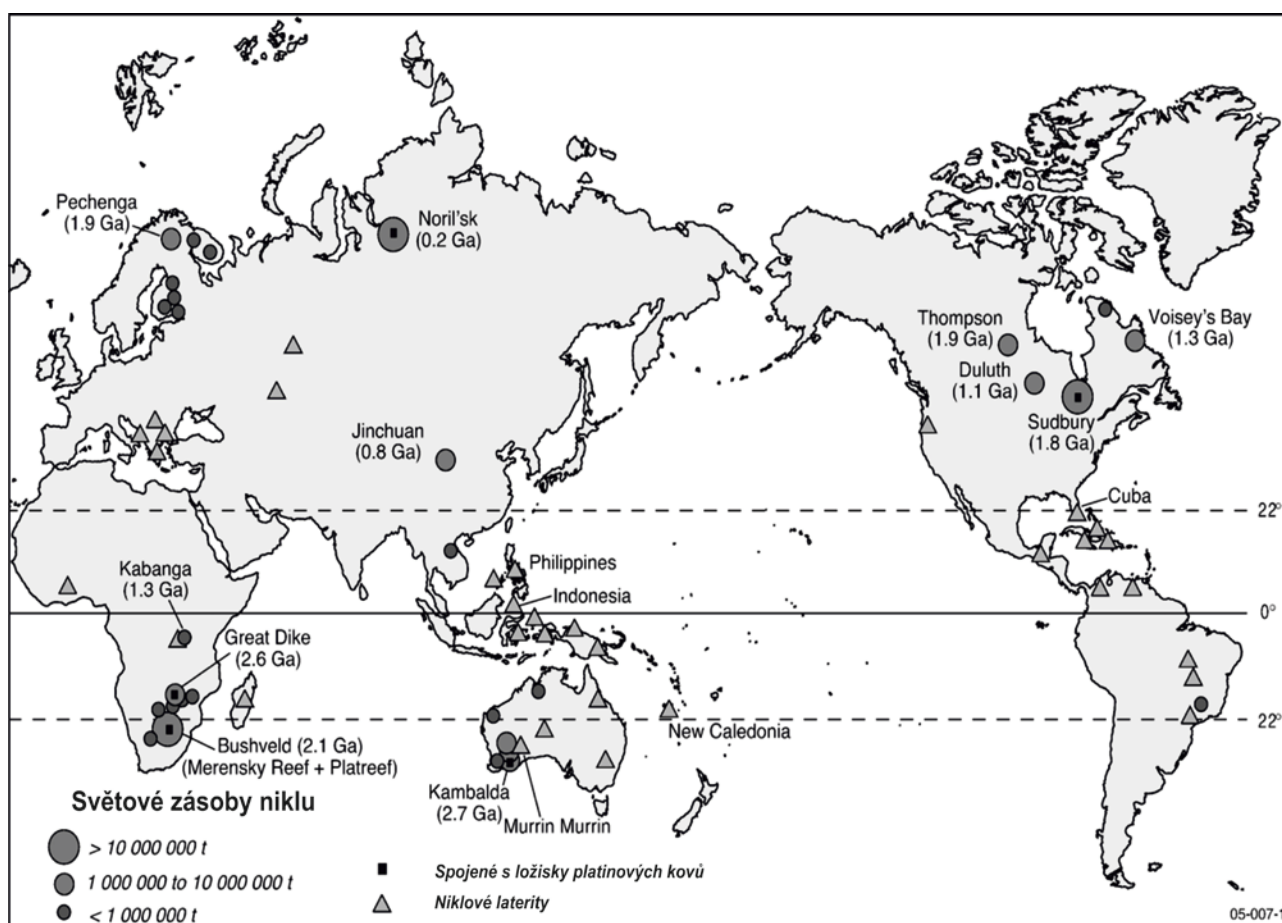
Nikl je kov, jehož vlastnosti začaly být plně využívány až ve dvacátém a ve větší míře pak v jednadvacátém století. Zvýšený zájem o nikl se odráží i v jeho těžbě. Zatímco v roce 1999 dosahovala světová těžba niklu 1,14 mil. t (USGS, 2000), v roce 2007 to bylo již 1,66 mil. t (USGS, 2008) a v roce 2014 pak dosahovala těžba 2,4 mil. t (USGS, 2015). V současné době se těžba Ni ustálila a to především díky snaze recyklovat výrobky a odpady z metalurgie Ni.

Nikl se nejčastěji používá jako příměs do slitin, ve kterých zvyšuje jejich odolnost vůči korozi a stálost při vysokých teplotách. Slitiny niklu (Ni), železa (Fe) a chromu (Cr) nacházejí uplatnění při výrobě turbín, ze slitiny Ni a mědi (Cu) se vyrábí mince. Nikl také představuje klíčovou příměs při výrobě chirurgických nástrojů a dobíjecích baterií (Nickel Institute, 2015).

Při těžbě a zpracování Ni-rud vznikají rizikové odpady, které představují potenciálně významné zdroje znečištění životního prostředí. Nebezpečnost těchto odpadů závisí především na jejich chemickém a také mineralogickém složení, které ovlivňuje schopnost uvolňovat potenciálně toxické prvky do prostředí.

Cílem této práce je popsat mineralogické a chemické složení strusky a popílku z metalurgie Ni v oblasti těžby a zpracování lateritických rud na lokalitách Niquelândia a Barro Alto (Brazílie), popsat jejich chování za definovaných podmínek pH a zhodnotit změny v jejich složení po interakci s vodou. Výsledky práce byly odeslány jako publikace do časopisu *Applied Geochemistry*.

Nikl je sice pátým nejběžnějším prvkem na Zemi, nicméně převážná část tohoto prvku se vyskytuje v zemském jádře. Niklonosná ložiska se dělí do dvou hlavních genetických typů. Jedná se buď o ložiska sulfidická, jejichž vznik souvisí s magmatickými procesy, nebo o ložiska tvořená lateritickými zvětralinami (Boland, 2012). Výskyt nejvýznamnějších ložisek je znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1. Distribuce světových ložisek niklu (Elias et al., 2002).

## 2.1 Sulfidická ložiska

Všechna sulfidická ložiska s obsahy Ni-Cu-PGE jsou vázána na tělesa mafických či ultramafických hornin (Naldrett, 1997). Podmínkou vzniku sulfidického ložiska je tedy magma chudé křemíkem (Si) a zároveň bohaté hořčíkem (Mg), jež reaguje s horninami zemské kůry obohacenými sírou (S). V tavenině o takovémto složení dochází postupně k hustotní diferenciaci těžší, sulfidické složky, která se díky hustotnímu rozdílu hromadí u dna magmatického krbu a akumuluje prvky jako je Ni a Co (Schulz et al., 2010). Z mineralogického hlediska převládají rudní minerály typu pyrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), pentlandit  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$  a chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ). Sulfidická niklová ložiska jsou reprezentována především dvěma rozsáhlými intruzemi. Prvním z nich je subvulkanická mafická intruze vázaná na bazalty v okolí Noril'sku na Sibíři. Druhou je pak mafická intruze u Sudbury v Ontariu. Společně tato ložiska představují 42% světových zásob niklu vázaných na sulfidické rudy. Zbytek zásob se vyskytuje v menších množstvích napříč všemi kontinenty (Hoatson et al., 2006).

## 2.2 Lateritická ložiska

Niklové laterity jsou tvořeny intenzivně zvětralými regolity, s ekonomicky významnými obsahy Ni a dalších prvků, většinou pak Co a Cr. V lateritech je obsaženo 60-70% světových niklových zásob. Lateritické regolity obsahují především následující horizonty: horniny saprolitu, často rozděleného do dvou subhorizontů. Spodního tvořeného částečně zvětralou horninou a svrchního složeného převážně ze zoxidované horniny. Dále následují horizonty tvořené tzv. plazmickou zónou (homogenní část zvětrávacího profilu s významným zastoupením jílovité složky), mramorovaná zóna (vrstva pod lateritickou zvětralinou a v nadloží plazmické zóny), železnaté či hlinité krusty a půda (Eggleton 2001). Podle převládající rudní složky se lateritická ložiska dělí na oxidické typy, Mg-hydrosilikáty a typy s převládající jílovitou složkou (tab. 1) (Gleeson et al., 2003)

Tabulka 1. Typy lateritických ložisek Ni a jejich velikost (Berger et al., 2011)

Typ lateritického Ložiska Ni	Počet ložisek	Celkový podíl zásob	
		hmotnost (mil. t)	(%)
Oxidický typ	12	879	7
Mg-hydrosilikáty	44	4077	32
Jílovitý typ	61	7629	61

Oxidická rudní složka je tvořena oxyhydroxidy železa (Fe), především pak goethitem ( $\text{FeOOH}$ ), v jehož struktuře dochází k substituci Fe za Ni. Oxidy manganu (Mn), reprezentované hlavně asbolanem  $((\text{Ni},\text{Co})_{2-x}\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  a lithiophoritem  $((\text{Al},\text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2)$  jsou také často nabohacené Co a Ni. V mnoha ložiscích jsou běžné sekundární minerály křemíku (Si) - chalcedon či Si-gely a ředí tak celkové obsahy Ni. Tento druh silicifikace je typický pro zvětrávání ultramafických hornin. Oxidická ložiska s obsahy Ni v rozmezí 1,0-1,6 hm. % představují okolo 60% niklonosných lateritických zásob (Butt et al., 2013).

V hydrosilikátových ložiscích je Ni koncentrován v minerálech skupiny serpentinitu, slíd, sepiolitů a chloritů. Dále pak v obtížně identifikovatelné složce nazývané garnierit. Tento typ lateritů se vyvíjí na serpentinizovaných ofiolitických harzburgitech, dobře známých z tektonicky aktivních oblastí Pacifiku a Karibiku. Podobná ložiska byla také popsána z oblasti Uralu (Glazkovsky et al., 1977). Průměrný obsah niklu dosahuje hodnot 1,44 hm. % a hydrosilikátová ložiska tvoří cca 32% světových lateritických zásob Ni.

Hlavními rudními minerály ložisek s převládající jílovitou složkou jsou saponity a smektity bohaté Ni. Obsahy Ni se pohybují v rozmezí 1,0-1,5 hm. %. Ložiska jsou známá z oblastí Západního Rakouska a Jižního Uralu a tvoří zhruba 8% světových zásob Ni (Butt et al., 2013).

## 2.3 Zásoby niklu

Z hlediska rozložení sulfidických rud má největší zásoby Kanada (28 Mt), následovaná Ruskem (27,5 Mt) a Austrálií či Afrikou (12,9 Mt). Pokud ovšem zahrneme také lateritické rudy, stává se Austrálie (37% světových zásob) zemí s největšími zásobami Ni ve světě následovaná Ruskem (10%), Kubou (9%) a Kanadou (7%), (Tab.2) (Hoatson et al., 2006).

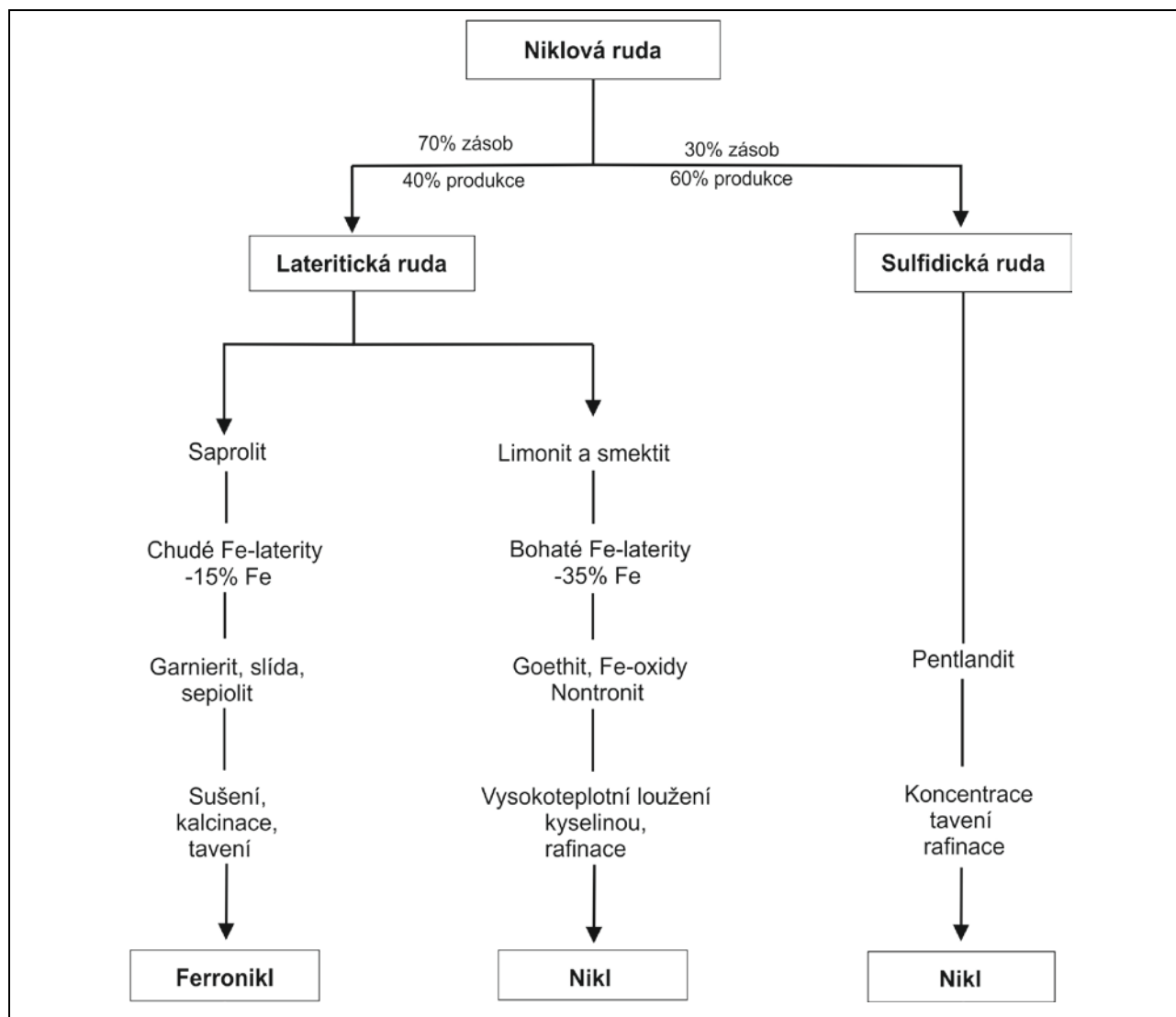
Tabulka 2. Vybrané státy a jejich zásoby Ni (Mudd a Jowitt, 2014).

