

**Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Tereza Křížová

Biodostupnost kontaminantů z flotačních odpadů: příklady z těžebních oblastí Namibie
Bioaccessibility of contaminants from mine tailings: examples from mining areas in Namibia

Bakalářská práce

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

Praha, 2024

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, 19. 7. 2024

Podpis

Poděkování

Chtěla bych poděkovat prof. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za vedení této práce, trpělivost, poskytnutý čas a rady. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Věře Vonáskové a prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za analýzu ICP-MS a ICP-OES, Marii Fayadové za chemické rozklady a Mgr. Martinu Rackovi, Ph.D. za asistenci při mikrosondovém měření. Tato studie byla financována z projektů GAČR 23-05051S a OP JAK, Přírodní a antropogenní georizika (CZ.02.01.01/00/22_008/0004605).

Abstrakt

Odpady ze zpracování rud představují významné environmentální riziko, neboť jsou vystaveny vlivům okolního prostředí a mohou uvolňovat obsažené kontaminanty. Pokud jsou tyto materiály deponovány v suchém teplém klimatu, může dojít k větrné erozi a jejich transportu ve formě jemného prachu do okolí. Takový prach často obsahuje vysoké koncentrace nebezpečných látek a může tak představovat potenciální rizika pro živé organismy. Příkladem podobných míst jsou těžební lokality v Namibii (Kombat, Oamites, Namib Lead & Zinc a Rosh Pinah), kterými se zabývá tato bakalářská práce. I přesto, že aktivita byla na většině těchto lokalit již ukončena, místní obyvatelstvo je i v současnosti ohroženo zvýšenou prašností v okolí odkališť. Tato práce se zaměřuje na odpadní materiály ze zpracování rud (flotační odpady) ze zmíněných oblastí a jejím cílem je zjistit chemické a mineralogické složení vzorků flotačních odpadů, určit biodostupnost hlavních kontaminantů (Cu, Pb, Zn) a stanovit expoziční scénáře. Provedená měření s použitím pXRF, ICP-OES a ICP-MS odhalila zvýšené koncentrace hlavních polutantů ve vzorcích – až 14900 mg/kg Cu, 8880 mg/kg Pb a 24400 mg/kg Zn. Mineralogická analýza pomocí SEM-EPMA ukázala, že rizikové prvky jsou součástí sulfidických minerálních fází (chalkopyrit, pyrit, pyrhotin, sfalerit), ale také sulfátů, karbonátů a sekundárních Fe-oxyhydroxidů. Test gastrické biodostupnosti prokázal vysokou biodostupnou frakci pro hlavní kontaminanty (až 97 % pro Cu, 94 % pro Pb a 98 % pro Zn). Nejrizikovějším prvkem v oblastech je Pb, které přesahuje hodnotu tolerovatelného denního příjmu (TDI) pro dítě (10 kg) ve většině vzorků i při nejkonzervativnějším expozičním scénáři (požití 100 mg prachu za den). V největším ohrožení jsou zejména osoby žijící na lokalitách, kde se sídelní útvary a zemědělsky užívané plochy nacházejí v bezprostředním okolí odkališť (zejména lokality Kombat a Rosh Pinah). Ke snížení množství prachu v ovzduší by mohlo pomoci zajistit povrch odkališť proti větrné erozi – například fytostabilizací či zavodněním.

Abstract

The waste materials from the processing of metallic ores pose a significant environmental hazard, since their environmental exposure can lead to the release of the contaminants contained. Deposition of these wastes in dry warm climate can result in wind erosion and subsequent transport into the environment in a form of fine dust. Such dust contains high concentrations of dangerous substances and might therefore pose a potential risk for living organisms. Example of similar situation can be observed on mining sites in Namibia (Kombat, Oamites, Namib Lead & Zinc and Rosh Pinah) which are subject of this bachelor's thesis. Even though any activity in the majority these places has already ceased, excessive dustiness in areas surrounding tailings dumps still poses danger for local population. This thesis focuses on mine tailings from these areas, and its aim is to identify chemical and mineralogical composition of tailings samples, to define bioaccessibility of main contaminants (Cu, Pb, Zn) and to determine various exposure scenarios. Measurements conducted using pXRF, ICP-OES and ICP-MS revealed increased concentrations of main pollutants in samples – up to 14900 mg/kg Cu; 8880 mg/kg Pb and 24400 mg/kg Zn. Mineralogical analysis from SEM-EPMA showed that hazardous elements are part of sulfidic mineral phases (chalcopyrite, pyrite, pyrrhotite, sphalerite) as well as sulfates, carbonates and secondary ferric oxyhydroxides. Furthermore, test of gastric bioaccessibility confirmed main contaminants exhibit high bioaccessibility (up to 97 % of the total Cu; 94 % Pb and 98 % Zn). The element posing greatest risk in the studied areas is Pb, which exceeds tolerable daily intake (TDI) for children (weighing 10 kg) in most samples even during the most conservative exposure scenarios (dust ingestion rate of 100 mg per day). The most endangered people are those living in settlements and farms near tailing dumps (especially at Kombat and Rosh Pinah sites). Phytostabilization or wetting of the surface of tailings dumps could be used to decrease the amount of dust escaping in the air through wind erosion.

Obsah

1. Úvod.....	1
1.1 Flotační odpady	2
1.2 Rizikové prvky ve flotačních odpadech	3
1.3 Vliv flotačních odpadů na složky životního prostředí v těžebních oblastech Namibie.....	6
2. Materiál a metodika.....	10
2.1 Charakteristika studovaných lokalit	10
2.2 Odběr a zpracování vzorků.....	14
2.3 Chemická analýza.....	16
2.4 Mineralogická analýza	16
2.5 Test gastrické biodostupnosti	17
2.6 Kontrola kvality měření.....	17
3. Výsledky.....	19
3.1 Chemismus flotačních odpadů	19
3.2 Mineralogické složení vzorků	22
3.3 Biodostupnost rizikových prvků.....	26
3.4 Expoziční scénáře.....	29
4. Diskuze.....	31
5. Závěr.....	33
Použitá literatura.....	34

Seznam obrázků

Obr. 1. Snímky flotačních odpadů získaných prostřednictvím elektronové mikrosondy (EPMA) ve zpětně odražených elektronech (BSE).....	5
Obr. 2. Koncentrace rizikových prvků v půdě v okolí Rosh Pinah.....	9
Obr. 3. Průměrné koncentrace prachových částic ve vzduchu v okolí odkaliště a města Rosh Pinah... ..	9
Obr. 4. Letecké snímky lokalit a jejich pozice v Namibii.....	11
Obr. 5. Fotografie odběrových míst (odkališť) na lokalitách.....	15
Obr. 6. Snímky skenovací elektronové mikroskopie (SEM) v odražených elektronech (BSE) vzorků flotačního odpadu frakce <48 μm z lokality Kombat a Oamites.....	23
Obr. 7. Snímky SEM-BSE vzorků flotačního odpadu frakce <48 μm z lokality Namib Lead & Zinc.....	24
Obr. 8. Snímky SEM-BSE vzorků flotačního odpadu frakce <48 μm z lokality Rosh Pinah.....	25
Obr. 9. Porovnání celkové a biodostupné koncentrace vybraných rizikových prvků ve vzorcích flotačních odpadů.....	27
Obr. 10. Biodostupné frakce (BAF) ve frakcích prachu <48 μm a <10 μm.....	28

Seznam tabulek

Tab. 1. Vliv mineralogického složení a velikosti zrn na biodostupnost.....	4
Tab. 2. Koncentrace rizikových prvků ve vzorcích flotačních odpadů z těžebních lokalit v Namibii a limitní koncentrace rizikových prvků v různých druzích půd.....	8
Tab. 3. Odebrané vzorky z těžebních oblastí v Namibii.....	15
Tab. 4. Procentuální zastoupení frakcí <48 μm a <10 μm z původního vzorku.....	16
Tab. 5. Porovnání měřených a certifikovaných hodnot u referenčních materiálů.....	18
Tab. 6. Porovnání extrahovaných měřených a certifikovaných hodnot u referenčních materiálů v testu gastrické biodostupnosti.....	18
Tab. 7. Celkové koncentrace vybraných rizikových prvků ve flotačních odpadech pro původní vzorek a frakce <48 μm a <10 μm ve vzorcích z těžebních lokalit Kombat a Oamites v Namibii.....	20
Tab. 8. Celkové koncentrace vybraných rizikových prvků ve flotačních odpadech pro původní frakci a frakce <48 μm a <10 μm ze vzorků z těžebních lokalit Namib Lead & Zinc a Rosh Pinah v Namibii.....	21
Tab. 9. Biodostupné koncentrace rizikových prvků a biodostupná frakce – BAF ze studovaných flotačních odpadů.....	26
Tab. 10. Množství kontaminantů přijaté za den pro scénáře požití 100 mg, 300 mg a 1000 mg prachu za den a porovnání s tolerovatelným denním příjmem (TDI).....	30

1. Úvod

Se zrychlujícím rozvojem lidské společnosti roste také nutnost těžít stále větší množství nerostných surovin. Spotřeba kovů se zvyšuje každý rok (US Geological Survey, 2022), což vedlo mimo jiné také ke zdokonalování technologií pro získávání kovů z rud. S nárůstem těžby surovin však souvisí i větší množství odpadních produktů. Podle Lottermosera (2010) je každoročně vyprodukováno kolem 20 až 25 miliard tun odpadů spojených se zpracováním rud.

V mnohých případech ve světě jsou místa, kde dochází k těžbě nerostných surovin silně znečištěna vedlejšími produkty zpracování rud (Ettler et al., 2020), které jsou volně přístupné okolnímu prostředí, kde mohou narušovat zdraví lidí, rostlin a živočichů (Plumlee et al., 2006).

Tato práce se zabývá studiem flotačních odpadů z celkem čtyřech těžebních lokalit v Namibii – Kombat, Oamites, Namib Lead & Zinc a Rosh Pinah. Těžba v těchto lokalitách započala v minulém století, dnes se provádí aktivní těžba a zpracování rud již pouze na lokalitě Rosh Pinah. Předmětem místní těžby byly především sulfidické rudy obsahující Cu, Pb, Zn, v menší míře pak Ag a Au. Ačkoli byla těžba na většině lokalit ukončena, znečištění v těchto oblastech přetrvává dodnes; v okolí dolů, úpraven rud a přilehlých měst se nachází rozsáhlá odkaliště, kam byly umístěny vedlejší produkty zpracování rud – tzv. flotační odpady. Tyto odpady obsahují velké množství rizikových prvků, kupříkladu As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V a Zn, které se mohou dostávat dále do dalších sfér životního prostředí (Nejeschlebová et al., 2015; Ettler et al., 2019; Uugwanga a Kgabi, 2020).