Země	Lateritická ložiska				Sulfidická ložiska				Celkové zásoby
	Ruda (Mt)	Ni%	Co%	Ni celk. (kt)	Ruda (Mt)	Ni%	Cu%	Ni celk. (kt)	
Austrálie	4181,6	0,75	0,046	31529	2033,9	0,58	0,1	11878,5	43407,5
Rusko	413	0,96	0,026	3960,5	18361,5	0,18	0,07	20457,5	24418
Kanada	-	-	-	-	6376,9	0,34	0,12	21923	21923
Brazílie	1077,2	1,38	0,049	14824,2	315,9	0,51	0,15	1617,5	16441,7
Kuba	1339,5	1,21	0,08	16,174	-	-	-	-	16,174
Polsko	16,8	0,6		100,8	-	-	-	-	100,8
Nová Kaledonie	808,1	1,86	0,1	15016	-	-	-	-	15016
USA	48,5	0,87		424,7	3663,3	0,14	0,43	5072,3	5497
Finsko	-	-	-	-	2108,5	0,23	0,43	5072	5072
Švédsko	-	-	-	-	4653,5	0,033	-	1534,9	1534,9

### 3.1 Vlastnosti rudy

Složení lateritických niklových rud není zpravidla konstantní ani na stejném ložisku. Chemické a mineralogické složení rud se velmi liší v závislosti na váhových poměrech Fe/Ni a  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ , důležitým parametrem jsou také chemické a fyzikální vlastnosti vody zapojující se do procesů zvětrávání. Obecně se používají dva postupy zpracování rud. Hydrometalurgické postupy se používají pro zpracování lateritů s vyššími obsahy železa, zatímco pyrometalurgie je používána především pro saprolity a garnierity s nízkými obsahy železa také sulfidických rud, které však nejsou tématem této DP. První pokusy o získání Ni z lateritických rud proběhly v roce 1879 v Nové Kaledonii. Nicméně značného rozvoje se tato technologie dočkala až v druhé polovině dvacátého století (Warner et al., 2006).

Napříč lateritickým profilem se obvykle vyskytují tři vrstvy koncentrující Ni. Je to tzv. limonitová vrstva, vyskytující se nejbližší povrchu, smektitová vrstva také se nacházející při povrchu a saprolitová vrstva uložená pod nimi (Harris a Magee, 2003). Určení niklonosné vrstvy je nezbytné pro použití vhodných technologií zpracování rudy (obr. 2) a to buď tavení, jehož produktem je ferronikl, nebo loužení a rafinace, přičemž se získává čistý nikl.



Obrázek 2. Schéma zpracování Ni rudy (Crundwell et al., 2011).

Extrakce saprolitové rudy probíhá tavením na ferronikl a malé množství je taveno na kamínek přidavkem síry během zpracování. Tavení je výhodné zejména u saprolitických rud jednak díky nízkým obsahům Fe (cca 15%), což umožňuje vznik Ni-bohatého ferroniklu. Druhým důvodem jsou zvýšené obsahy MgO, které by spotřebovávaly značná množství kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ) v případě loužícího procesu (Crundwell et al., 2011).

Limonitické rudy jsou nejčastěji louženy  $H_2SO_4$  při teplotách  $250^\circ C$  a tlaku 40 bar. Loužení limonitických rud je vhodné díky účinnému rozpouštění goethitu  $((Ni,Fe)OOH)$  v kyselině. Pokud jsou teploty dostatečně vysoké, Fe se sráží ve formě hematitu  $(Fe_2O_3)$ , či jarositu  $(KFe_3(OH)_6(SO_4)_2)$ . Limonitické rudy mají nízké obsahy MgO a proto nejsou potřeba tak velké objemy kyseliny k jejich zpracování (Crundwell et al., 2011).

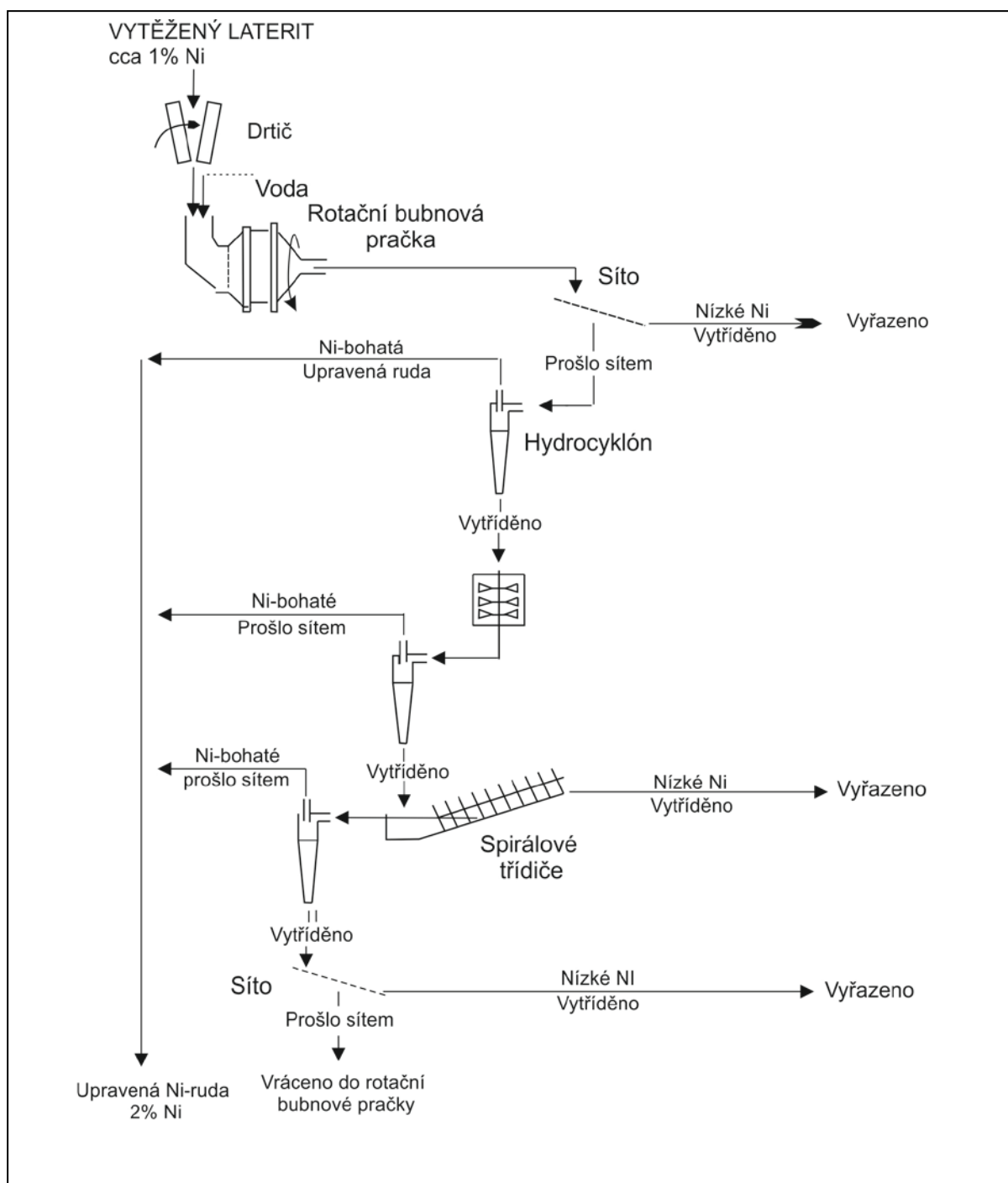


### 3.2 Obohacování rudy a pyrometalurgie lateritických rud

Před samotným zpracováním se ruda upravuje za účelem zvýšení obsahů zájmových prvků (obr. 3). K takovým procesům patří drcení a mletí rudy, separace Ni-bohatých částic za pomoci hydrocyklonů či spirálovitých třídících. Materiál chudý niklem poté putuje do odpadu. Tyto kroky vedou k ekonomicky méně nákladnému odstranění Ni-chudých částic a často také k odstranění MgO-bohatých minerálů jako je olivín ( $(\text{Mg,Ni})_2\text{SiO}_4$ ) jež nepříznivě ovlivňují tavbu (Doyle, 2004) nebo loužení (Tuffrey et al., 2009)

Typická vsázka lateritické rudy obsahuje cca 1,5-2,5% Ni, 25-35% vody a 10-12% vody vázané v minerálech. Voda musí být z rudy odstraněna dříve, než se dostane do tavicí pece, aby se předešlo možným výbuchům. Produkty metalurgie (ferronikl a Fe-Mg struska) mají vysoké teploty tavení a je tedy zjevné, že výroba je velmi energeticky náročná (Warner et al., 2006)

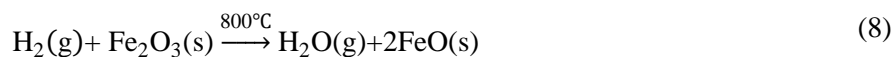
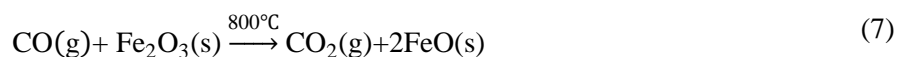
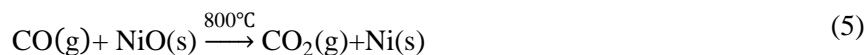
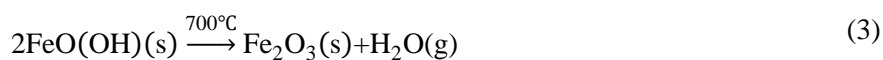
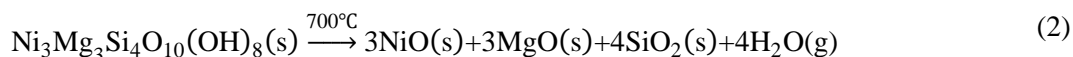
Prvním stupněm úpravy rudy před samotnou tavbou je sušení. Během sušení dochází k odstranění většiny volné vody v rudě. Sušení probíhá obvykle v rotačních pecích o průměru 4 m a délkách až 30 m. Pece jsou vyhřívány rozdrčeným uhlím, topnými oleji či plynem. Usušená ruda poté putuje přímo do kalcinační pece.



Obrázek 3. Schéma obohacování niklonosné lateritické rudy (Crundwell et al., 2011).

Cílem kalcinace-částečné redukce v rotační peci je odstranit zbytkovou vodu (rovnice 1 a 3), redukovat niklovou rudu na kov (rovnice 2,4 a 5), redukovat  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  (rovnice 7 a 8) a předeheat rudu na cca  $900^\circ\text{C}$  zejména z důvodu snížení energetických nákladů při samotném tavení následujícím po kalcinaci. Běžnou praxí je přidavek černého uhlí nebo antracitu do rudy jako redukčních činidel. Plyny uvolňující se během spalování se pohybují ve směru proti pomalu se pohybující rudě a dochází

tak k redukci a přehřívání. Vodní pára se uvolňuje rozpadem hydratovaných minerálů, což má za následek vznik vysoce reaktivních oxidů Fe a Ni (Warner et al., 2006). Při teplotě 900°C dochází k tavení SiO<sub>2</sub> s Ni a Fe, přičemž vznikají nereaktivní silikáty, a proto se teplota v peci drží pod tímto limitem. V kalcinační peci dochází k následujícím reakcím:



Vlastní redukční tavení probíhá v elektrické peci s uhlíkovými elektrodami, kdy dochází k redukci Ni a separaci ferroniklu, což je produkt obsahující cca 20–40% Ni a 60–80% Fe, a hlušiny tvořící strusku. Během procesu tavení je nutné dosáhnout teplot 1600°C což jsou teploty tavení ferroniklu. Vzhledem k vysoké energetické náročnosti tohoto procesu byly vyvinuty vysokonapěťové pece, které jsou schopné být v provozu cca 10-20 let. Poslední fází je čištění, během něhož dochází k odstraňování zbytkových obsahů znečišťujících příměsí ve ferroniklu (Crundwell et al., 2011; Warner et al., 2006).

V současné době je známo pouze několik prací zaměřených na environmentální problémy spojené se zpracováním Ni lateritických a sulfidických rud (Kierczak et al., 2009; Zelano et al., 2013; Piatak et al., 2014; Meadows et al., 2012). Jedná se především o rizika plynoucí z ukládání strusek a popílků na haldách či odkalištích, kde mohou být vystaveny atmosférickým vlivům a může tak docházet k uvolňování rizikových kontaminantů do prostředí (Piatak et al., 2014). Významnou roli v určení nebezpečnosti těchto odpadů hraje nejen jejich mineralogická skladba a chemismus, ale také jejich zrnitost. Čím menší zrnitostní frakci odpad obsahuje, tím lépe se bude transportovat na větší vzdálenost a ohrožovat tak rozsáhlejší území (Csavina et al., 2012). Příkladem mohou být popílků vznikající při metalurgických pochodech, tyto popílků jsou velmi jemnozrnné, často převládá frakce  $<10 \mu\text{m}$  (Křibek et al., 2010). Pokud je navíc zdrojová oblast suchá, může docházet k jejich transportu na velké vzdálenosti. Naopak hrubozrnnější strusky představují riziko spíše v lokálním měřítku.

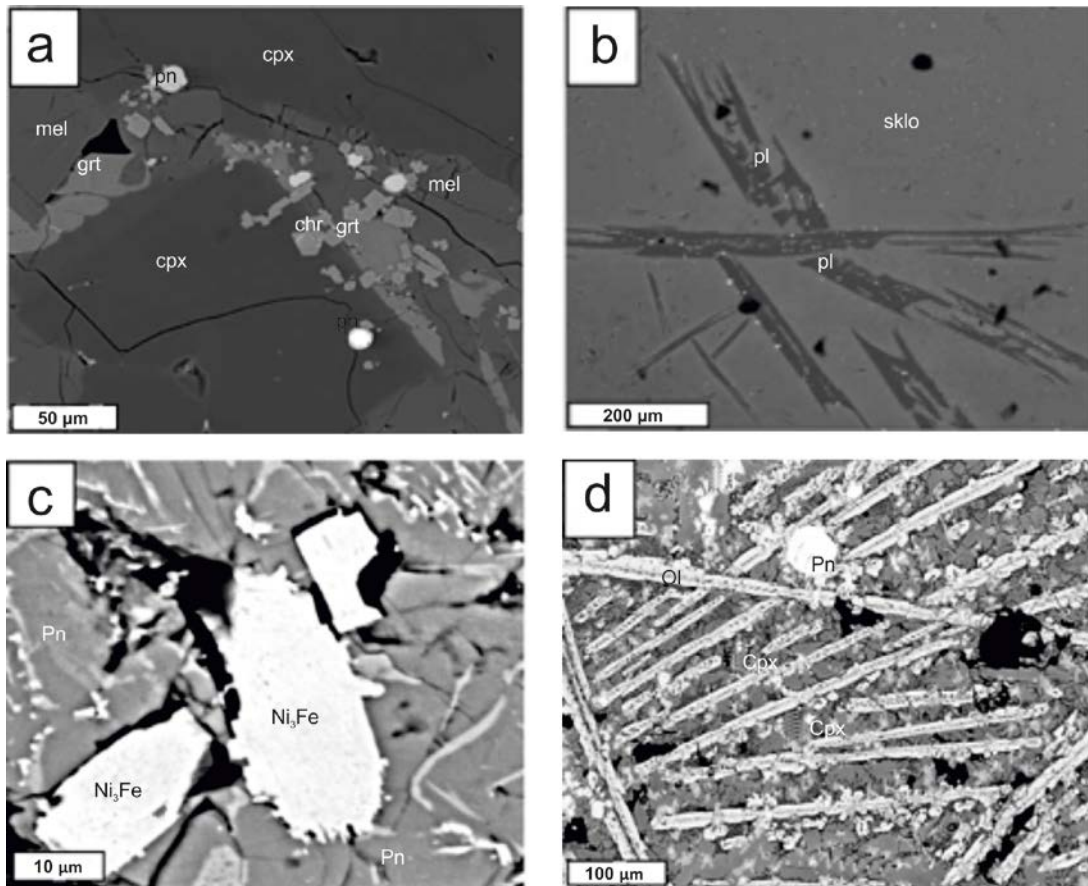
Vědecký zájem o strusky začal být intenzivnější po roce 1990 a výzkumné práce je možné rozdělit do dvou hlavních skupin. Jedná se buď o studie zabývající se možnostmi opětovného využití strusek anebo o studium jejich environmentálního dopadu. V prvním případě se autoři zabývají problematikou využití strusek k získání zájmových prvků, aplikaci strusek jako nezávadných stavebních materiálů, či využití strusek při remediačních procesech (Piatak et al., 2014).

#### 4.1 Složení strusek ze zpracování Ni-rud

Struska vzniká v průběhu tavicích procesů při zpracování rudy na ferronikl, díky rozdílným hustotám se tyto nemísivé taveniny oddělují, přičemž lehčí struska zůstává na povrchu. Po oddělení ferroniklu je strusková tavenina granulována nebo se solidifikuje v kokilách a poté je uložena na haldě (Crundwell et al., 2011).

Strusky obsahují především sklo, silikáty, oxidy, sulfidy a intermetalické sloučeniny (obr. 4). Složení skla je podobné celkovému složení strusky, mezi hlavní komponenty patří  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ . Ve skelné matici se pak vyskytují fáze, které krystalovaly na počátku solidifikace taveniny, příkladem může být plagioklas (obr. 4b). Mezi silikáty Ni-strusek jsou hojné hedenbergit ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ), melility o složení ákermanitu ( $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ) až gehlenitu ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ) (obr. 4a) a olivín (obr. 4d) s variabilním zastoupením forsteritové ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) a fayalitové ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) složky, které mohou také obsahovat významné koncentrace NiO (až 1,74 hm%) (Kierczak et al., 2009). V menší míře se pak v těchto struskách vyskytují granáty. Z oxidů pozoroval Kierczak et al. (2009) nejčastěji

spinel ( $MgAl_2O_4$ ) a chromit ( $FeCr_2O_4$ ). Sulfidy pak byly zastoupeny pentlanditem ( $(Fe,Ni)_9S_8$ ) a pyrrhotinem ( $Fe_{1-x}S$ ). Obrázek 4c pak dokumentuje výskyt intermetalických fází, konkrétně awaruitu ( $Ni_3Fe$ ).



Obrázek 4. Mikrofotografie fázového složení strusek z tavení Ni-lateritu z lokality Szklary, Polsko. a) krystalická struska (cpx-klinopyroxen, grt-granát, chr-chromit, mel-melilit, pn-pentlandit), b) Sklelná matrix strusky (pl-plagioklas), c) Inkluze awaruitu ( $Ni_3Fe$ ) v pentlanditu, d) Lišty olivínu (ol) obklopené klinopyroxenem. (Kierczak et al., 2009).

#### 4.2 Složení popílků ze zpracování Ni-rud

Popílký tvoří jemnozrnnou frakci v odpadu z metalurgického zpracování Ni. Vznikají při spalování uhlí, především pak ve fázi sušení a kalcinace-redukce rudy. Díky vysokým obsahům rizikových prvků jako Ni (Lanteigne et al., 2014) či Co (Vítková et al., 2013) představují nebezpečný odpad, ze kterého mohou být tyto kontaminanty poměrně snadno uvolňovány do prostředí. Navíc

obecně velký měrný povrch popílků z metalurgie jim umožňuje velmi snadno reagovat okolním prostředím (Vítková et al., 2013). Systémy zachytu spalin používané v hutích jsou velmi účinné, mohou zachytit až 99,85% prachu (Vítková et al., 2009), nicméně malá množství mohou i přesto unikat do ovzduší a poté kontaminovat půdy v okolí. Dalším problémem mohou být neefektivní způsoby ukládání popílků. Jemnozrnné popílků ukládané na odkaliště mohou migrovat do okolí také díky eolické činnosti, poměrně snadno interagují s dešťovými srážkami a kontaminanty se tak mohou dostávat do podzemních vod a půd. Rozbory vod z oblasti Niquelândie, ukázaly významné obsahy Ni (Zelano et al., 2013). V tabulce 3 jsou uvedeny koncentrace rozpuštěného Ni ve filtrovaných vzorcích vod odebraných z oblasti Niquelândia a Barro Alto. Je zřejmé, že vyšší koncentrace Ni byly naměřeny ve vzorku NIQ1, který byl odebrán přímo na odkališti popílků. Koncentrace rozpuštěného Ni z této oblasti převyšují více než desetkrát ostatní lokality a tvoří přes polovinu celkové koncentrace Ni ( $\mu\text{g/l}$ ).

Tabulka 3. Koncentrace prvků ve vzorcích vod z vybraných oblastí. BA – malé povodí v místě úpravy Ni-rudy z oblasti Barro Alto, NIQ1 – odkaliště popílků v oblasti Niquelândie, NIQ2 – chladicí nádrž Ni-hutě v Niquelândii, NIQ3 – jezero Serra de Mesa (Zelano et al., 2013).

Vzorek	Koncentrace rozpuštěných forem ( $\mu\text{g/l}$ )				Celková koncentrace v roztoku ( $\mu\text{g/l}$ )
	Ni	Zn	Al	Fe	Ni
BA	42,5	34,7	18,7	44,4	443
NIQ1	497	84,9	34,5	1449	898
NIQ2	47,3	73,5	0	4,4	69,7
NIQ3	1,2	30,7	2,8	25,2	7,4

Práce z oblasti zpracování sulfidických Ni-rud se zaměřují na kontaminace půd spadem popílků z hutí. V půdním profilu z okolí hutě v Sudbury (Ontario, Kanada) bylo identifikováno několik fází, které jsou významnými koncentratory Ni (tab. 4). Nejvyšší koncentrace Ni (623 000  $\text{mg/kg}$ ) byly měřeny v Ni-matrici angulárních částic NiO (Lanteigne et al., 2014).

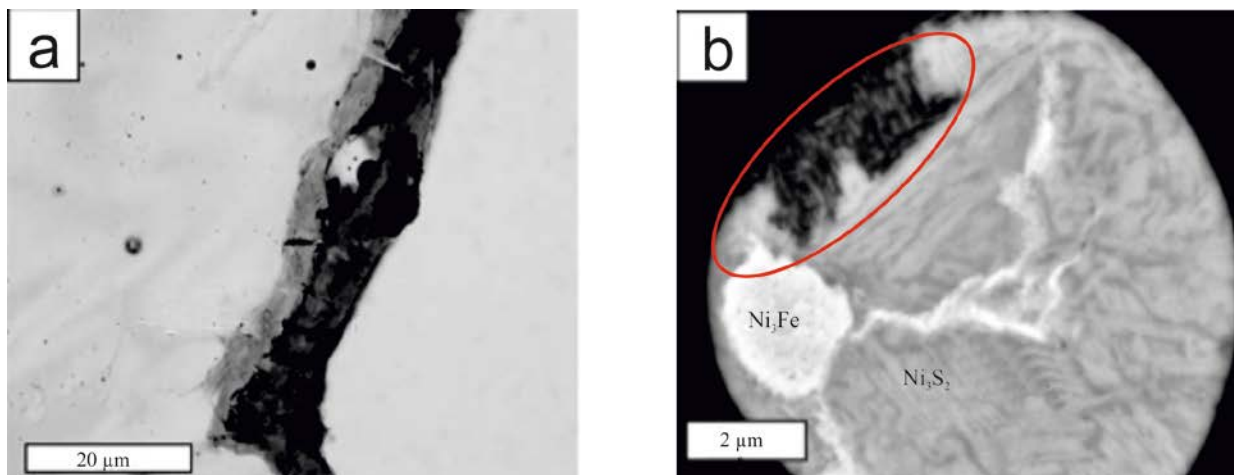
Tabulka 4. Koncentrace vybraných prvků ve fázích půdy odebrané v oblasti Sudbury, Ontario (Lanteigne et al., 2014).

Fáze		Koncentrace prvku ve fázi			
		mg/kg			
		Ni	Co	Cr	Cu
Prachové částice	Sulfidické inkluze	275000	2880	10	227000
	Sulfátové inkluze	35900	4250	200	30
Sekundární fáze	Nealterované okraje	126000	1900	170	23000
	Křemičito-oxidická matrice	54500	1900	520	37900
NiO částice	Ni-oxidická matrice	623000	3270	50	5600
	Vnitřní Al-FeOx vrstva	290000	1530	80	6450
	Vrstva Fe-Al-SiO <sub>x</sub>	119000	430	100	5720
	Vnější Al-FeOx vrstva	285000	240	180	10600
Sulfidické částice	Povlak	2670	40	100	33900
	Chalkopyrit	320	5	30	217000
	Pentlandit	339000	7300	6	140

### 4.3 Stabilita strusek a popílků z metalurgie lateritických Ni-rud

Schopnost strusek a popílků z metalurgie Ni-rud uvolňovat rizikové prvky do prostředí závisí na jejich odolnosti vůči zvětrávání. Míra zvětrávání metalurgických odpadů je ovlivněna několika faktory. Jedná se především o jejich chemické a mineralogické složení, dále je pak proces významně urychlován teplotou a přítomností vody (Piatak et al., 2014).

Na souvislost mezi mineralogickým složením a zvětráváním se zaměřují Kierczak et al. (2009). Ve své práci se zabývají struskami ze zpracování lateritických Ni-rud z lokality Szklary v Polsku, které byly uloženy na haldě po 30-80 let. Fáze odolné vůči zvětrávání byly zastoupeny především spinely a melility. Naopak sulfidy a sklo se v této práci jeví jako fáze náchylné ke zvětrávání. Na obrázku 5 jsou patrné alterované okraje skelné matrice (obr. 5a) a heazelwooditu (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) (5b), z oblasti pole, na kterém probíhá pravidelná zemědělská činnost a kam byly částice strusky deponovány. V porovnání s haldovou deponií byl vyšší stupeň alterace pozorován právě u strusek uložených na poli, což je způsobeno pravděpodobně zvýšeným výskytem organických kyseliny, které urychlují zvětrávací proces (Sobanska et al., 2000).