Tyto kontaminanty mohou být rizikové pro tamní populaci, neboť jsou snadno dostupné – šíří se ve formě prachu unášeného větrem (Csavina et al., 2012). Tento prach může ulpívat na listech zemědělských plodin, může být vdechnut, může se usadit v půdě, která je zemědělsky využívána (Franco-Hernández et al., 2010; Plumlee a Morman, 2011; Kříbek et al., 2016). Potenciálně rizikové prvky z takových prachových částic se mohou také koncentrovat v živočišných produktech, například vejcích, které mohou být dále konzumovány (Grace a MacFarlane, 2016) a mají tak další negativní vliv na lidské zdraví (Plumlee a Morman, 2011; Morman a Plumlee, 2013).

Cílem této práce je posoudit potenciální zdravotní rizika spojená s přítomností flotačních odpadů ve vybraných oblastech v Namibii, zejména v těch, které nebyly dosud detailněji studovány. Práce je zaměřena na biodostupnost rizikových prvků za použití testů gastrické biopřístupnosti (biodosažitelnosti) ve vazbě na chemismus a mineralogické složení odebraných vzorků a na odhady expozičních scénářů.

1.1 Flotační odpady

Flotační odpady jsou vedlejším produktem flotace – procesu oddělování rudních – neželezných složek od hlušiny na základě jejich rozdílných vlastností ve vodném prostředí (Jandová et al., 2018). Flotace je definována jako fyzikálně-chemický způsob získávání rud kovů ze sulfidů, případně dalších nerostných surovin (Jandová et al., 2018). Flotační odpady se skládají z tekuté složky – tvořené vodou – a pevné složky tvořené jemnozrnným materiálem (zbytků původní rudy, hlušiny, chemikálií z procesu flotace – např. xantháty, olejové kyseliny, soli karboxylových kyselin, destilační produkty dehtů a mastných kyselin) (Jandová et al. 2018); tyto částice se z hlediska granulometrie pohybují v rozsahu velikostí od 2 μm do 2 mm (Lottermoser, 2010; Lindsay et al., 2015).

Výhodou flotace je, že výsledným produktem procesu je koncentrát rudy o větší kovnatosti, než měla původní minerální asociace; kupříkladu z rudy mědi o koncentraci do 5 % lze získat koncentrát o kovnatosti kolem 30 % (Schlesinger et al., 2011). Metoda flotace byla vyvinuta již v devatenáctém století a od té doby se neustále zdokonaluje (Fuerstenau et al., 2007).

Proces samotný začíná u zpracování rudy – ta je nejprve nadrcena na frakci <50 μm (Schlesinger et al., 2011), aby došlo k oddělení drobných částic rudy od hlušiny. Tato drť je promíchána s flotačními činidly a umístěna do flotační cely naplněné vodou. Na dně této cely se nachází tzv. flotátory, které vytváří bublinky vzduchu. U těchto bublinek dochází k interakci nesmáčivých částic (rudní částice) a smáčivých částic (jalovina, oxidy neželezných kovů). Nesmáčivé rudní částice jsou přitahovány na povrch bublin, které stoupají ke hladině suspenze do pěny; smáčivé částice (jalovina) se usazují na dně nádrže (Jandová et al., 2018). Rudní koncentrát je i s pěnou sesbírán, vysušen a dále zpracován, jalovina (flotační odpad) je přepravena do odkaliště (Lottermoser, 2010; Schlesinger et al., 2011; Jandová et al., 2018).

Odpadní materiál na odkališti je poté ovlivněn řadou procesů, které často závisejí na lokálním klimatu; kvůli malé velikosti částic je specifický povrch flotačních odpadů velký, to umožňuje velkou reaktivitu s okolním prostředím (Lottermoser, 2010). V humidních oblastech může docházet ke vzniku sekundárních minerálních fází na okrajích zrn, kde vytváří povlaky či reakční lemy (Ettler et al., 2016). Zvětváváním mohou vznikat například sekundární sulfidy Cu – chalkocit (Cu_2S), covellin (CuS), digenit (Cu_9S_5); sulfáty Pb, Ba a Ca – anglesit (PbSO_4), baryt (BaSO_4), plumbojarosit [$\text{Pb}_{0,5}\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] a sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); dále karbonáty Zn, Pb a Cu – smithsonit (ZnCO_3), cerusit (PbCO_3), malachit [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], azurit [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$]; a v neposlední řadě oxidy a oxyhydroxidy – kuprit (Cu_2O), tenorit (CuO), delafossit (CuFeO_2), hematit (Fe_2O_3), goethit (FeOOH), maghemit (Fe_2O_3) (Alpers a Nordstrom, 1994). V případě aridnějších podmínek (jako jsou zkoumané těžební oblasti v Namibii) se může voda obsažená ve flotačních odpadech rychle vypařit a pokud není odkaliště zakryto nebo jinak zabezpečeno proti úniku prachu, může se tento jemný materiál dostávat do ovzduší pomocí větru (Csavina et al., 2012; Kossoff et al., 2014; Ettler et al., 2016).

Větrém může být materiál přenášen do velkých vzdáleností a může tak představovat riziko pro živé organismy; do lidského těla se může dostávat různými cestami – vdechnutím, pozřením prachu nebo prostřednictvím kontaminovaných potravin a vody či přes kůži (Plumlee et al., 2006; Khelifi et al., 2021).

1.2 Rizikové prvky ve flotačních odpadech

Flotační odpady mohou obsahovat velká množství rizikových prvků, které ale v řadě případů jsou také zbytkovými surovinami představujícími ztráty při extrakčním procesu, kupříkladu: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V a Zn. Dalším možným zdrojem rizikových prvků ve flotačních odpadech je samotná flotace, při které jsou přidány další chemikálie, a tudíž i život ohrožující látky; na množství a druhu rizikových prvků má tedy vliv jak typ rudní mineralizace, tak i způsob zpracování rudy (Lottermoser, 2010).


Polutanty ve flotačních odpadech mohou mít negativní vlivy na lidské zdraví (Morman a Plumlee, 2013). Tyto potenciálně rizikové prvky jsou však často vázány v různých minerálních fázích, které se mohou lišit stabilitou v podmínkách okolního prostředí (hlavní parametry jsou např. pH a teplota) – z minerálních fází, které jsou méně stabilní tak může být vyluhováno větší množství rizikového prvku oproti relativně stabilnějším minerálním fázím (Plumlee a Ziegler, 2007). Při požití prachu nabohaceného kontaminanty tak nemusí dojít k úplnému rozpuštění všech minerálních fází, uvolnění potenciálně nebezpečných prvků a následnému vstřebání. V literatuře jsou proto zavedeny pojmy „bioavailability“ – „biodostupnost“ a „bioaccessibility“ – biopřístupnost (biodosažitelnost). Biodostupnost vyjadřuje část z celkového množství pozřené kontaminantu, která se dostane do krve přes gastrointestinální trakt. Biopřístupnost udává množství kontaminantu, které je rozpustné v gastrointestinálním traktu a je tak přístupné pro absorpci (Ruby et al., 1999). V rámci této práce bude pro pojmy „bioaccessibility“ a „bioavailability“ zjednodušeně používán termín „biodostupnost“.

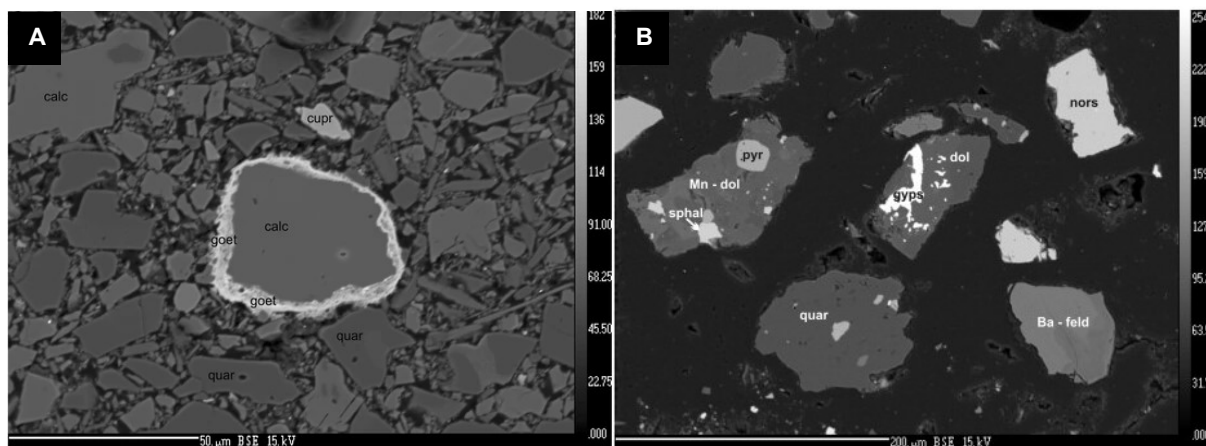
Mikroskopická velikost částic prachu z flotačních odpadů znamená také velký reaktivní povrch; flotační odpady jsou tak náchylnější ke zvětrávání (Lottermoser, 2010). Se snižující se velikostí prachových částic také narůstá biodostupnost rizikových prvků (Plumlee a Morman, 2011; Ettler et al., 2022, 2023). Dalším faktorem ovlivňujícím biodostupnost prvků je druh minerální asociace, ve které jsou vázány rizikové prvky (Plumlee, 1999; Plumlee a Ziegler, 2007). Méně stabilní minerální fáze se mohou v prostředí s nízkým pH (například kyselé prostředí lidského žaludku) snadněji rozpouštět a uvolňovat tak rizikové prvky (Plumlee, 1999). Kupříkladu biodostupnost Zn klesá v závislosti na minerálním složení v tomto pořadí směrem doprava: hydrozinkit $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$ → hemimorfit $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O]$, → zinkit $[(Zn,Mn)O]$ či smithsonit $(ZnCO_3)$, → sfalerit (ZnS) (Molina et al., 2013). Biodostupnost Pb je nejvyšší, pokud je prvek vázán ve formě karbonátů a minerálů Pb v asociaci s Mn-oxidy. Fosfáty, Pb-oxidy a Pb v asociaci s Fe-oxidy vykazují střední biodostupnost. Nejnižší

biodostupnost kontaminantů z pevné fáze pak vykazují sulfidy, vanadáty, silikáty a As-Pb-oxidy (Casteel et al., 2006). Vliv mineralogického složení a velikosti zrn na biodostupnost je uveden v Tab. 1. Odolnost některých sulfidů vůči vnějším vlivům se může zvýšit v případě, že se na povrchu minerálu vysráží například oxyhydroxidy Fe^{III} (Obr. 1), které mají oproti původní minerální fázi nižší rozpustnost (Dold a Fontboté, 2001).