Obrázek 5. Mikrofotografie ukazující a) zvětralý okraj skelné matrice strusky, b) zvětralý okraj nikelnatého sulfidu ve fragmentech strusky ze zpracovávání lateritických Ni-rud, uložené v zemědělsky kultivovaných půdách, z lokality Szklary v Polsku. Upraveno podle Kierczaka et al., (2009).

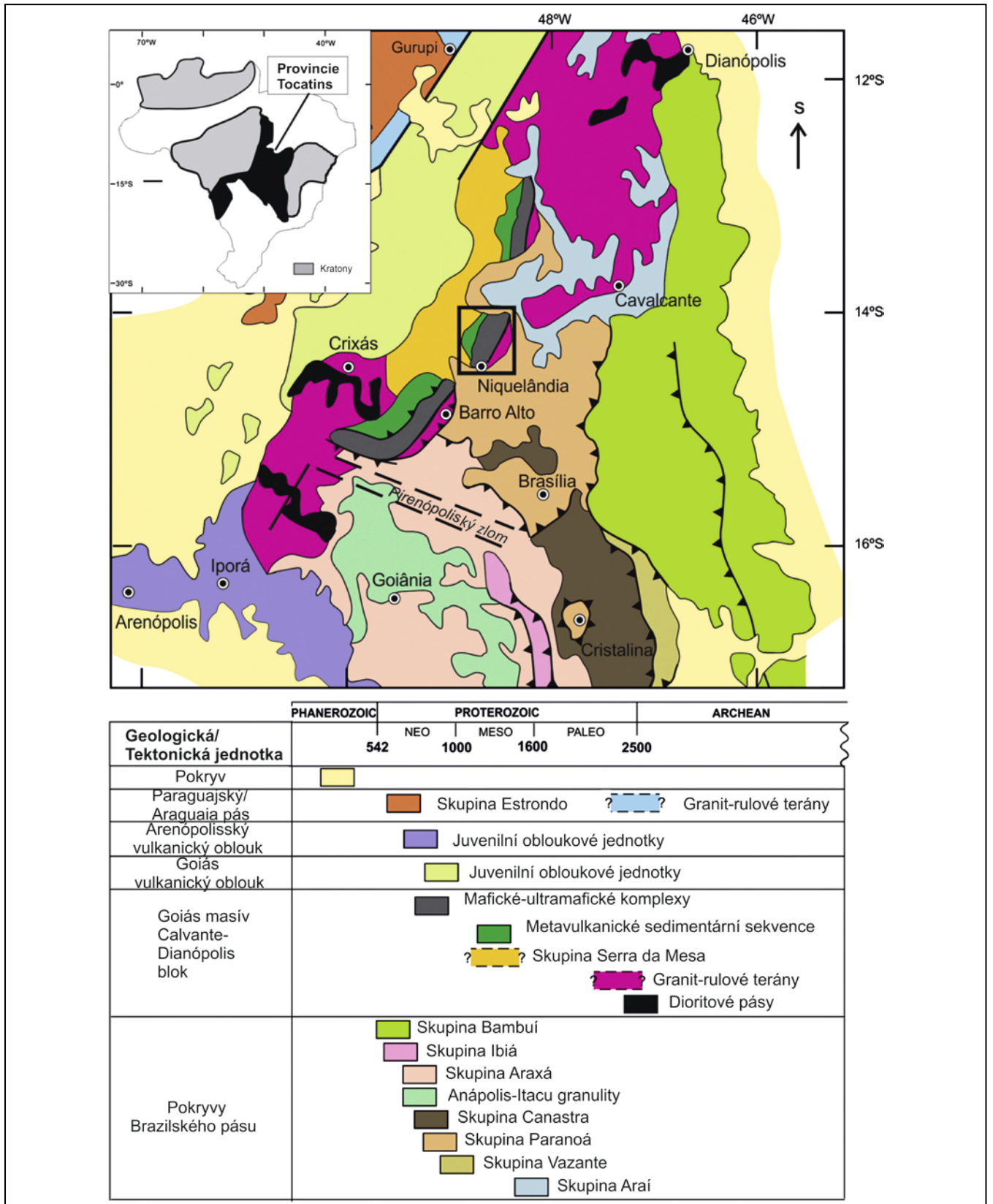


### 5.1 Geologická charakteristika území

Niquelândia se spolu s komplexy Canabrava a Barro Alto táhne podél vnitřní části neoproterozoického Brazílského pásu (Dardenne 2000). Tyto zvrstvené, mafické až ultramafické jednotky tvoří nesouvislý, 350 km dlouhý pás (obr. 6). Na západě se stýkají s bimodálními vulkano-sedimentárními sekvencemi, známými jako sekvence Juscalândia, Indianópolis a Palmeiropolis. Kontakt těchto dvou odlišných komplexů je ovlivněn vysokotermální metamorfózou přecházející z facie amfibolitové na západě do východní granulitové facie (Danni et al., 1982).

Z petrologického hlediska odpovídá komplex Niquelândia nižší sekvenci (Gigardi et al., 1986), nebo nižším zvrstveným sériím (Ferreira Filho, 1994) větší zvrstvené intruze. Komplex je složen ze tří hlavních zón. Nižší mafická zóna se skládá především z gabronoritů s nižšími obsahy websteritů, ortopyroxenitů a harzburgitů. Leží podél východní části intruze a tvoří tak bazální hranici komplexu Niquelândia. Nadložní ultramafická zóna je charakteristická zvyšujícím se množstvím mezivrstevních ultramafických hornin skládajících se z dunitů a harzburgitů na bázi. Směrem do nadloží se objevují také obsahy ortopyroxenitů, websteritů, s občasným výskytem gabronoritů. Svrchní ultramafická zóna obsahuje většinou gabronority proložené websteritem. Ve svrchních částech jsou hojné křemen-dioritové horniny, jež vznikly pravděpodobně jako vysoce kontaminované zbytkové taveniny z parciálního tavení stropu magmatického krbu (Ferreira Filho et al., 2010).

Komplex Barro Alto je tvořen protáhlou, vyklenutou intruzí. Severovýchodní část se skládá z bazální zóny tvořené metagabry a amfibolity, ultramafické zóny reprezentované serpentinizovanými metaperidotity, anortozoické zóny složené z metagaber a svrchní zóny s ofitickými gabry (Gigardi et al., 1981). Podobně jako komplex Niquelandia, i tyto jednotky se uklánějí směrem k západu. Z východu jsou ohraničeny proterozoickými granity až rulami a ze západu hraničí s metavulkanicko-sedimentární sekvencí Juscelândie (Moraes et al., 2003). Podle Moraes a Fucka (2000) prodělal komplex Barro Alto metamorfózu granitové facie.



Obrázek 6. Geologická mapa oblastí Niquelândie a Barra Alta (Correia et al., 2012).

Oblast je tvořena množstvím kopců a údolí s nadmořskou výškou pohybující se mezi 750 a 1100 m. n. m (King et al., 1956). Klima je tropického rázu s ročními srážkami dosahujícími až 1500 mm během vlhkého období, probíhajícími od prosince do března. Průměrná roční teplota se pohybuje od 18 do 20°C. Výskyt vegetace se úzce váže na podloží, které ovlivňuje chemické složení půd. Na ultramafických horninách se často vyvíjejí půdy bohaté Ni- až 10000 mg/kg (Brooks, 1977) a Cr- až 15 000 mg/kg (Oze et al., 2004). Byliny dominují v oblastech s půdami vyvinutými na ultramafických horninách, zatímco lesy se vyskytují především na podloží tvořeném gabry (Brooks et al., 1992).

## **5.2 Těžba a zpracování Ni-lateritických rud v oblasti Niquelândia a Barro Alto**

Hutě v oblasti Niquelândia a Barro Alto zpracovávají Ni-rudu z lateritických ložisek, která vznikají zvětráváním serpentinitu vázaného na zvrstvené intruze komplexů Niquelândia a Barro Alto (obr. 7a). Laterity jsou poměrně hojně prostoupeny žilkami zeleného silikátu Ni zvaného garnierit (obr. 7b). Důl Codemin v Niquelândii těží Ni-rudu od roku 1979, zatímco těžba v Barro Alto začala až v roce 2004. Popílký vznikající během procesu úpravy a tavení rudy (obr. 7c) jsou zachycovány na vysoce účinné filtry a recyklovány. Díky vysokým obsahům Ni se míchají s Ni-rudou a znovu vstupují do procesu tavení. V minulosti byly však popílký ukládány na odkaliště. Strusky se při tavení Ni-rudy na ferronikl v elektrických pecích oddělují za teplot 1550 °C a jsou následně odváděny do vodních bazénků, kde jsou granulovány (obr. 7d). Granulovaná struska je poté deponována na haldy.



Obrázek 7. Těžba Ni lateritů a metalurgie Ni v Barro Alto (Brazílie). a) Lateritické ložisko Ni vyvinuté na zvětralých serpentinitech, b) Žilky garnieritu v lateritu na ložisku, c) Huť na zpracování lateritické Ni-rudy, d) Granulování strusky v nádržích s vodou. (Fotografie: V. Ettler).

### 5.3 Odběr vzorků

Vzorky strusek byly odebrány na haldách, popílků z odkalovacích nádrží poblíž hutí produkujících tento odpad (obr. 8). Vzorky byly odebrány Cécile Quantin a Delphine Jouvin ve spolupráci s technickým personálem firmy AngloAmerican na ložiscí Codemin (Niquelândia) a Barro Alto. Následně byly zaslány Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.



Obrázek 8. Místa odběru vzorků strusky a popílků. a) Halda granulované strusky v oblasti Barro Alto, b) odkaliště popílků v Codemin, Niquelândia (Fotografie: V. Ettler).

Výzkum byl financován Grantovou Agenturou České Republiky (GAČR) projekt 13-17501S a z evropského projektu NIDYFICS (FP 7 Marie-Curie action). Část vzorků byla analyzována ve spolupráci s Brazilian Synchrotron Light Laboratory (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron -LNLS), tyto výsledky však nejsou součástí této práce

Vzorky byly sušeny při pokojové teplotě a sítovány za použití nerezových sít (Retsch, Německo) za účelem zjištění granulometrie (tab. 5). Následně byly vzorky homogenizovány a jejich alikvotní část byla namleta na analytickou jemnost za pomoci planetárního achátového mlýnku (Fritsch Pulverise, Německo).

Tabulka 5. Zastoupení granulometrických frakcí ve studovaných vzorcích.

Frakce	Popílek		Struska	
	hmotnost (g)	podíl v %	hmotnost (g)	podíl v %
> 5 mm	3,8	0,57	6,8	0,96
> 2 mm	16,8	2,54	135	19,2
> 1 mm	147	22,2	290	41,2
> 500 $\mu\text{m}$	151	22,8	223	31,7
< 500 $\mu\text{m}$	344	51,9	49,3	6,99

## 5.4 Mineralogická analýza

Fázové složení vzorků bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) v laboratořích Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ, operátor: Petr Drahota) přístrojem PANalytical X'Pert Pro diffractometer (PANalytical, Nizozemsko), vybaveným detektorem X'Celerator s  $\text{CuK}\alpha$  na 40 kV a 30 mA v rozsahu 2-80°C 2theta, s krokem 0,02° a výpočetním časem 150s na krok. Výstupy byly zpracovány softwarem X'Pert HighScore Plus 3.0 za použití databáze Crystallography Open Database (COD) (Gražulis et al., 2012). Z homogenizovaných vzorků byla odebrána část, z níž byly připraveny leštěné nábrusy, které byly nejprve zkoumány pomocí elektronového mikroskopu (Leica, Německo). Následně byly analyzovány v Geologickém ústavu Akademie věd ČR, za pomoci elektronového skenovacího mikroskopu (SEM) TESCAN VEGA3 XM (Tescan Vega, Česká Republika) vybaveného energiově disperzním spektrometrem Quantax 200 X-Flash 5010 (Bruker, Německo).

## 5.5 Chemická analýza

### 5.5.1 Celkové chemické složení

Celkové chemické složení bylo zjištěno po rozpuštění vzorků v kyselinách ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , HF) anebo po sintraci podle metodiky uvedené v Ettler et al., (2009). Hlavní prvky byly stanoveny za pomoci gravimetrické nebo odměrné analýzy či fotometrií. Stopové prvky byly určeny optickou emisní spektrometrií (ICP-OES) za použití přístroje ThermoScientific iCAP 6500 (Anglie). Obsah síry (S) a uhlíku (C) byl stanoven za použití přístroje ELTRA CS 530 (ELTRA, UK). Správnost prováděných analýz byla kontrolována pomocí certifikovaných referenčních materiálů S4-4 (dioritová rula) a SU-1b (Ni-Co-Cu ruda).

### 5.5.2 Kyselá a bazická neutralizační kapacita (ANC, BNC)

Pro předběžné zjištění průběhu reakce kyseliny a louhu se studovanými materiály byl proveden test kyselá a bazická neutralizační kapacity – ANC/BNC. Dva vzorky od každého materiálu o hmotnosti 4 g byly naváženy do PE lahvíček a každá lahvička byla doplněna tak, aby výsledný poměr kapalina/pevná fáze (liquid-to-solid, L/S) s přidanou kyselinou (zásadou) byl 10/1. Do vzorků určených pro zjištění ANC byla přidávána 1 M a 14 M kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ), do druhých vzorků určených pro zjištění BNC byl přidáván 0,1 M, 1 M, a 5 M hydroxid sodný (NaOH). Mezi jednotlivými dávkami byly vzorky třepány přibližně 30 minut. Po každém přidání kyseliny nebo louhu byla zjištěna hodnota pH suspenze pomocí pH-metru Schott Handylab vybaveného elektrodou BlueLine 28 pH.