Biodostupnost závisí dále také na stupni zvětrávání; biodostupnost Zn se může zvýšit s vyšším stupněm zvětrání (například při vzniku sekundárního goslaritu (ZnSO₄·7H₂O), který je snadno rozpustný), Pb se stává biodostupnějším ve formě anglesitu (PbSO₄), naopak, pokud vzniknou jiné sekundární minerály – např. plumbojarosit [Pb_{0,5}Fe₃^{III}(SO₄)₂(OH)₆], může dojít k navázání Pb, popř. As do struktury tohoto minerálu, který je stabilnější, biodostupnost kontaminantů je tak menší (Hayes et al., 2012; Thomas et al., 2018).

Tab. 1. Vliv mineralogického složení a velikosti zrn na biodostupnost, upraveno podle Plumlee a Ziegler (2007).

narůstající biodostupnost 		
Velikosti zrn	Hrubozrnné (cm) Střednězrnné (desítky mm až cm) Jemnozrnné (mm)	
Silikáty	Křemen K-Živec Muskovit	Ca-živec Serpentinit Chryzotil Olivín
	Na-živec Amfibol Pyroxen Ca-silikát	Vulkanické sklo Struska
Sulfidy	HgS MoS ₂	Cu ₃ AsS ₄ CuFeS ₂ Cu ₅ FeS ₄ FeAsS FeS ₂ ZnS, PbS, As-sulfidy FeS Cu ₂ S
Fosfáty		Pb-, Ca-, Ca-As-fosfáty
Oxidy, hydroxidy		Fe-, Mn-, Al-oxidy, hydroxidy Pb-As-, Mn-As-, Fe-As-oxidy PbO As ₂ O ₃ Ca-, Mg-oxidy, hydroxidy
Karbonáty		MgCO ₃ Mn-, Fe-karbonáty Pb-, Ca-, Zn-, Cu-, Cd-, Ni-, Ba-, Na-karbonáty
Sulfáty		Jarosit, Fe-, Al-hydroxysulfáty PbSO ₄ , některé Cu-sulfáty Na-, Ca-, Mg-, Fe ^(II, III) -, Zn-, Ni-, některé Cu-sulfáty
Ostatní		Au ⁰ Pt ⁰ Pb ⁰ Ag ⁰ Fe ⁰ Na-, K-chloridy, nitráty



Obr. 1. Snímky flotačních odpadů získané prostřednictvím elektronové mikrosondy (EPMA) ve zpětně odražených elektronech (BSE), A: Zrno kalcitu (calc) s okrajem tvořeným sekundárním goethitem (goet), další přítomné minerální fáze jsou křemen (quar), kuprit (cupr). Vzorek byl odebrán na lokalitě Kombat. Upraveno podle Sracek et al. (2014). B: Zrna dolomitu (dol), sfaleritu (sphal), sádrovce (gyps), goethitu (goet), muskovitu (musc), pyritu (pyr), norsethиту (nors) a křemene (quar). Vzorek pochází z lokality Rosh Pinah. Upraveno podle Nejeschlebové et al. (2015).

Při expozici vůči prachovým materiálům jsou obecně ohroženější děti, neboť mohou zkonsumovat mnohem více prachu než dospělí. Děti si často mohou hrát na zemi v prašném prostředí, kde jim může na ruku ulpívat prach, který poté mohou pozřít spolu s potravou nebo přímo (US EPA, 2011; Goix et al., 2016). Bylo zjištěno, že množství takto pozřitého prachu je u dětí zhruba dvakrát vyšší než u dospělých (US EPA, 2011). Kontaminanty, které se dostanou do těla, mají nepříznivý vliv na vývoj mladého organismu (Plumlee a Morman, 2011).

Hlavními polutanty ve zkoumaných těžebních oblastech v Namibii jsou především Cu, Pb a Zn. Olovo má prokazatelné negativní vlivy na lidské zdraví (Plumlee a Morman, 2011), Zn a Cu jsou škodlivé jen při nadměrné konzumaci (Wolf et al., 2022; Møller a Aaseth, 2022). Zinek je bioesenční prvek, který je nebezpečný ve vyšších dávkách. Zvýšené množství tohoto prvku v organismu se projevuje únavou, chudokrevností, závratěmi, zažívacími obtížemi; vyšší koncentrace zinku v těle má vliv na metabolismus mědi – při zvýšené konzumaci zinku oproti mědi může dojít k přednostní vazbě zinku do organismu, následně dochází k deficitu mědi v těle. Inhalace plynů obsahujících zinek může vést k poškození plic (Wolf et al., 2022). Měď je rovněž jedním z bioesenčních prvků škodlivých pouze ve zvýšeném množství. Otrava mědi se může projevovat nevolností, poškozením červených krvinek, poškozením jater či ledvin. Ohrožené jsou především osoby trpící Wilsonovou chorobou (Møller a Aaseth, 2022). Wilsonova choroba označuje poruchu metabolismu mědi, při které tělo nedokáže správně vylučovat tento kov. Při zvýšené konzumaci mědi u osob postižených touto chorobou dochází ke hromadění mědi ve vnitřních orgánech – mozku, játrech, ledvinách a také očích. Mezi projevy patří třes končetin, problémy s polykáním, řečí a jemnou motorikou (například psaním či dalšími komplikovanými pohyby) (Ferenci, 2004). Olovo je silně toxickým prvkem i v nízkých dávkách. Negativní vlivy olova jsou významné především u dětí. Otrava olovem se projevuje zažívacími

obtížemi, chudokrevností a epileptickými záchvaty u dětí. Dlouhodobé vystavení olovu může vést k poškození mozku a nervové soustavy a může vést až ke smrti (Bergdahl a Skerfving, 2022).

1.3 Vliv flotačních odpadů na složky životního prostředí v těžebních oblastech Namibie

Flotační odpady v těžebních oblastech Namibie jsou silně ovlivněny tamními klimatickými podmínkami. Klima je zde semiaridní až aridní s malým počtem srážek a častou přítomností větrných bouří (Nejeschlebová et al., 2015; Ettler et al., 2019; Uugwanga a Kgabi, 2020). Práce z klimaticky podobných oblastí ukazují, že odkaliště, kam byly přepraveny flotační odpady, tak mohou v obdobích sucha vysychat (Wang et al., 2017). Pokud není odkaliště zabezpečeno proti větrné erozi – například pokryvem či zavodněním, může docházet k jejich erozi a flotační odpady mohou být ve formě prachu transportovány do okolního prostředí (Ettler et al., 2016). Do ovzduší se tak mohou dostávat ty nejmenší částice prachu; na základě velikosti mohou být transportovány do různých vzdáleností – obecně platí, že čím menší částice je, tím dále ji má vítr schopnost přenášet; částice o velikostech >2000 μm a 60-2000 μm se pohybují blízko u zemského povrchu saltací či jinými druhy pohybu a jsou přenášeny do vzdálenosti lokálních měřitek (v rámci prvních metrů). Částice menší 60 μm mohou být někdy transportovány v rámci regionálních až globálních měřitek (stovky kilometrů) (Csavina et al., 2012). Takový prach může být poté přenesen do sídelních útvarů či do zemědělských oblastí, kde mu jsou vystaveny živé organismy.

Z předchozích studií, které byly provedeny na aktivních a opuštěných těžebních lokalitách v Namibii, bylo zjištěno, že ve všech studovaných oblastech byly překročeny limitní hodnoty rizikových prvků ve flotačních odpadech, zvýšené byly především koncentrace Cu, Pb a Zn, Ve všech lokalitách bylo také potvrzeno rozšíření znečištění prachem mimo oblasti určené pro odkaliště (Hahn et al., 2004; Mileusnić et al., 2014; Nejeschlebová et al., 2015). Pro srovnání byla použita data z dokumentu Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health (CCME, 2007), která udává limitní koncentrace rizikových prvků v půdách pro různé účely (zemědělské, rezidenční, komerční, průmyslové). Hodnoty změřených rizikových prvků na lokalitách v Namibii a limitní hodnoty pro tyto prvky jsou shrnuty v Tab. 2.

Vzorky z lokality Kombat vykazovaly relativně nízké koncentrace Ni (4,8 mg/kg), Cr (16 mg/kg), Cd (4,2 mg/kg) a Zn (104 mg/kg). Naopak vysoké koncentrace byly zaznamenány u Cu (2515 mg/kg) a Pb (1670 mg/kg). Mobilita rizikových prvků závisí na vlhkosti vzorků v souvislosti se vznikem sekundárních solí – ty na sebe vážou potenciálně rizikové prvky a imobilizují je, naopak v obdobích dešťů mohou být tyto prvky uvolněny vlivem rozpouštění těchto fází. Mineralogické složení flotačních odpadů na lokalitě Kombat vykazovalo velké množství karbonátů – kalcitu a dolomitu. V menším množství jsou dále zastoupeny křemen a slídy. Sekundární jsou oxidy, pravděpodobně také kuprit, dále vznikají sulfáty – zejména sádrovec a objeveny byly také stopy rozenitu ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Prach na této

lokality je nebezpečný pro obyvatele oblasti také z důvodu přítomnosti zemědělských ploch a farem v okolí odkališť (Mileusnić et al., 2014).

V případě lokality Oamites došlo k překročení limitů pro obsah Cu (776 mg/kg) ve flotačním odpadu. Anomální jsou také koncentrace U (47 mg/kg), koncentrace Pb je 128 mg/kg (Hahn et al., 2004). Množství Pb a U nepřevyšuje povolenou koncentraci v půdách pro industriální účely. V blízkém okolí odkališť se nachází vojenská základna.

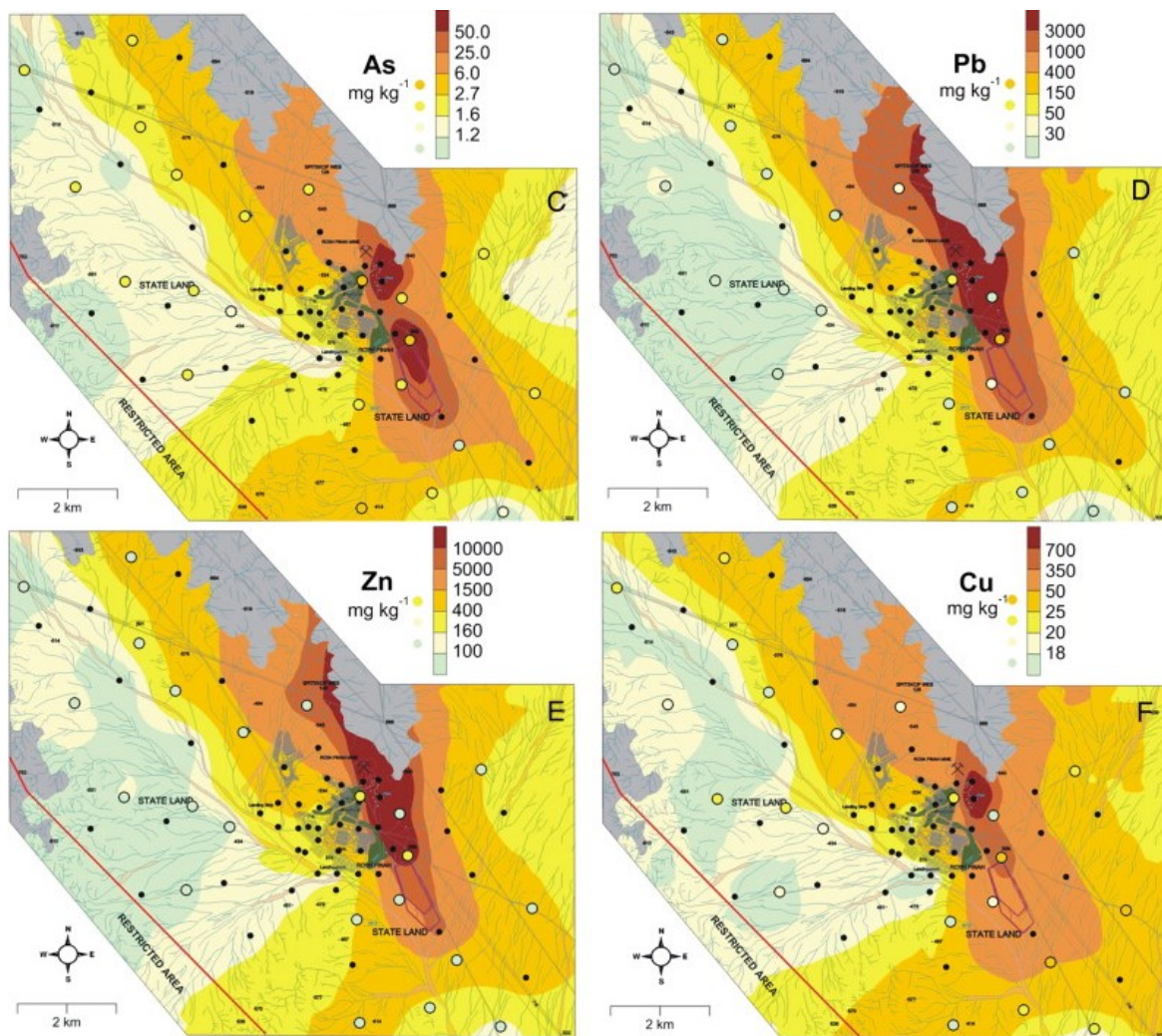
Flotační materiál z dolu Namib Lead & Zinc vykazuje vysoké koncentrace As (138 mg/kg), Cd (79,4 mg/kg), Pb (2100 mg/kg) a zejména Zn (25 495 mg/kg), všechny prvky překračují výrazně limitní koncentrace pro půdu v průmyslových oblastech podle CCME (2007). Znečištění prvky je nejen v okolí odkališť, ale také v příležitostných vodních tocích poblíž (Hahn et al., 2004). Vysoké koncentrace polutantů jsou rizikové především pro pracovníky dolu zajišťující jeho údržbu spíše než pro obyvatele, neboť sídelní útvary jsou od dolu ve vzdálenosti vyšší než 15 km.

Flotační odpad z Pb-Zn ložiska Rosh Pinah je charakteristický zvýšenými koncentracemi As (116,1 mg/kg), Ba (6567,2 mg/kg), Cu (781,7 mg/kg), Pb (2215 mg/kg), Zn (14 926,9 mg/kg). Hlavním minerálem ve flotačním odpadu je dolomit, významné jsou dále obsahy draselného živce, biotitu, v menší míře byly nalezeny stopy kalcitu. Rudní mineralizaci tvoří sfalerit, pyrit a pyrhotin. Anomální jsou pak výskyty Ba-minerálů – norsethиту $[\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2]$ a barytu; sádrovec je zastoupen minimálně (Nejeschlebová et al., 2015). Kříbek et al. (2014) studovali množství rizikových prvků v rostlinách vyrůstajících na kontaminovaných půdách. Při výzkumech bylo zjištěno, že rostliny (zejména traviny) rostoucí v těchto podmínkách jsou nabohacené o rizikové prvky: Cd (až 5,0 mg/kg); As (až 5,7 mg/kg); Cu (až 80 mg/kg); Mn (až 260 mg/kg); Pb (až 900 mg/kg); Zn (až 1070 mg/kg). Během této studie bylo také mapováno znečištění v okolí odkaliště u města Rosh Pinah, výsledky mapování ukazuje Obr. 2. Účinkům nebezpečných prvků jsou vystaveni obyvatelé města Rosh Pinah i pracovníci tamního dolu a závodu na zpracování rudy. Pro snížení množství uniklého prachu do okolí byla plocha odkaliště zavodněna, což vedlo ke snížení množství prachových částic ve vzduchu (Kříbek et al., 2014). Množství částic ve vzduchu z doby před a po zavodnění jsou zobrazeny na Obr. 3.

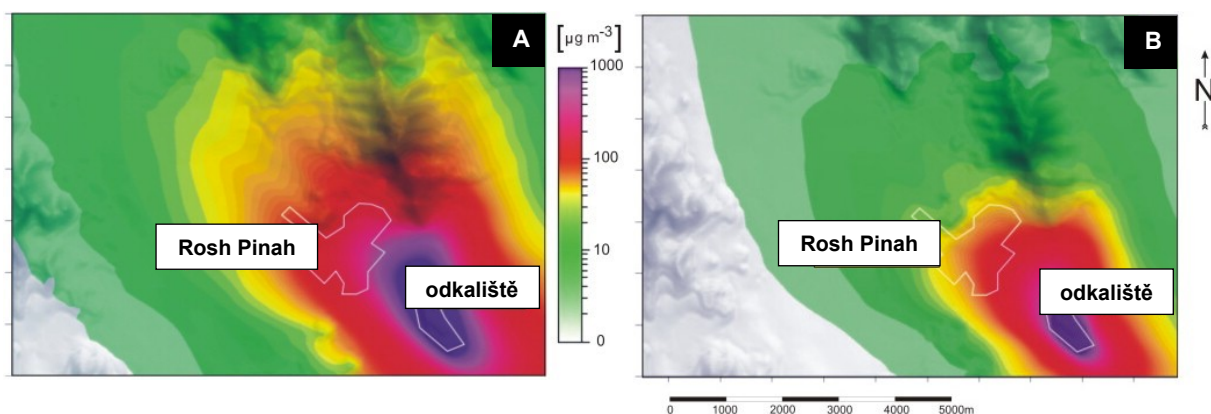
Tab. 2. Koncentrace rizikových prvků ve vzorcích flotačních odpadů z těžebních lokalit v Namibii a limitní koncentrace rizikových prvků v různých druzích půd z dokumentu Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health (uvedeno v mg/kg). Upraveno podle CCME (2007). Koncentrace prvků z těžebních lokalit jsou uváděny ve formě průměru v mg/kg. Data byla převzata z prací Mileusnić et al. (2014) pro Kombat; Hahn et al. (2004) pro Oamites a Namib Lead & Zinc; Nejeschlebová et al. (2015) pro Rosh Pinah. Hodnoty překračující směrnici pro půdy průmyslového užití jsou zvýrazněny tučně.

Rizikový prvek	Kombat (mokrý vzorek)	Kombat (suchý vzorek)	Oamites	Namib Lead & Zinc	Rosh Pinah (RPT1)	Rosh Pinah (RPT2)
As	-	-	-	138	151,2	116,1
Ba	-	-	-	-	2471,9	6567,2
Cd	2,3	4,2	-	79,4	-	-
Cr	16	15	-	-	-	-
Cu	2039	2515	776	-	781,7	690
Pb	918	1670	128	2100	892,8	2215
Ni	4,8	2,6	-	-	-	-
U	-	-	47	-	-	-
Zn	45	104	-	25495	14926,9	4500-10500
n	7	7	18	36	-	-

Rizikový prvek	Zemědělská půda	Residenční půda/park	Půda pro komerční užití	Půda pro průmyslové užití
As	12	12	12	12
Ba	750	500	2000	2000
Cd	1,4	10	22	22
Cr	64	64	87	87
Cu	63	63	91	91
Pb	70	140	260	600
Ni	50	50	50	50
U	23	23	23	300
Zn	200	200	360	360



Obr. 2. Koncentrace rizikových prvků (As, Pb, Zn, Cu) v půdě (hloubka 0-5 cm) v okolí Rosh Pinah (v mg/kg). Upraveno podle Křibka et al. (2014).