### 5.5.3 pH-statický test

Test byl proveden podle evropského standardu CEN/TS 14977 (2006). Test probíhal po dobu 48 hodin. V prvních čtyřech hodinách pH-testu ( $t_0-t_{0+4h}$ ) bylo dosaženo ustálené, požadované hodnoty pH a v průběhu druhé části experimentu, která trvala po zbytek stanovené doby ( $t_{0+4h}-t_{0+48h}$ ) byla tato hodnota udržována přidávkem slabé kyseliny ( $\text{HNO}_3$ ) či louhu (NaOH).

Do PE lahvíček byly naváženy 4g vzorku ( $\pm 0,005$  g). Navážený vzorek byl smíchán s deionizovanou vodou tak, aby výsledný poměr L/S s přidanou kyselinou (zásadou) byl 10/1. Rozsah hodnot pH byl zvolen v rozmezí 3-12. Pro test bylo tedy použito 10 hodnot pH provedených ve dvou replikacích pro každý vzorek. Požadovaná hodnota pH během testu byla udržována přidávkem  $\text{HNO}_3$  (1 M, 14 M), či NaOH (0,1 M; 1 M, 5 M). Hodnota pH byla pravidelně kontrolována za pomoci pH-metru Schott Handylab 1 s elektrodou Schott BlueLine 28 pH. Do vzorků s přirozeným pH nebylo přidáno žádné činidlo. V průběhu testu byly vzorky třepány. Za účelem zařazení materiálů do odpadových kategorií byl u obou vzorků proveden loužící test v deionizované vodě při L/S=10 po dobu 24 hodin v souladu s normou ČSN EN 12457-2 (2002) dle evropské legislativy.

Po ukončení testu bylo na vzorcích změřeno pH, Eh, konduktivita a teplota. Vzorky byly následně centrifugovány a filtrovány přes membránový filtr 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore®). Následně byly pevné zbytky po loužení vysušeny a připraveny pro analýzu pomocí XRD. Výluhy byly naředěny a připraveny pro analýzu kapalné fáze.

### 5.5.4 Analýza vodných výluhů

Měření Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Si, Sr a Zn ve vodných výluhách bylo provedeno pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji iCAP 6500 Thermo Scientific (operátor: Ondřej Šebek) nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) na přístroji Thermo Scientific XSeries II (operátor: Martin

Mihaljevič). Anionty  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_3^-$  ve výluzích byly stanoveny pomocí vysoko-účinné kapalinové chromatografie (HPLC) za použití stroje ICS-2000 od firmy Dionex (USA). Měření proběhla v laboratořích ÚGMNZ a v laboratořích geologických ústavů.

## **5.6 Kontrola správnosti měření**

Pro ověření správnosti analýz stopových prvků ve výluzích byly použity standardní referenční materiály NIST 1643 D. Správnost analýz celkového chemického složení materiálů byla ověřena pomocí certifikovaných referenčních materiálů SY-4 a SU-1b. Z výsledků měření pak byla vypočtena chyba měření.

## **5.7 Zpracování dat**

Data byla zpracována v programu MS Office Excel 2007. Obrázky a mapy byly vytvořeny, nebo upraveny v programu CorelDRAW X7. K modelování vlastností a složení výluhů bylo použito programu PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo, 1999).



## 6. VÝSLEDKY

### 6.1 Správnost měření

V tab. 6 jsou uvedeny průměrné měřené koncentrace prvků ve vodných výluzích a certifikované hodnoty, tabulky ověřující správnost měření celkových rozkladů jsou uvedeny v příloze 1. Z vypočítané RSD% lze usuzovat, že analýzy byly provedeny správně a výsledky jsou tedy reprezentativní. Podobné výsledky byly získány při paralelním celkovém rozkladu a analýze certifikovaných referenčních materiálů.

Tabulka 6. Tabulka ověření správnosti měření metody stanovení prvků ve výluzích pomocí certifikovaného materiálu NIST 1643 D (trace elements in water) (průměrná hodnota ± odchylka měření). RSD = relativní směrodatná odchylka uvedená v %.

	NIST 1643 D			SY-4			SU 1b			
	μg/kg	Měřeno	Certifikováno	RSD %	Měřeno	Certifikováno	RSD %	Měřeno	Certifikováno	RSD %
Al		108 ± 10,9	128 ± 3,5	15,7	102000	109494 ± 423	6,8	42900 ± 15	43000 ± 2000	0,31
Ba		485 ± 2,25	506,5 ± 8,9	4,2	360	340 ± 5	-5,9	362 ± 1	350	-3,43
Co		24,3 ± 0,35	25 ± 0,54	3	<5	2,8 ± 0,2	*	693 ± 5	672 ± 34	-3,13
Cr		17,9 ± 0,29	18,5 ± 0,2	3,45	82,7	12 ± 1	-589,2	355 ± 4	320	-10,94
Cu		19,4 ± 0,46	20,5 ± 3,8	5,56	7,8	7 ± 1	-11,4	11700 ± 133	11850 ± 370	1,70
Mg		6550 ± 765	7990 ± 35	18	3570	3257 ± 60	-9,6	18093 ± 138	17900 ± 980	-1,08
Mn		36,8 ± 0,52	37,6 ± 0,83	2,47	741	837 ± 7,8	11,5	731 ± 3	703 ± 28	-3,98
Ni		53,8 ± 1,88	58,1 ± 2,7	7,38	8	9 ± 1	11,1	20185 ± 70	19530 ± 440	-3,35
Sr		280 ± 2,7	294,8 ± 3,4	6,17	1121	1191 ± 12	5,9	265 ± 0,2	280	5,36
V		34,7 ± 0,18	35,1 ± 1,4	1,14	6,3	8 ± 1,6	21,3	76 ± 0,3	82,5 ± 4,7	7,88
Zn		68,6 ± 2,12	72,5 ± 0,65	5,35	99	93 ± 2	-6,5	232 ± 8	235 ± 30	1,28

## 6.2 Složení studovaných materiálů

### 6.2.1 Celkové chemické složení

Z analýz vyplývá, že oba studované materiály jsou bohaté Si, Mg a Fe (tab. 7). Křemík a Mg byly více zastoupeny ve struskách (236 g/kg a 172 g/kg), v popílcích pak bylo více Fe (169 g/kg). V případě železa jsou patrné rozdíly v zastoupení jednotlivých oxidačních forem. Strusky jsou bohatší Fe<sup>II</sup> což ukazuje na redukční podmínky panující při krystalizaci. Oproti tomu v popílcích převažuje trojmocná forma (tab. 7). Oba materiály však vykazují rozdílné chování v obsahu stopových prvků. Strusky mají vyšší obsahy Cr (7580 mg/kg), zatímco popílký obsahovaly vyšší koncentrace Ni (25,1 g/kg), Co (488 mg/kg) a Zn (462 mg/kg) (tab. 7). Popílký byly navíc obohaceny S a C.

Tabulka 7. Celkové chemické složení strusky a popílký (průměrná naměřená hodnota ± odchylka měření)

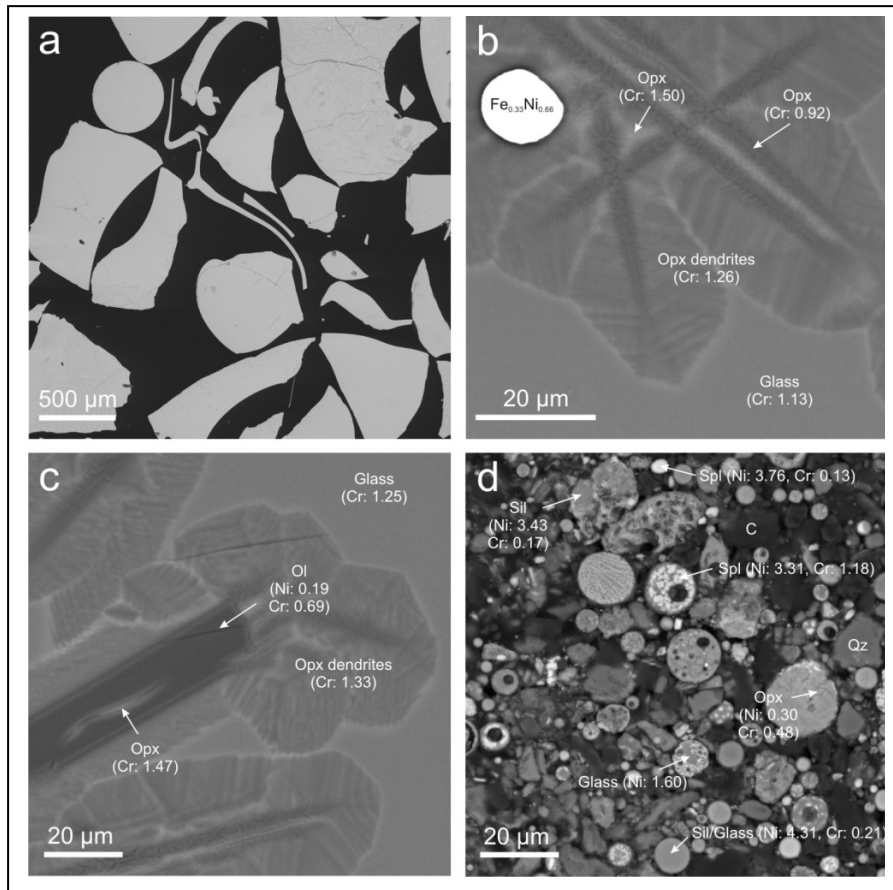
	Struska	Popílek
	mg/kg	mg/kg
Ni	779 ± 21,5	25100 ± 57,5
Cr	7580 ± 150	1870 ± 30
Co	73,3 ± 1,05	489 ± 1
Zn	98,6 ± 0,93	462 ± 2,33
Fe <sup>III</sup>	3080 ± 140	136000 ± 350
Fe <sup>II</sup>	95440 ± 4600	33400 ± 855
Al	19900 ± 371	15100 ± 185
Mn	28700 ± 77,5	1820 ± 39
Si	236000 ± 1403	141000 ± 841
Mg	172000 ± 121	60000 ± 513
Ca	3500 ± 121	2570 ± 357
Na	593 ± 0	370 ± 0
S <sub>tot</sub>	250 ± 10	46000 ± 23,5

## 6.2.2 Mineralogické složení

Obrázek 9a demonstruje variabilitu sklovitých částic granulované strusky, zatímco ve struskách obecně převládaly krystalizované minerální fáze a skelná matrix (obr. 9a-c), u popílků převažovaly především kulovité částice (obr. 9d).

Rentgenová difrakční analýza ukázala, že hlavní minerální fáze strusky jsou olivín a pyroxen. Ortopyroxeny tvoří ve skelné matrixi strusek krystalky dendritických forem a mohou obsahovat až 1,5 hm%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (obr. 9b). Podlouhlé laťovité krystaly olivínu pak mohou koncentrovat kromě Cr (0,69 hm%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) také Ni (0,19 hm% NiO), v amorfni skelné matrixi byly zjištěny pouze obsahy Cr (až 1,33 hm%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (obr. 9c).

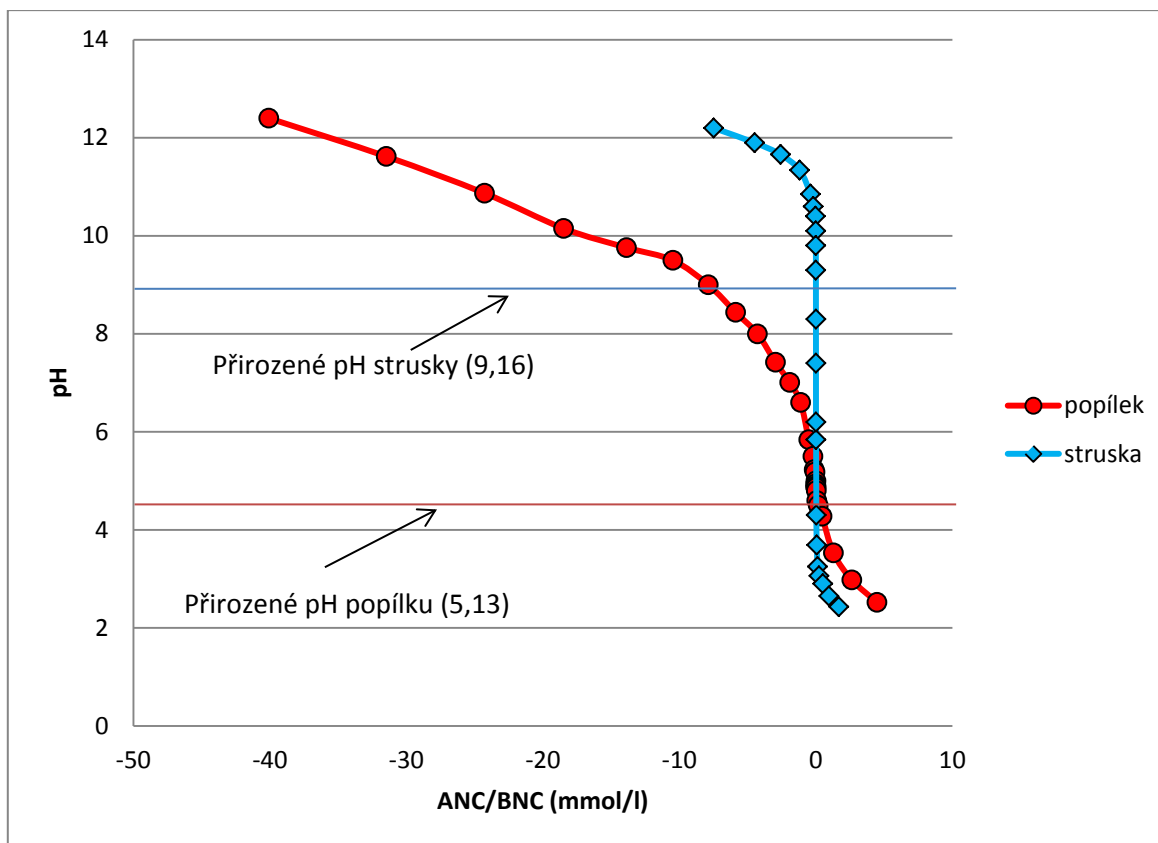
Popílký v porovnání se struskami vykazují pestřejší fázovou skladbu. XRD analýzy ukázaly přítomnost reziduálního lizarditu (serpentinu), pyroxen, olivín, magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hmot  $\text{SiO}_2$ , amorfniho skla a částic bohatých uhlíkem. Tyto minerální fáze se vyskytují buď ve formě kulovitých částic (pyroxeny, spinely a skelné částice) s rozměry do 20  $\mu\text{m}$  či jako nepravidelná zrna  $\text{SiO}_2$  se zbytky hmot vsázky do pece (C-bohaté částice) (obr. 9d). Spinely a skelná hmota odpovídající částečně dehydratovaným serpentínům se jeví jako fáze s nejvyššími obsahy Ni (3,76-4,31 hm% NiO) a Cr (až 1,18 hm%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).