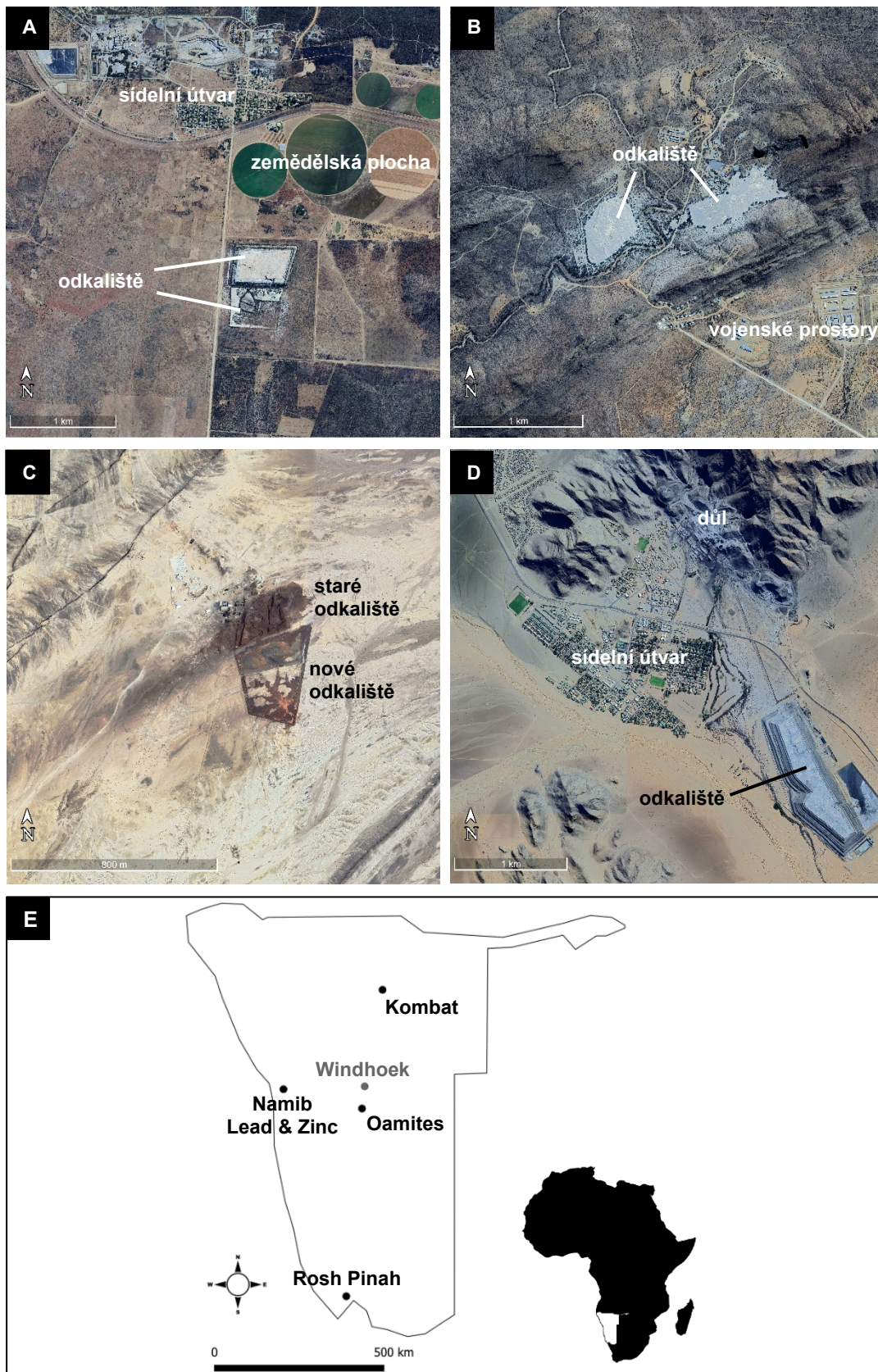
Obr. 3. Průměrné koncentrace prachových částic ve vzduchu v okolí odkaliště a města Rosh Pinah (uvedeno v $\mu\text{g/m}^3$). A: Stav před zavodněním odkaliště. B: Stav po zavodnění dvou třetin odkaliště. Upraveno podle Křibka et al. (2014).

2. Materiál a metodika

2.1 Charakteristika studovaných lokalit

V rámci této bakalářské práce jsou zkoumány celkem čtyři lokality z různých částí Namibie – severní (Kombat); střední (Oamites, Namib Lead & Zinc) a jižní (Rosh Pinah) (Obr. 4). V současné době aktivní těžba a zpracování rud probíhá pouze na poslední jmenované lokalitě (namibleadzinc.com, 2024; roshpinahzinc.com, 2024; trigonmetals.com/kombat-mine, 2024).

Oblastem panuje aridní až semiaridní klima s malým počtem srážek – evaporace převyšuje precipitaci. Dále je pro tyto lokality typické střídání období sucha a období dešťů. Podle Köppen–Geigerovy klasifikace klimatu spadají oblasti Oamites, Namib Lead & Zinc a Rosh Pinah do chladného aridního klimatu (BWk), jedná se o oblasti s nízkými počty srážek – do 250 mm za rok (většina srážek připadá na letní měsíce – období dešťů, výpar výrazně převyšuje celkový počet srážek za rok), průměrné roční teploty jsou menší než 18 °C. Lokalita Kombat je klasifikována do skupiny teplé semiaridní klima (BSh). Roční srážky v oblasti jsou vyšší oproti aridnímu klimatu vyšší (do 500 mm za rok), výpar také převládá, většina srážek rovněž připadá na období dešťů (léto), průměrná roční teplota je vyšší nebo rovna 18 °C (Kottek et al., 2006; sasscalweathernet.org, 2024). Oblastem dominují silné větry způsobující prachové bouře (Nejeschlebová et al., 2015; Ettler et al., 2019; Ugwanga a Kgabi, 2021). Tyto bouře jsou hlavním prostředkem transportu jemného prachu z flotačních odpadů, a tedy i rizikových prvků v nich obsažených (Kříbek et al., 2016). V současné době je na některých lokalitách zvažováno opětovné otevření některých dolů a obnovení těžby či zahájení těžby rudy o větších kovnatostech, což by znamenalo vyšší zisky kovů (namibleadzinc.com, 2024; roshpinahzinc.com, 2024; trigonmetals.com/kombat-mine, 2024). Letecké snímky zkoumaných lokalit jsou zobrazeny na Obr. 4.



Obr. 4. Letecké snímky lokalit (A-D) a jejich pozice v Namibii (E): A – Kombat; B – Oamites; C – Namib Lead & Zinc; D – Rosh Pinah (Mapový podklad: Google Earth).

Kombat je lokalita nacházející se v severní části Namibie u pohoří Otavi. V okolí dolu a závodu na zpracování rud se nachází lidská obydlí a farmy, avšak po ukončení činnosti dolu v roce 2008 začala místní populace klesat. Činnost byla zahájena roku 1900 a trvala do roku 2008, kdy byl důl zaplaven (Ettler et al., 2019). Hlavním těženým prvkem byla měď, v menší míře pak Pb, Zn a Ag vyskytující se v karbonátech – dolomitech proterozoického stáří, které jsou překryty fylity a sulfidická mineralizace nesoucí zájmové prvky je koncentrována na rozhraní těchto dvou hornin (Deane, 1995). Přítomné minerální fáze této lokality jsou chalkopyrit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), galenit (PbS), chalkocit (Cu_2S) (Deane, 1995). Celkem bylo vytěženo 12 Mt rudy mezi lety 1961-2007 (Mainama et al., 2024). Kovnatost rud odpovídá 2,74 hm. % Cu; 1,6 hm. % Pb a 22 g/t Ag (Deane, 1995).

Odkaliště jsou dohromady dvě, rozkládají se zhruba 1 km jižně od obce, pokrývají rozlohu zhruba 213 000 m² a jsou vysoká asi 20 m. V blízkém okolí odkališť se nachází zemědělská plocha několika farem (Sracek et al., 2014). Po uzavření dolů se začali obyvatelé města orientovat na zemědělskou výrobu – poblíž města se kromě polí nacházejí také pastviny pro dobytek (Mileusnić et al., 2014; Salom a Kivinen, 2020). Oblasti převládají větry vanoucí od východu (weatherspark.com). Od roku 2021 až do dnešních dní je vlastnictví dolu v rukou kanadské společnosti Trigon Metals, která plánuje obnovení hlubinné i povrchové těžby a dalšího zpracování rud (trigonmetals.com/kombat-mine, 2024). Počítá se s těžbou 726 kt rudy za rok, kovatost rud by se průměrně pohybovala kolem 2,7 % Cu (Mainama et al., 2024).

Oamites se nachází ve střední části Namibie, přibližně 50 km jižně od hlavního města Windhoek. V nejbližším okolí dolu se nenachází žádné sídelní útvary, důl je však nyní využit jako vojenská základna (Hasheela et al., 2014; Ugwanga a Kgabi, 2020, 2021). Kvůli zvýšené prašnosti v okolí odkališť byly u vojáků často evidovány nemoci spojené s vystavením se nebezpečným prvkům (Hasheela et al., 2014; Salom a Kivinen, 2020). Důl byl činný od roku 1966 do roku 1984, těžba nebyla od té doby nikdy obnovena (Ugwanga a Kgabi, 2020). Hlavním produktem těžby byla měď, v menší míře bylo těženo také stříbro. Dobývána byla ruda s obsahem chalkopyritu (CuFeS_2), bornitu (Cu_5FeS_4), chalkocitu (Cu_2S); v menší míře se zde také vyskytuje covellin (CuS), digenit (Cu_9S_5), galenit (PbS), sfalerit (ZnS) a pyrhotin (Fe_{1-x}S) (Lee a Glenister, 1976). Rudní mineralizace se vyskytuje v arkózových kvarcitech a rulových konglomerátech prekambriického stáří (Lee a Glenister, 1976). Kovnatost rud se pohybovala kolem 1,33 hm. % Cu a 12 g/t Ag (Steven, 1992).

V oblasti se nacházejí dvě rozsáhlá odkaliště, první ve směru jihozápad, druhé na severozápadě, dle odhadů sem bylo dopraveno celkem 5,5 Mt flotačních odpadů (Ugwanga a Kgabi, 2020). Vítr vane na východoseverovýchod (na jihozápadním odkališti) a na severoseverovýchod (na severozápadním odkališti) (Hahn et al., 2004).

Namib Lead & Zinc je lokalita vyskytující se na západním okraji Namibie; nachází se asi 25 km východně od pobřežního města Swakopmund a 6 km západně od pohoří Rössing. Důl byl činný mezi lety 1968-1991; v devadesátých letech minulého století probíhaly pokusy o získání prvků ze zbytkových flotačních odpadů; poslední pokusy o těžbu proběhly mezi lety 2019-2020, v současné době je důl pouze ve stavu základní údržby (namibleadzinc.com, 2024).

Předmětem těžby byly především rudy Pb-Zn a v menší míře Ag. Během činnosti dolu bylo vytěženo asi 700 000 t rudy (northriverresources.com/project-namib, 2024). Těženy byly zejména sulfidy – sfalerit (ZnS), galenit (PbS), pyrhotin (Fe_{1-x}S), pyrit (FeS_2), anomální je místy obsah Fe ve formě magnetitu (Fe_3O_4) a také In a Sn; vedlejším minerálem je fluorit (CaF_2). Ložiskově významné minerály jsou vázány na krystalické vápence (Basson et al., 2018).

Odkaliště jsou dohromady dvě; starší (severní) a mladší (jižní). Objem staršího odkaliště je odhadován na 2,75 Mm³; materiál pochází z prvotního zpracování rud. Objem mladšího odkaliště je asi 1,25 Mm³; odpady odtud jsou výsledkem přepracování starších flotačních odpadů ze severního odkaliště v devadesátých letech. Tyto procesy nebyly ekonomické, z původní kovnatosti flotačních odpadů 2,54 % Zn; 0,21 % Pb; 7,0 g/t Ag se kovnatost přepracovaných materiálů průměrně snížila pouze na 2,14 % Zn; 0,15 % Pb; 7,9 g/t Ag (Hahn et al., 2004). Oblasti dominují větry, které roznášejí materiál z odkališť do pásu jižně až jihozápadně od odkališť (Hahn et al., 2004).

Pokusy o obnovení dolu mezi lety 2019-2020 měla v rukou společnost North River Resources, její podíl byl poté prodán společnosti Castlake Group (namibleadzinc.com, 2024; northriverresources.com/project-namib, 2024).

Lokalita Rosh Pinah se nachází v jihozápadní části Namibie, zhruba 100 km východně od pobřeží Atlantského oceánu a 20 km severně od hranice Jihoafrické republiky. Lokalitě dominuje stejnojmenné město čítající přes 5000 obyvatel (Webster et al., 2021). Severně od města se nachází důl těžící rudu obsahující Pb a Zn, v menší míře dále Ag, Au a Cu. Zájmové prvky jsou vázány v masivních sulfidech – těžěn je zde zejména sfalerit (ZnS), galenit (PbS), pyrit (FeS_2) a chalkopyrit (CuFeS_2), z vedlejších minerálů lze nalézt také baryt (BaSO_4), markazit (FeS_2), argentit (Ag_2S), tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) a také ryzí zlato (Au). Tyto minerály jsou obsaženy v černých silicifikovaných jílovitých břidlicích a živcových arenitech neoproterozoického stáří, jedná se o ložisko sedimentárně-exhalační (SEDEX) (Alchin a Moore, 2005; Cairncross a Fraser, 2012; Nejeschlebová et al., 2015). Ložisko bylo objeveno v roce 1963 (Cairncross a Fraser, 2012), celkové množství vytěžené rudy mezi lety 1969-2020 se odhaduje na 29 Mt (Webster et al., 2021). V budoucnosti se počítá s rozšířením prostor pro zpracování rud a zvětšením těžebních prostor; množství zpracované rudy za rok by tak vzrostlo ze současných 0,7 Mt na 1,3 Mt, množství zpracovaného Zn by se zvýšilo na zhruba 77 kt za rok (roshpinahzinc.com, 2024).

Odkaliště se nachází asi 1,5 km jižně od závodu na zpracování rud a zhruba 500 m jihovýchodně od města Rosh Pinah. Plocha odkaliště činí zhruba 60 hektarů, výška podle Nejeschlebové et al. (2015) přesahovala 25 m. Větrm byl prach odnesen do bezprostředního okolí odkaliště – kontaminace postihuje oblast protáhlou v severozápadním směru od odkaliště – směru nejsilnějších větrů v období dešťů (Kříbek et al., 2014).

Ze čtyř zkoumaných lokalit je Rosh Pinah jedinou lokalitou, kde těžba a zpracování rud probíhá nepřetržitě od doby otevření dolu do současnosti. Důl byl vlastněn společností Rosh Pinah Zinc Corporation (RPZC) (Nejeschlebová et al., 2015), v červnu 2023 připadl důl do vlastnictví společnosti Appian Capital Advisory, která v současnosti zajišťuje prostředky pro zvýšení produkce a zpracování rud na lokalitě (roshpinahzinc.com, 2024).

2.2 Odběr a zpracování vzorků

Pro zjištění gastrické biodostupnosti, mineralogického složení a pro chemickou analýzu byly vzorky flotačních odpadů odebrány ze svrchních vrstev odkališť (0-5 cm v případě lokality Namib Lead & Zinc; 0-10 cm pro ostatní lokality) ve studovaných těžebních oblastech v Namibii v průběhu terénních expedic v letech 2013 a 2023. Na každé lokalitě byly odebrány dva vzorky z celkem 5 subvzorků ze čtverce o rozměrech 10×10 m. Odebraný materiál byl poté přepraven do laboratoře. Fotografie odběrových míst (odkališť) jsou uvedeny na Obr. 5, bližší informace k odebraným vzorkům a jejich lokalitám jsou shrnuty v Tab. 3.

Alikvotní část původního vzorku flotačního odpadu byla nadrcena v achátových miskách na planetárním mlýnu (Retsch PM 400) a využita pro zjištění celkového chemismu. Z původního vzorku byly síťováním v suchém stavu získány frakce <48 μm (Uhelon 120T, Silk & Progress, s.r.o., Brněnec) a <10 μm (Sefar Nitex 03-10/2, Švýcarsko). Procentuální množství vzorku získaného po síťování na frakce <48 μm a <10 μm je shrnuto v Tab. 4. Obě získané frakce byly použity v testu gastrické biodostupnosti. Podle dřívějších studií bylo zjištěno, že frakce <48 μm ulpívají na rukou a do těla se mohou dostat například prostřednictvím konzumace potravin (daná osoba si před jídlem neumyje ruce od prachu) (Yamamoto et al., 2006; Siciliano et al., 2009). Předpokládá se, že frakce <10 μm může být vdechnuta; částice <2,5 μm (<2,5-5 μm) přechází níže do plic, odkud se přes plicní sklípky dostávají do krve a posléze do celého organismu, naopak hrubší frakce se zachytává v horních cestách dýchacích (Heyder et al., 1986; Park a Wexler, 2008), odkud může být vykašlána a se s slinami spolknuta a přepravena do žaludku (Kastury et al., 2018). I přesto, že kontaminanty se mohou dostat do organismu více způsoby (skrz kůži, vdechnutím), cesta přes gastrointestinální ústrojí přivádí do těla větší množství kontaminantů; vysoce kyselé prostředí v žaludku vede k vyšší vyluhovatelnosti nebezpečných prvků (Ettler et al., 2022).

Tab. 3. Odebrané vzorky z těžebních oblastí v Namibii.

Název	Lokalita	GPS souřadnice	Mineralizace	Aktuální stav
K4	Kombat	-19.72820, 17.71504	Cu (+Pb, Zn, Ag)	hlubinná těžba plánována (2024)
K11	Kombat	-19.72719, 17.71704		
O1	Oamites	-22.977694, 17.079917	Cu (+Ag)	provoz uzavřen
O2	Oamites	-22.983472, 17.068000		
N1	Namib Lead & Zinc	-22.52004, 14.76123	Pb-Zn (+Ag)	provoz uzavřen
N2	Namib Lead & Zinc	-22.52113, 14.76188		
R1	Rosh Pinah	-27.977673, 16.777701	Pb-Zn (+Cu, Ag, Au)	aktivní
R2	Rosh Pinah	-27.974394, 16.775512		



Obr. 5. (A-D): Fotografie odběrových míst (odkališť) na lokalitách: (A) Kombat; (B) Oamites; (C) Namib Lead & Zinc; (D) Rosh Pinah (Fotografie: Vojtěch Ettlér, Martin Mihaljevič).

Tab. 4. Procentuální zastoupení frakcí <48 μm a <10 μm z původního vzorku.

	K4	K11	O1	O2	N1	N2	R1	R2
% frakce <48 μm z původního vzorku	82,0	50,1	10,6	33,6	10,3	25,6	15,1	24,6
% frakce <10 μm z původního vzorku	0,46	0,26	3,31	4,70	0,27	0,19	8,20	9,60

2.3 Chemická analýza

Předběžné stanovení chemického složení pevných vzorků bylo provedeno pomocí přenosné RTG fluorescenční spektrometrie – pXRF (Thermo Scientific Niton XL3t Gold) v kalibračním režimu AllGeo. Další celková chemická analýza vzorků proběhla v laboratořích geologických ústavů (LGÚ) a na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ) PřF UK. Upravené vzorky byly naváženy (0,2 g) a rozpuštěny ve směsi 9 ml HNO_3 a 3 ml HF, po třiceti minutách následoval rozklad. Rozložení vzorku proběhlo v zařízení pro mikrovlnný rozklad (Anton Paar Multiwave 5000, Rakousko), rozklad prováděla paní laborantka Marie Fayadová. Po rozkladu byla směs přesunuta do nádobek (Saville, USA), odpařena do kapky a v závěru převedena do 100 ml HNO_3 (2%). Koncentrace rizikových prvků byly poté změřeny ze získaných roztoků pomocí optické emisní spektrometrie (ICP-OES, Agilent 5110, USA) či hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, Thermo Scientific, iCAP, Německo), operátoři: Ing. Věra Vonásková a prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

2.4 Mineralogická analýza

Vzorky frakce <48 μm byly připraveny ve formě leštěných nábrusů pro mikroskopické studium. Optická mikroskopie (pozorování v odraženém světle) byla provedena na pracovišti ÚGMNZ PřF UK za použití polarizačního mikroskopu Leica MPS60 DM LP (Německo). Toto zkoumání sloužilo k vytipování částic pro podrobnější výzkum prostřednictvím elektronové mikroskopie a mikroanalýzy. Ten byl proveden na elektronové mikrosondě (EPMA) JEOL JXA-8530F (JEOL, Japonsko) s Shottkyho katodou (FEG, field emission gun), která umožňuje získat elektronové mikrofotografie (SEM) a pomocí energiově disperzního analyzátoru JEOL JED-2300F (EDS) stanovit chemismus jednotlivých minerálů. Měření probíhalo při urychlovacím napětí 20 kV a intenzitě proudu svazku 30 nA za asistence Mgr. Martina Racka, Ph.D. (ÚPSG, PřF UK).

Pro zjištění minerálních fází byly výsledky získané prostřednictvím EDS porovnány se složením minerálů v databázi na internetových stránkách webmineral.com.

2.5 Test gastrické biodostupnosti

Pro experiment byl zvolen extrakční test Method 1340 (*In Vitro* Bioaccessibility Assay For Lead In Soil) podle US EPA (2017), který je určen pro zjištění gastrické biodostupnosti Pb z půd a je validován pomocí *in vivo* zvířecích modelů. Přesítované vzorky byly nejprve naváženy ve zkumavkách a smíchány s 0,4 M roztokem glycinu okyseleném na pH 1,5 pomocí HCl – poměr kapalina/pevná fáze (L/S = 100), tj. bylo naváženo bylo 0,1 g vzorku a k němu přidáno 10 ml roztoku (pro frakci <48 µm), frakce <10 µm bylo sítováním získáno pouze malé množství, naváženo bylo proto poloviční množství materiálu – 0,05 g vzorku a odměřeno 5 ml roztoku. Test byl proveden ve dvou replikacích pro každý vzorek (s výjimkou frakce <10 µm, která byla získána jen v malém množství). Vzorky byly poté třepány po dobu 60 min v inkubátoru (GFL 3032, Německo) při teplotě 37 °C, aby byly co nejlíže simulovány podmínky v lidském žaludku. Během testu bylo pH průběžně měřeno a udržováno pod hodnotou 2; v případě nadměrného zvýšení z důvodu pufrací kapacity karbonáty bylo pH upraveno pomocí přidání několika kapek koncentrované HCl. Při experimentu bylo nutné pH regulovat pouze u vzorků s vysokým obsahem karbonátů (dolomitu, kalcitu) z lokality Kombat. Po dokončení inkubace byly vzorky centrifugovány po dobu 4 min (Hettich Zentrifugen-Universal 320R, Německo) a poté přefiltrovány přes filtr 0,45 µm (Millex-LCR, Millipore, USA) připojený ke stříkačce. Nakonec bylo ve výluzech měřeno pH a Eh; pH bylo měřeno elektrodou SenTix 940 připojené k pH metru WTW Multi 3620 IDS kalibrovaném technickými puframi WTW pH 2,00; pH 4,01 a pH 7,00; Eh bylo měřeno redoxní elektrodou SenTix ORP-T900 připojenou k voltmetru WTW Multi 3620 IDS kalibrovaném na redox pufr WTW RH28. Výluhy byly poté zředěny a koncentrace rizikových prvků změřeny pomocí kombinace ICP-OES a ICP-MS (operátoři: Ing. Věra Vonásková a prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.).