Obrázek 9. Mikrofotografie studovaných materiálů pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu: a) Zrna granulované strusky, b) Fe-Ni částice a výběžky ortopyroxenů do skelné matrice granulované strusky, c) Krystaly olivínu a dendrity pyroxenů ve skelné matrici granulované strusky, d) Kulovité částice spinelu, pyroxenu a skelné/křemičité hmoty v popílku. Koncentrace Ni a Cr jsou uvedené v hm% NiO, respektive Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fotografie V. Ettler aj. Kvapil).

### 6.3 Vyluhovatelnost v závislosti na pH

Kyselá i bazická neutralizační kapacita byla vypočítána pro oba vzorky (obr. 10). Nejnižší hodnoty pH u popílků (2,52) bylo dosaženo po přidání 4,5 μl koncentrované HNO<sub>3</sub> (14 M), v případě strusek bylo nejnižšího pH (2,43) dosaženo přidáním 1,7 μl koncentrované HNO<sub>3</sub>. K dosažení nejvyššího pH u popílků (12,4) bylo potřeba 40 μl 5 M NaOH a u strusky bylo nutno přidat 7,5 μl 5 M NaOH k dosažení pH 12,2.

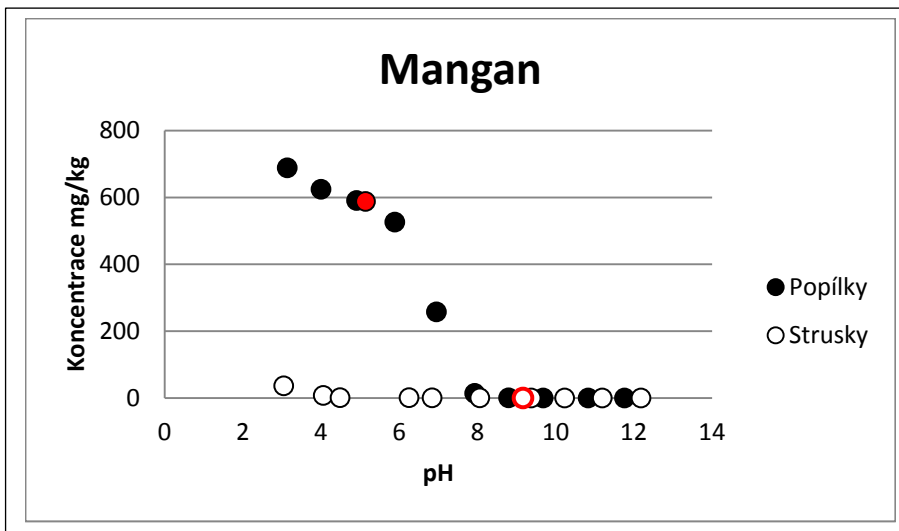
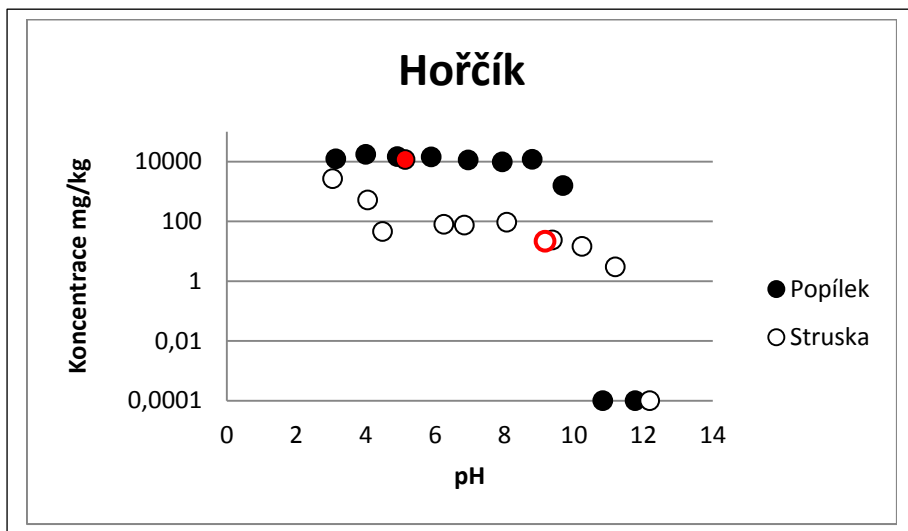
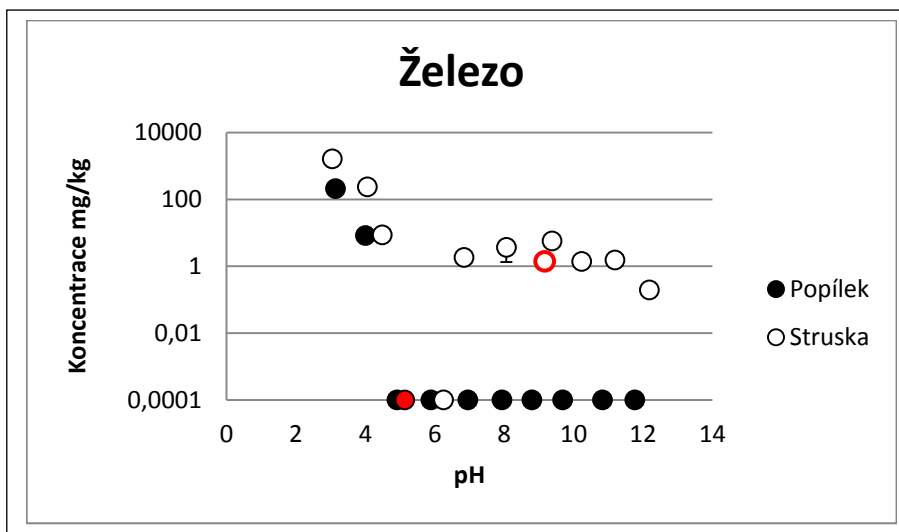
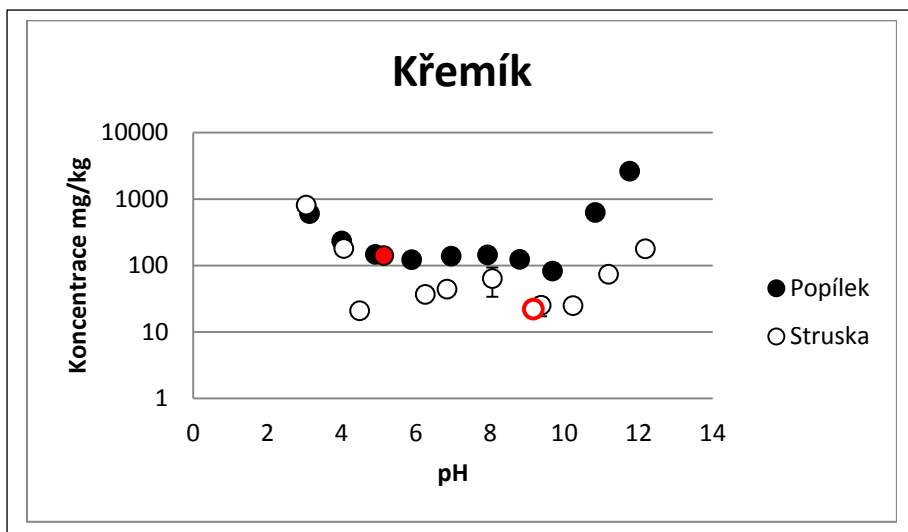


Obrázek 10. Graf kyselých a bazických neutralizačních kapacit.

Přirozené pH popílku odpovídalo hodnotě 5,13, zatímco u strusky bylo přirozené pH v alkalické oblasti a vykazovalo hodnotu 9,16. Loužící křivky pro hlavní prvky (obr. 11) a stopové prvky (obr. 12) ukázaly na různorodost jednotlivých materiálů. Popílky obecně uvolňovaly, s výjimkou Cr a Fe, větší množství prvků. V případě Ni, Co a Zn uvolňují popílky v alkalické oblasti podstatně nižší koncentrace než v kyselé oblasti. Při pH 3,15 dosahují maximální koncentrace těchto prvků ve výluhu hodnot 5,42 g/kg (Ni), 112 mg/kg (Co) a 43,4 mg/kg (Zn). Podobné chování bylo pozorováno i v případě strusek, kdy byly nejvyšší naměřené hodnoty pozorovány při pH 3: 48,0 mg/kg Ni, 4 mg/kg Zn a 1,42 mg/kg Co. Opačný trend, tedy vyšší pozorované koncentrace prvku ve výluhu strusky byly zaznamenány v případě Cr (25,6 mg/kg) a Fe (1643 mg/kg) při pH 3. Výluhy popílku obsahovaly za stejného pH pouze 4,3 mg/kg Cr a 210 mg/kg Fe.

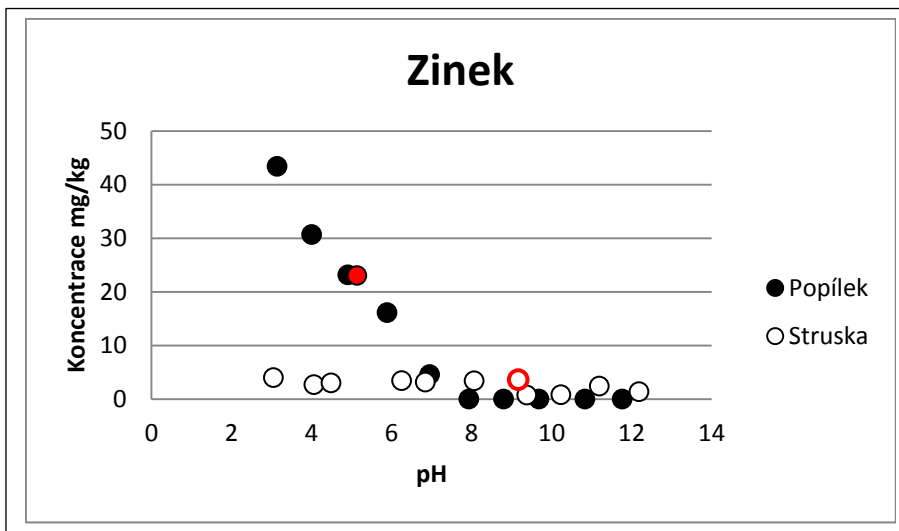
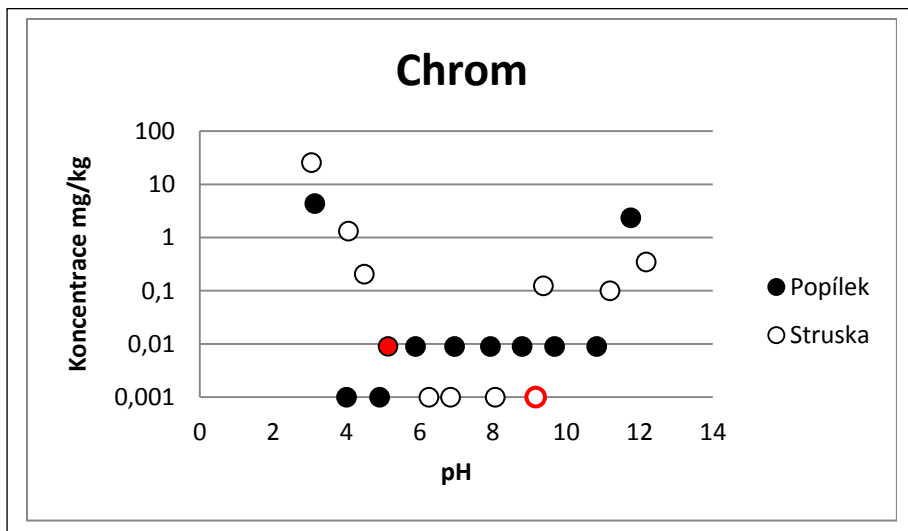
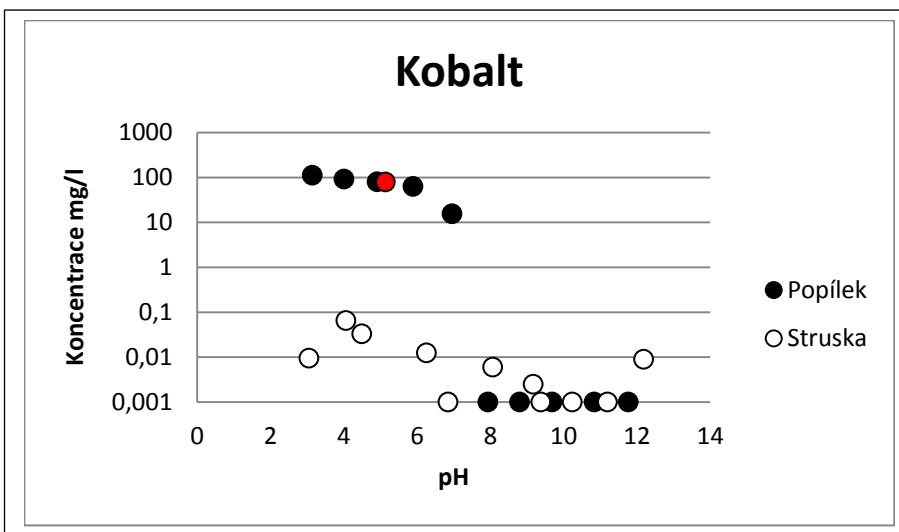
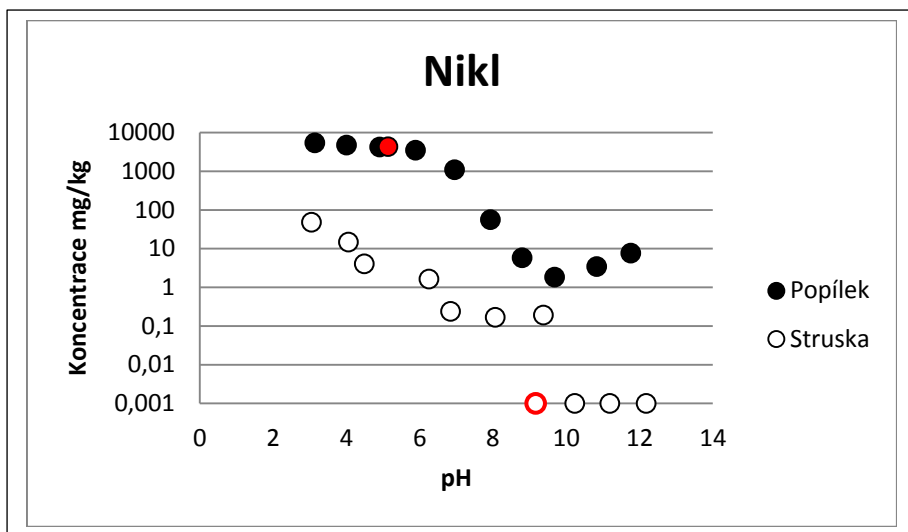
Velice podobný průběh loužících křivek byl pozorován u Ca a Mn. Oba tyto prvky dosahovaly nejvyšších vyloužitelných koncentrací v případě popílku a za pH 3 (897 mg/kg Ca a 689 mg/kg Mn). Výluh strusky obsahoval pouze nízké koncentrace prvků a to i při pH 3. Křemík byl jediný prvek, jehož nejvyšší hodnoty ve výluhu byly naměřeny za alkalických podmínek – 2628 mg/kg ve vzorku popílku. Naopak výluh strusky vykazoval na maximální koncentraci Si při pH 3 (810 mg/kg). Vysoké koncentrace hořčičku byly pozorovány u obou materiálů. V případě popílku jsou do pH 9 koncentrace poměrně vyrovnané s maximem při pH 4 – 17,5 g/kg, pro hodnoty pH 11 a 12 byl pozorován strmý

pokles koncentrací Mg až pod hodnotu detekčního limitu. V případě strusek vykazoval Mg nejvyšší vyloužené hodnoty při pH 3 (2674 mg/kg), poté následoval pokles vyluhovatelnosti směrem do alkalických hodnot.



Obrázek 11. Koncentrace hlavních prvků ve výluzích strusky a popílku. Červeně zvýrazněny hodnoty přirozeného pH.





Obrázek 12. Koncentrace sledovaných stopových prvků ve výlužcích strusky a popílku. Červeně zvýrazněny koncentrace za přirozené hodnoty pH.

## 1. Modelování pomocí PHREEQC-2

K utvoření představy o distribuci rozpuštěných forem zájmových prvků (Ni, Co, Cr) bylo použito softwaru PHREEQC-2, který vypočítal teoretické zastoupení jednotlivých rozpuštěných specií ve výluhu a také saturační indexy minerálních fází pro hodnoty pH 3, 7 a 12, jež by mohly kontrolovat mobilitu těchto prvků. Nikl a Co se vyskytovaly ve formě dvojmocné, zatímco Cr byl pozorován v různých redoxních speciích. V případě popílku byla pozorována většina rozpuštěného Ni v iontové formě  $\text{Ni}^{2+}$  a neutrálním komplexu  $\text{NiSO}_4^0$ , pH 7 vykazovalo podobný trend. Výrazná změna nastává při pH 12, v této oblasti se přes 90% rozpuštěného Ni vyskytuje jako komplex  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ . Strusky vykazovaly podobný vývoj; zatímco při pH 3 a 7 byl  $\text{Ni}^{2+}$  dominantní formou rozpuštěného Ni (přes 90%), při pH 12 se také většina rozpuštěného Ni vyskytovala jako  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ . Kobalt měl při sledovaných hodnotách pH podobný průběh jako rozpuštěný Ni, krom pH 12 kdy se většina Co vyskytovala ve formě komplexu  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Rozpuštěný trojmocný Cr se v kyselé oblasti vyskytoval především v iontových formách jako  $\text{Cr}^{3+}$  či  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ . Směrem do alkalických hodnot ubývá zastoupení  $\text{Cr}^{\text{III}}$  a Cr se od pH 7 vyskytuje především jako  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  s převažujícím výskytem iontové formy  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Saturační indexy predikovaných fází uvedené v tabulkách v příloze 2 a 3 ukazují, že v celém rozsahu pH se nevyskytuje fáze schopná vázat rozpuštěný Ni s výjimkou hodnot pH 11 a 12, kdy jsou vypočítány pozitivní saturační indexy pro bunsenit ( $\text{NiO}$ ) a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Hlavní fází kontrolující mobilitu Co se jeví Co spinel ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) jehož pozitivní saturační indexy jsou spočteny napříč hodnotami pH, navíc v alkalických hodnotách je také predikováno srážení  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Mobilita Cr je kontrolována především oxidy a hydroxidy Cr. Oxidy a hydroxidy Fe by se podle výpočtu měly srážet v celém rozsahu pH, oxidy Mn naopak vykazují pozitivní saturační indexy pouze v alkalické oblasti

Chemismus strusek (779 mg/kg Ni, 7580 mg/kg Cr a 73,3 mg/kg Co) odpovídá obsahům těchto prvků (74-6907 mg/kg Ni, 5-700 mg/kg Co a 330-13400 mg/kg Cr) pozorovaných Kierczakem et al. (2009) ve struskách ze zpracování Ni lateritů v oblasti Szklary v Polsku. Mineralogická analýza však ukázala na rozdíly mezi struskami z oblasti Barro Alto a Szklary. Zatímco ve studované strusce převládají především olivín, pyroxen a skelná matrice, Kierczak et al. (2009) popsali různorodější složení zahrnující pyroxen, melilit, olivín, larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), granát, plagioklas, oxidické a sulfidické fáze. Chudší zastoupení minerálních fází je pravděpodobně dáno rychlým chlazením strusky ve vodních bazénech, to způsobuje velmi rychlou solidifikaci struskové taveniny a vyšší podíl skelné matrice. Naopak strusky studované Kierczakem et al. (2009) prodělaly pomalé chlazení v kokilách, což umožnilo vznik komplikovanějšího fázového složení. Popílek obsahoval vyšší koncentrace Ni a Co (25g/kg a 489 mg/kg) ale v porovnání se struskou byly naměřeny nižší hodnoty Cr (1870 mg/kg). Celkové chemické a mineralogické složení popílků není možné porovnat s žádnou prací, protože v odborné literatuře se nevyskytuje žádná studie zabývající se tímto tématem. Popílek se skládal z kulovitých částic skelné matrice a reziduálních fází po dehydrataci serpentinu, spinelů a ortopyroxenů, jež byly také popsány v práci Lanteigne et al. (2012) a byly identifikovány jako zbytky taveniny emitované do půd z hutí zpracovávajících Ni sulfidy. Dále byly pozorovány nepravidelné částice bohaté uhlíkem a hmotami  $\text{SiO}_2$ , tyto fáze mohou představovat neroztavené zbytky rudy či uhlí používaného jako redukční činidlo (Gregurek et al., 1999).

Výsledky loužících testů ukázaly na vyšší obsahy stopových prvků ve výluzech popílků. To je v souladu se závěry ostatních prací, které jsou zaměřené na odpady metalurgie rud Cu (Vítková et al. 2011a; 2011b). Tento trend je dán jak menší velikostí zrn popílků (a větším reakčním povrchem), tak i obsahem stopových prvků ve fázích méně odolných vůči loužení. Loužení popílku je vysoce závislé na průběhu hodnot pH. Zatímco při pH 3 se uvolnilo přes 21% celkového Ni, téměř 23% celkového Co a 0,2% celkového Cr, při pH 7 a 12 byly tyto obsahy již podstatně nižší. Struska je jevila jako materiál odolnější vůči rozpouštění a koncentrace zájmových prvků (Ni, Co) ve výluhu byly kromě Cr výrazně nižší než v případě popílku. Při pH 3 se vyloužilo pouze 6% Ni a 0,33% Cr, podíl vylouženého Co byl zanedbatelný. Nízká reaktivita strusky byla také doložena Kierczakem et al. (2009), v jejich práci jeví znaky mírného zvětrávání pouze okraje skelné matrice a sulfidických částic. Struska z oblasti Barro Alto však neobsahuje sulfidické částice, a proto se dá předpokládat, že nejméně stabilní fází bude právě skelná matrice.

Loužící test podle normy EN 12457-2 (dle evropské legislativy) provedený za účelem stanovení nebezpečnosti odpadů ukázal, že studovanou strusku lze zařadit do kategorie inertní odpad. Naměřené hodnoty ve výluhu odpovídaly hodnotám 0,08 mg/kg Ni, 0,05 mg/kg Cr a 0,5mg/kg Zn, což

je hluboce pod limitem stanoveným pro inertní odpad (0,4 mg/kg Ni, 0,5 mg/kg Cr a 4 mg/kg Zn; EU, 2003) (tab. 7). Naopak, popílek byl klasifikován jako nebezpečný odpad, protože koncentrace Ni ve výluhu překračovaly více než stonásobně (4250 mg/kg) limit pro nebezpečný odpad (40 mg/kg Ni), v případě však Cr a Zn tento limit překročen nebyl (0,05 mg/kg Cr a 22,3 mg/kg Zn) a pro Co limitní koncentrace není definována. Výpočty PHREEQC-2 sice předpověděly možnou existenci fází kontrolujících mobilitu stopových prvků, nicméně tyto fáze nebyly XRD analýzou identifikovány.

Tabulka 8. Limity pro zařazení odpadů do kategorií dle EU (2003) pro loužící test EN 12457-2 při L/S = 10.

	Limitní hodnota mg/kg			Naměřené hodnoty mg/kg	
	Inertní odpad	Ostatní odpad	Nebezpečný odpad	Struska	Popílek
Ni	0,4	10	40	0,08	4250
Cr	0,5	10	70	0,05	0,06
Zn	4	50	200	0,5	22,3

Nízké koncentrace toxických prvků a vysoká odolnost fází strusky vůči rozpouštění z ní dělá odpad, který by mohl být případně recyklován jako stavební materiál. Piatak et al. (2014) uvádí, že některé granulované Ni a Cu strusky jsou používány jako plnivo do asfaltů, cementů či jako podkladový materiál při stavbě železnic. Je však nutné připomenout, že studovaná struska byla podrobena pouze krátkodobému loužícímu testu. Před jejím použitím ve stavebnictví je nezbytné provést dlouhodobější loužící testy za účelem získání informací o dlouhodobé stabilitě tohoto materiálu. Zařazení popílku do kategorie nebezpečný odpad (EU, 2003) spolu s jeho chováním v průběhu pH-statického testu ukazuje na nebezpečnost tohoto odpadu zejména díky jeho vysoké reaktivitě. Převaha granulometrické frakce < 500  $\mu\text{m}$  (až 52%) usnadňuje chemické reakce, navíc představuje riziko z důvodu snadného transportu do okolí. Způsob ukládání popílku na odkaliště tedy představuje významné ohrožení životního prostředí. V suchých obdobích mohou odkaliště vysychat, (obr. 13a) a popílek je eolickou činností roznášen do okolí, jemné částice popílku mohou kontaminovat i velmi vzdálené plochy neboť unášecí schopnost větru je v tomto případě vysoká. Reaktivitou popílku v půdních systémech ve spádových oblastech se zabývalo několik prací (Lanteigne et al., 2012, 2014; Ettler et al., 2012), vyšší reaktivitu lze očekávat zejména v kyselých půdách. Svrchní horizonty půdního profilu v oblasti Niquelândie vykazují hodnotu pH v rozmezí 4,84 – 5,12 (Garnier et al., 2013) a lze tedy očekávat výrazné ovlivnění půd případným spadem popílku. V zaplavených odkalištích (obr. 13b) může docházet k loužení toxických prvků, pokud budou navíc tato odkaliště dotována atmosférickými srážkami kyselého charakteru. Vyšší vyluhovatelnost za kyselých podmínek byla experimentálně potvrzena v této práci. Voda z odkaliště se může dostávat do

kontaktem s okolními povrchovými vodami a kontaminovat je. Zelano et al. (2013) naměřili vysoké koncentrace rozpuštěného Ni nejen ve vodách odkaliště, ale i v blízkých povrchových vodách.