2.6 Kontrola kvality měření

Pro ověření kvality měření byly použity certifikované referenční materiály (CRM). Jako referenční materiály pro celkové analýzy byly použity půdy NIST 2710a (Montana I Soil) a NIST 2711a (Montana II Soil) a pro kontrolu měření výluhů NIST 1640a (Trace Elements in Natural Water) a NIST 1643f (Trace Elements in Water). Biodostupnost byla ověřena u As a Pb pomocí CRM NIST 2710a a NIST 2711a. Porovnání měřených a certifikovaných hodnot je uvedeno v Tab. 5, kvalita měření pro test gastrické biodostupnosti je pak uvedena v Tab. 6.

Tab. 5. Porovnání měřených a certifikovaných hodnot u referenčních materiálů.

prvek	NIST 1643f (Trace Elements in Water)		NIST 1640a (Trace Elements in Natural Water)	
	měřeno ICP (n = 3-4) (µg/l)	certifikovaná hodnota (µg/l)	měřeno ICP (n = 1-2) (µg/l)	certifikovaná hodnota (µg/l)
Ag	0,97 ± 0,02	0,9703 ± 0,0055	8	8,081 ± 0,046
As	54,1 ± 0,63	57,42 ± 0,38	-	8,075 ± 0,07
Cd	5,8 ± 0,27	5,89 ± 0,13	4	3,992 ± 0,074
Cr	18,4 ± 0,43	18,5 ± 0,1	42	40,54 ± 0,3
Cu	20,4 ± 1,39	21,66 ± 0,71	89,9 ± 1,1	85,57 ± 0,51
Ni	56,6 ± 1,68	59,8 ± 1,4	26	25,32 ± 0,14
Pb	16,6 ± 0,47	18,488 ± 0,084	14	12,101 ± 0,05
Sb	55,4 ± 1,72	55,45 ± 0,45	7	5,105 ± 0,046
V	36 ± 0,13	36,07 ± 0,28	15	15,05 ± 0,25
Zn	74,9 ± 0,93	74,4 ± 1,7	58 ± 0	55,64 ± 0,35

prvek	NIST 2710a (Montana I Soil)			NIST 2711a (Montana II Soil)		
	měřeno pXRF (n = 6) (mg/kg)	měřeno ICP (n = 3-5) (mg/kg)	certifikovaná hodnota (mg/kg)	měřeno pXRF (n = 6) (mg/kg)	měřeno ICP (n = 3-5) (mg/kg)	certifikovaná hodnota (mg/kg)
Ag	29,5 ± 1,85	39,6 ± 1,03	<u>40</u>	-	6,09 ± 0,21	<u>6</u>
As	1820 ± 22,5	1390 ± 6,35	1540 ± 10	132 ± 6,85	94,7 ± 1,06	107 ± 5
Cd	14,8 ± 1,47	11,2 ± 0,58	12,3 ± 0,3	47,8 ± 3,43	49 ± 3,04	54,1 ± 0,5
Cr	80,1 ± 23,7	225 ± 242	23 ± 6	94,7 ± 18,7	93,1 ± 26,4	52,3 ± 2,9
Cu	3540 ± 43,2	3110 ± 278	3420 ± 50	129 ± 6,55	126 ± 6,98	140 ± 2
Ni	-	89,1 ± 93,3	8 ± 1	-	39,9 ± 16,9	21,7 ± 0,7
Pb	5670 ± 102	5230 ± 212	5520 ± 30	1700 ± 27,8	1280 ± 52,5	1400 ± 10
Sb	31,4 ± 28,9	49,9 ± 2,43	52,5 ± 1,6	-	23,1 ± 1,43	23,8 ± 1,4
V	121 ± 28,9	78,3 ± 5,52	82 ± 9	86,3 ± 13	77,6 ± 4,3	80,7 ± 5,7
Zn	4630 ± 43,4	4130 ± 162	4180 ± 20	421 ± 14,7	400 ± 4,03	414 ± 11

- hodnota pod detekčním limitem přístroje
podtržené = informační hodnoty

Tab. 6. Porovnání extrahovaných měřených a certifikovaných hodnot u referenčních materiálů NIST 2710a a 2711a v testu gastrické biodostupnosti podle US EPA (2017).

prvek	NIST 2710a (Montana I Soil)						
	měřeno ICP (n = 4) (mg/kg)	certifikovaná hodnota (mg/kg)	změřená hodnota BAF (%)	publikovaná* hodnota BAF (%)	certifikovaná hodnota BAF (%)	akceptovatelná variabilita BAF (%)	
As	549 ± 16	1540 ± 10	35,6 ± 1,0	27,4 ± 5,7			
Pb	3380 ± 160	5520 ± 30	61,2 ± 2,9	56,1 ± 4,6	67,5	60,7-74,2	

prvek	NIST 2711a (Montana II Soil)						
	měřeno ICP (n = 4) (mg/kg)	certifikovaná hodnota (mg/kg)	změřená hodnota BAF (%)	publikovaná* hodnota BAF (%)	certifikovaná hodnota BAF (%)	akceptovatelná variabilita BAF (%)	
As	57 ± 0	107 ± 5	55,3 ± 0,2	56,1 ± 4,6			
Pb	1230 ± 75	1400 ± 10	88,2 ± 5,3	88,8 ± 5,7	88,7	75,2-96,2	

*hodnota převzata z práce Dodd et al. (2024)

3. Výsledky

3.1 *Chemismus flotačních odpadů*

Nejvyšší koncentrace rizikových prvků byla až na výjimky naměřena v nejjemnějších frakcích prachu (<10 μm), naopak As a V byly nabohaceny ve frakcích <48 μm . Flotační odpady z lokality Kombat vykazují nejvyšší koncentrace Cu (14900 mg/kg) a Pb (8880 mg/kg). Flotační odpady z odkališť lokality Oamites vykazují nejvyšší koncentrace Ag (22,7 mg/kg), Cr (704 mg/kg), Ni (92,4 mg/kg) a V (355 mg/kg). Rosh Pinah dominuje nejvyššími koncentracemi As (310 mg/kg), Cd (60,9 mg/kg), Sb (31,5 mg/kg) a Zn (24400 mg/kg).

Hlavní zkoumané polutanty (Cu, Pb, Zn) dosahovaly vysokých koncentrací i na ostatních lokalitách: na lokalitě Kombat dosahuje koncentrace Zn hodnoty 229 mg/kg; na lokalitě Oamites dosahuje Cu hodnoty až 5800 mg/kg, Pb až 1350 mg/kg a Zn až 622 mg/kg; flotační odpady z oblasti Rosh Pinah obsahují také velmi vysoké koncentrace Cu (až 2690 mg/kg) a Pb (až 8290 mg/kg). Na lokalitě Namib Lead & Zinc byly koncentrace relativně nižší oproti ostatním lokalitám, hlavní zkoumané kontaminanty nabývají maximálních koncentrací 361 mg/kg pro Cu, 6930 mg/kg pro Pb a 13300 mg/kg pro Zn. Kompletní výsledky koncentrací rizikových prvků ze vzorků flotačních odpadů ze studovaných lokalit jsou uvedeny v Tab. 7 a 8.

Tab. 7. Celkové koncentrace vybraných rizikových prvků (v mg/kg) ve flotačních odpadech pro původní vzorek a frakce <48 µm a <10 µm ve vzorcích z těžebních lokalit Kombat a Oamites v Namibii.

	metoda	K4			K11			O1			O2		
		pův. ¹	<48	<10	pův.	<48	<10	pův.	<48	<10	pův.	<48	<10
Ag	ICP	1,83	2,88	7,51	1,04	1,13	2,01	5,40	6,03	22,7	2,49	3,65	12,7
	pXRF	11,9	-	9,99	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	ICP	63,2	66,7	134	25,6	19,9	35,7	2,03	3,44	8,53	5,29	9,22	26,0
	pXRF	167	68,2	308	64,3	-	74,9	-	-	61,6	11,3	-	43,9
Cd	ICP	10,9	9,06	11,8	2,66	2,07	3,45	0,61	1,33	4,06	0,21	0,35	0,94
	pXRF	21	17,1	19,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	ICP	16,0	8,4	36,4	17,6	28,6	52,8	20,1	101	166	82,7	153	704
	pXRF	-	-	45,7	82,0	62,4	111	73,6	101	235	139	197	678
Cu	ICP	9380	10500	14900	1480	1130	2120	1320	1510	4220	1700	2800	5800
	pXRF	11700	9280	13000	1430	945	1640	826	1300	3900	1920	2250	5390
Ni	ICP	77,1	3,42	14,3	3,50	8,15	16,9	11,6	49,5	92,4	18,0	26,6	41,4
	pXRF	-	-	-	-	-	-	-	38,9	-	-	-	-
Pb	ICP	3700	3460	8880	977	803	1620	269	424	1350	115	205	629
	pXRF	4840	3860	8440	1210	942	1460	248	533	1520	183	247	714
Sb	ICP	3,48	3,25	6,41	10,3	6,29	12,3	0,61	0,82	1,53	0,68	0,69	2,02
	pXRF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	ICP	63,1	59,6	105	148	165	197	153	355	220	192	220	152
	pXRF	121	105	40,2	89,3	104	84,8	232	292	225	215	191	163
Zn	ICP	131	125	229	106	84,8	167	115	234	622	60	70	120
	pXRF	190	150	210	138	95,9	146	113	241	631	82,9	65,8	119

pův.¹ původní vzorek

- hodnota pod detekčním limitem přístroje

Tab. 8. Celkové koncentrace vybraných rizikových prvků (v mg/kg) ve flotačních odpadech pro původní frakci a frakce <48 µm a <10 µm ze vzorků z těžebních lokalit Namib Lead & Zinc a Rosh Pinah v Namibii.