Obrázek 13. Odkaliště popílku. a) Suchá část odkaliště porostlá vegetací, b) zaplavená část odkaliště v Codemin (Niquelândia, Brazílie) (fotografie: V. Ettler).

Toxicita Ni byla prokázána v několika studiích. Při kontaktu s lidskou pokožkou mohou zvýšené dávky Ni vyvolávat alergické reakce (Cavani et al., 2005), navíc Cempel a Nickel (2005) poukázali na možné karcinogenní chování Ni. Popílek uložený na odkaliště tak představuje významné riziko také pro lidský organismus především v suchých obdobích, kdy v důsledku zvýšené prašnosti mohou být mikročástice popílku vdechnuty a usadit se v plicních sklípcích.

Strusky a popílky vznikající při metalurgických procesech zpracování lateritických Ni-rud z oblasti Niquelândia a Barro Alto v Brazílii jsou nabohaceny potenciálně toxickými prvky jako je Ni, Co, Cr či Zn. Vyšší obsahy Ni, Co a Zn byly pozorovány u popílku (až 25 g/kg, 489 mg/kg a 462 mg/kg), zatímco vyšší koncentrace Cr byly zjištěny u strusek (až 7,58 g/kg).

Z mineralogického hlediska obsahovala struska především olivín a pyroxen; vysoký obsah skelné matrice ukazuje na velmi rychlé zchlazení struskové taveniny způsobené granulací ve vodních bazénech. Oproti tomu popílky vykazovaly výrazně pestřejší mineralogickou skladbu, byly pozorovány olivín, pyroxen, skelná částice odpovídající částečně dehydratovanému serpentinu, spinel, SiO<sub>2</sub> či zbytky vsázky a redukčního činidla bohatého na C.

Loužicí testy ukázaly, že uvolňování prvků je vysoce závislé na průběhu hodnot pH. Nejvyšší hodnoty pro sledované stopové prvky (Ni, Co, Cr) byly zjištěny za kyselých podmínek. Struska s v případě uvolňování těchto prvků chovala jako materiál odolný vůči zvětrávání, množství uvolněných rizikových prvků bylo pod limitní hodnotou pro ostatní odpad, navíc podle predikce PHREEQC-2 jsou takto uvolněné specie kontrolovány srážením oxidů a hydroxidů Fe (Al). Velmi odlišné chování vykazoval popílek, jehož maximální vyloužené koncentrace dosahovaly hodnot až 4250 mg/kg (více než stonásobné překročení limitu pro nebezpečný odpad). Z provedených experimentů bylo zjištěno, že struska může být díky své odolnosti a nízkým obsahům toxických prvků recyklována jako stavební materiál. Naopak popílek se jevil jako nebezpečný odpad a je nutné ho ukládat způsobem, který znemožňuje kontaminaci životního prostředí.

- Berger, V.I., Singer, D.A., Bliss, J.D., and Moring, B.C., 2011. Ni-Co laterite deposits of the world; database and grade and tonnage models: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1058.
- Butt Ch. R. M., Cluzel D., 2013. Serpentinites: Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. *Elements* 9, 123-128.
- Brooks R.R., 1987. *Serpentine and its Vegetation*. Dioscorides Press, Portland, OR. 454 pp.
- Brooks R.R., Reeves R.D., Baker A.J.M., 1992. The serpentine vegetation of Goiás state, Brazil. The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. Intercept, Andover, U.K., pp. 67–81
- Cavani A. Breaking tolerance to nickel 2005. *Toxicology* 209 (2), 119.
- Cempel M., Nikel G., 2005. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish J. Environ. Stud.* 15, 375-382.
- CEN/TS 14997, 2006. Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels.
- Correia C. T., Sinigoi S., Gigardi V. A. V., Mazzucchelli M., Tassinari C. C. G., Giovanardi T., 2012. The growth of large mafic intrusions: Comparing Niquelândia and Ivrea igneous complexes. *Lithos* 155, 167-182.
- Csavina J., Field J., Taylor M. P., Gao S., Landázuri A, 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.* 433, 58-73.
- Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinsont T. G., Dawenport W. G., 2011. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. Elsevier, UK, 610 str.
- Cavani A., 2005. Breaking tolerance to nickel. *Toxicology* 119-121
- Danni J. C. M., Fuck R. A., Leonardos Jr. O. H., 1982. Archean and lower Proterozoic Units in Central Brazil. *Geol. Rundsch.* 71, 291–317.
- Dardenne M. A., 2000. The Brasília Belt. In: Cordani U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), *The Tectonic Evolution of South America*, Rio de Janeiro. Proceedings of the 31st International Geological Congress, pp. 231–263.
- Doyle, C., 2004. The steps required to meet production targets at PT Inco, Indonesia: A new innovative business strategy. In Imrie W. P., Lane D. M. & Barnett S. C. C. (Eds.), *International Laterite Nickel Symposium 2004*, 667–684.

- Elias, M., 2002. Nickel laterite deposits—geological overview, resources and exploitation. In: Cooke, D.R., Pongratz, J. (Eds.), *Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis, and Exploration*. Centre for Ore Deposit Research Special Publication, vol. 4. University of Tasmania, Hobart, pp. 205–220.
- Eggleton R. A., 2001. *The Regolith Glossary*. Cooperative Research Centre for Landscape Evolution and Mineral Exploration, Perth, 144.
- EN 12457-2, 2002. *Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges, part 2*, CEN, Brussels
- Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.* 24, 1-15.
- EU, 2003. Council decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of an Annex II to Directive 1999/31/EC. *Off. J. Eur. Commun.* L11, 27-49
- Ferreira Filho, C.F., 1994. *The Niquelândia Mafic–Ultramafic Layered Intrusion, North Goiás, Brazil: Petrology, Age and Potential for PGE Ore Deposits*. Unpublished Ph.D. Thesis, University of Toronto, Toronto, Canada, 270 pp.
- Ferreira Filho, C. S., Pimentel, M. M., Maria de Araujo, S., Laux, J. H., 2010. Layered intrusions and volcanic sequences in Central Brazil: geological and geochronological constraints for Mesoproterozoic (1.25 Ga) and Neoproterozoic (0.79 Ga) igneous associations. *Precam. Res.* 183, 617–634.
- Girardi V.A.V.; Rivalenti G.; Siena F; Sinigoi S., 1981. Precambrian Barro Alto complex of Goiás, Brazil: Bulk geochemistry and phase equilibria. *Neues Jahrb. Mineral. – Abh.. Abhandlungen.*, 142, 270-291.
- Girardi V. A. V., Rivalenti G., Sinigoi S., 1986. The petrogenesis of Niquelandia layered basic–ultrabasic complex, central Goias, Brasil. *J. Petrol.* 27, 715–744.
- Glazkowsky A. A., Gorbunov G. I., Syoev F. A. Smirnov V. I., 1977. *Ore deposits of the U.R.S.S.*, vol. 2, pp 1-79.
- Gleeson S. A., Herrington R. J., Durango J., Velásquez C. A., Koll G., 2004. The mineralogy and geochemistry of the Cerro Matoso S. A. Ni laterite deposit, Montelíbano, Colombia. *Econ. Geol.* 99, 1197-1213
- Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N.R., Moeck, P., Downs, R.T., Le Bail, A., 2012. Crystallography Open Database (COD): an open access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Res.* 40.



- Gregurek, D., Melcher, F., Pavlov, V.A., Reimann, C., Stumpfl, E.F., 1999. Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Mineral. Petrol.* 65, 87-111.
- Harris, B., Magee, J., 2003. Atmospheric chloride leaching: The way forward for nickel laterites. In: Young C. A., Alfantazi A. M., Anderson C. G., Driesinger D. B., Harris B. & James A. (Eds.), *Hydrometallurgy 2003 – Fifth international conference in honor of professor Ian Ritchie* (pp. 502–515).
- Hoatson D. M., Jaireth S., Jaques A. L., 2006. Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources and potential. *Ore Geol. Rev.* 29, 177-241.
- Kierczak J., Neel C., Puziewicz J., Bril, H., 2009. The mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni ores, Szklary, Southwestern Poland. *Can. Mineral.* 47, 557-572.
- King, L.C., 1956. A geomorfologia do Brasil Oriental. *Revista Brasileira de Geografia*, 18, 147-265
- Kuck P. H., 2015. Mineral commodity summaries. U.S. Geological Survey, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
- 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. Of Geochem. Explor.* 104, 69-86.
- Lanteigne S., Schindler M., McDonald A. M., Skeries K., Abdu Y., Mantha N. M., Murayama M., Hawthorne F. C., Hochella Jr. M. F., 2012. Mineralogy and weathering of smelter-derived spherical particles in soils: Implications for the mobility of Ni and Cu in the surficial environment. *Water Air Soil Pollut.* 223, 3619-3641.
- Lanteigne S., Schindler M., McDonald A., 2014. Distribution of metals and metalloids in smelter-derived particulate matter in soils and mineralogical insights into their retention and release in a low-T environment. *Can. Min.* 52, 453-471.
- Meadows M., Watmough S. A., 2012. An assessment of long term risk of metals in Sudbury: A critical loads approach. *Water Air Soil Pollut.* 223, 4343-4354.
- Moraes R., Fuck R. A., 2000. Ultrahigh temperature metamorphism in central Brazil: the Barro Alto Complex. *J. Metamorph. Geol.* 18, 345–358.
- Moraes R., Fuck R. A., Pimentel M. M., Gioia S. M. C. L., Figueiredo, A. M. G., 2003. Geochemistry and Sm–Nd isotope characteristics of bimodal volcanic rocks of Juscelândia, Goiás, Brazil: Mesoproterozoic transition from continental rift to ocean basin. *Precam. Res.* 125, 317–336.

- Mudd G., M., Jowitt S. M. 2014. A detailed assessment of global nickel resource trends and endowments. *Econ. Geol.* 109, 1813-1841.
- Naldrett, A.J., 1997. Key factors in the genesis of Noril'sk, Sudbury, Jinchuan, Voisey's Bay and other world-class Ni–Cu–PGE deposits: implications for exploration. *Austr. J. of Earth Sci.* 44, 283–315.
- Nickelinstitute - ([http://www.nickelinstitute.org/~link.aspx?\\_id=2E78D186B57F4E102E102E78D186B57F4E10B6085F27D38E6E2B&\\_z=z](http://www.nickelinstitute.org/~link.aspx?_id=2E78D186B57F4E102E102E78D186B57F4E10B6085F27D38E6E2B&_z=z)), navštíveno 15.7.2015.
- Oze C., Fendorf S., Bird D. K., Coleman R. G. 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentinite soil from Franciscan komplex of California. *Am. Jou. of Sci.* 304, 67-101.
- 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. *Water-Resources Investigations Report 99-4259*.
- Piatak, N.M., Parson M. B., Seal R. R., 2014. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Appl. Geochem.* 57, 236-266.
- Sauni R., Linna A., Oksa P., Nordman H., Tuppurainen M., Uitti J., 2010. Cobalt asthma-a case series from a cobalt plant. *Occup. Med.* 60, 301-306
- Sobanska S., Ledéser B., Deneele D., Laboudigue A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, Sér. IIA. Earth and Plan. Sci.* 331, 271-278.
- Schulz K., J., Chandler V., W., Nicholson S., W., Piatak N., Seal R., R., Woodruff L., G., Zientek M., 2010. Magmatic sulfide-rich nickel-copper deposits related to picrite and (or) tholeiitic basalt dike-sill complexes: a preliminary deposit model. *USGS Open File Report 1179*, 25 p.
- Taylor A., Marks V., 1978. Cobalt: a review. *J. Human Nutr.* 32, 165-177.
- Tuffrey, N. E., Chalkley, M. E., Collins, M. J., & Iglesias, C., 2009. The effect of magnesium on HPAL – comparison of Sherritt laboratory studies and Moa plant operating data. In Budac J. J., Fraser R. & Mihaylov I. (Eds.), *Hydrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009* (pp. 421–432). Canada, Montreal: The Metallurgical Society of CIM.
- USGS, 2015. Mineral commodity summaries 2015 – Nickel. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>).
- USGS, 2008. Mineral commodity summaries 2008 – Nickel. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2008-nicke.pdf>)

- USGS, 2000. Mineral commodity summaries 2000 – Nickel. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/500300.pdf>)
- Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., Grygar T., Rohovec J., 2009. The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *J. Hazard. Mater.* 167, 427–433.
- Vítková, M., Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., 2011a. Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag. *J. Hazard. Mater.* 197, 417-423.
- Vítková, M., Ettler, V., Hyks, J., Astrup, T., Kříbek, B., 2011b. Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Appl. Geochem.* 26, 263–266.
- Vítková M., Ettler V., Hyks J., Astrup T. 2013. Stability and leaching of cobalt smelter fly ash. *Appl. Geochem.* 29, 117-125.
- Warner A. E. M., Díaz C. M., Dalvi A. D., Mackey P. J., Tarasov A. V., 2006. World nonferrous smelter survey part III: Nickel: Laterite. *JOM*, 58, 11-20.
- Zelano I., Sivry Y., Quantin C., Gélabert A., Tharaud M., Jouvin D., Montarges-Pelletier E., Garnier J., Pichon R., Nowak S., Miska S., Abollino O., Benedetti M. F., 2013. Colloids and suspended particulate matter influence on Ni availability in surface waters of impacted ultramafic systems in Brazil. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 435, 36-47.