metoda		N1			N2			R1			R2		
		frakce			frakce			frakce			frakce		
		pův. ¹	<48	<10	pův.	<48	<10	pův.	<48	<10	pův.	<48	<10
Ag	ICP-MS	13,7	11,3	12,5	7,56	6,69	4,63	12	12,7	21,6	11,4	7,40	9,60
	pXRF	22,9	11,1	13,3	22,1	19,4	12,2	14,1	14	13,8	-	-	-
As	ICP-MS	128	102	89,9	69,2	86,0	63,3	141	310	166	87,3	137	92,6
	pXRF	-	-	188	191	153	112	186	341	419	95,2	134	-
Cd	ICP-MS	46	34,2	16,1	48,6	22,7	15,9	22,8	20,2	60,9	31,2	13,9	30,9
	pXRF	38,1	41	18,2	44,9	-	27,1	28,6	23,4	44,6	26,2	-	40,5
Cr	ICP-MS	8,53	22,5	16,6	29,4	60,2	79,1	70,7	228	639	87,5	128	452
	pXRF	309	304	263	315	285	316	237	277	632	266	280	573
Cu	ICP-OES	158	290	361	172	180	250	1840	2030	2690	580	265	349
	pXRF	165	249	246	238	225	235	1450	1760	2620	489	301	395
Ni	ICP-MS	4,14	13,3	8,70	7,96	25,7	11,9	8,87	64,6	42,3	31,4	26,1	74,1
	pXRF	-	-	-	-	-	-	218	279	198	722	764	635
Pb	ICP-OES	6930	3520	4690	1310	2110	3480	2740	2520	8290	1060	870	3820
	pXRF	7430	3240	3150	1700	2140	2890	3490	4370	12300	3080	2890	7760
Sb	ICP-MS	16,5	12	9,77	6,56	4,85	8,34	10,2	14,9	31,5	12,8	12,5	21,3
	pXRF	-	-	-	-	-	-	-	24,7	-	-	-	42,9
V	ICP-MS	14,3	17,8	10,9	16,4	14	17,1	39,5	53,8	99,6	47	51,1	94,2
	pXRF	152	161	109	142	115	116	227	-	-	747	-	285
Zn	ICP-OES	12600	12000	8250	13300	7760	6320	11500	9270	24400	13200	5380	10200
	pXRF	12800	8600	4680	13700	5800	4280	11200	10400	19300	10800	5230	8810

pův.¹ původní vzorek

- hodnota pod detekčním limitem přístroje

3.2 Mineralogické složení vzorků

Z mikrosondového studia vzorků analýzy bylo zjištěno, že flotační odpady obsahují primární rudní minerály – chalkopyrit, pyrit, pyrhotin, sfalerit, ojediněle baryt a rutil. Mezi novotvořené minerální fáze patří například Fe-oxyhydroxidy přítomné na okrajích jiných minerálních zrn. Z nerudních minerálů pocházejících z hlušiny byly nalezeny živce, fylosilikáty a křemen, v menším množství také monazit.

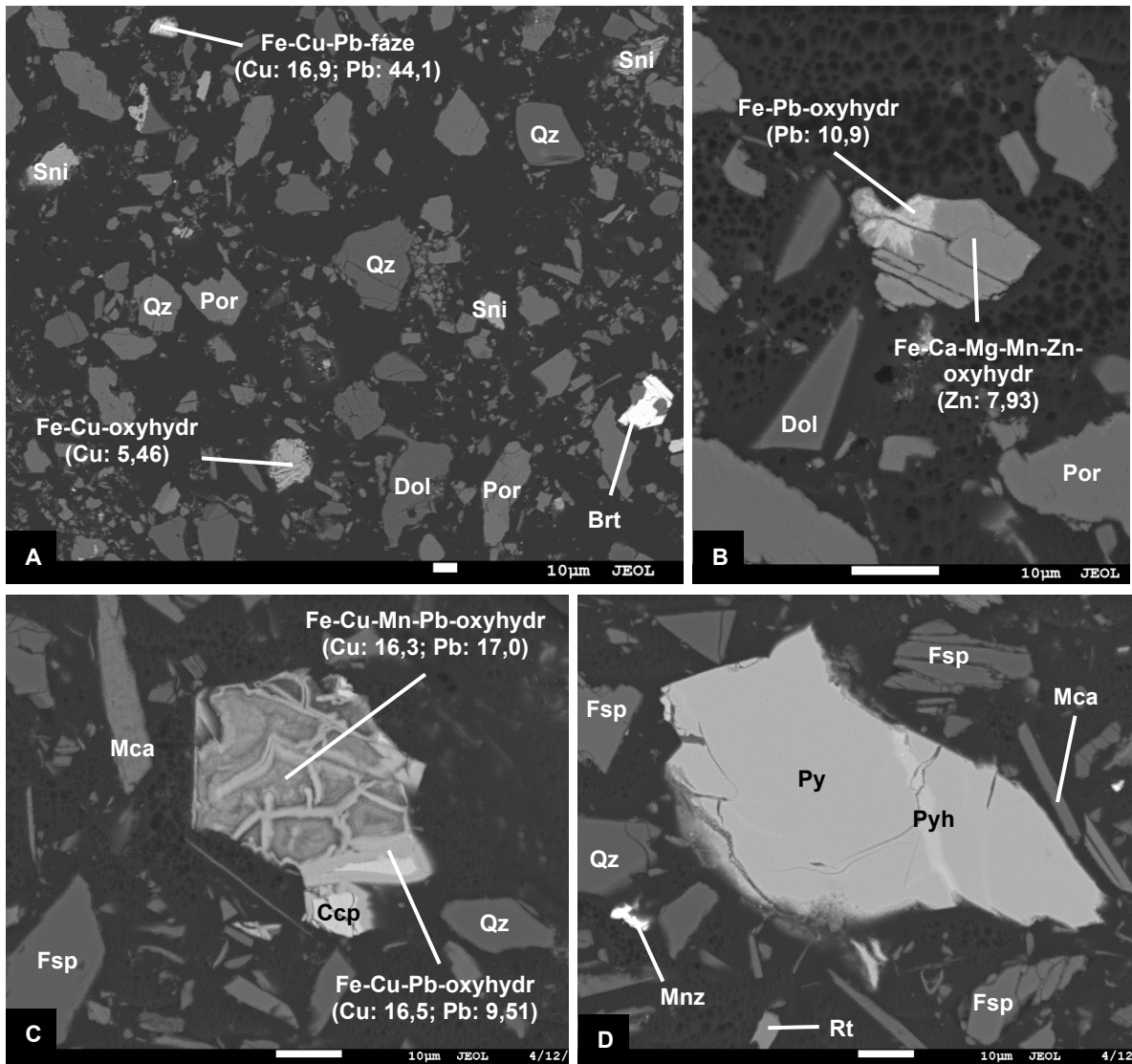
Na lokalitě Kombat je měď vázána v Fe-oxyhydroxidech, minerální fáze hlušiny tvoří křemen, karbonáty (dolomit a kalcit). Ve flotačních odpadech z lokality Oamites se objevuje pyrit, pyrhotin, chalkopyrit, nerudní mineralizaci tvoří rovněž křemen, namísto karbonátů jsou však přítomné aluminosilikáty – živce a slídy. Flotační odpady z oblasti Namib Lead & Zinc obsahují Fe-bohaté minerály – pyrit, pyrhotin, sfalerit a Fe-oxyhydroxidy. Hlušinu tvoří slídy a křemen. Ve vzorcích z oblasti Rosh Pinah se nachází především pyrit, sfalerit, chalkopyrit a Ba-bohaté minerály (baryt, celsian, norsethit). Nerudními minerály jsou zde křemen a slídy.

Ze zjištěných hodnot hmotnostních procent prvků z EDS analýzy byly zjištěny přítomné minerální fáze. Vzhledem ke vlastnostem provedené metody (nelze změřit některé prvky – např. uhlík či vodík) není možné zcela přesně určit minerály jako jsou některé hydroxidy či karbonáty. To se týká zejména vzorků z lokality Kombat, které mohou namísto detekovaného portlanditu $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ obsahovat spíše kalcit (CaCO_3) a namísto spertiniitu $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ obsahovat spíše Cu-hydroxokarbonáty – například malachit $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ či azurit $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$. Pro přesnější určení daných minerálních fází a jejich kvantitativního složení bude třeba v budoucnu provést další měření, například pomocí elektronové mikrosondy (EPMA) s vlnově disperzní spektrometrií (WDS).

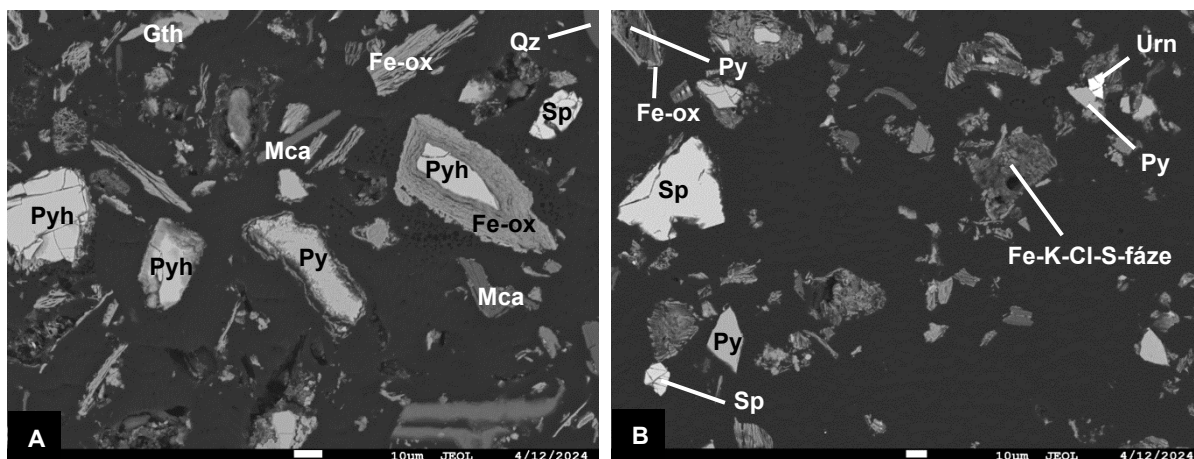
Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM) ve zpětně odražených elektronech (BSE) získané v průběhu měření na mikrosondě jsou uvedeny na Obr. 6, 7 a 8.

Mikrofotografie flotačních odpadů z lokalit Kombat a Oamites jsou uvedeny na Obr. 6. Ve vzorcích lokality Kombat byly nalezeny sekundární oxyhydroxidy Fe s významnými obsahy Cu-Pb a oxyhydroxidy obsahující směs Ca-Mg-Mn-Zn. Významné jsou také rovněž obsahy Cu-hydroxidů – portlanditu a Ca-hydroxidů; vzhledem k výše diskutovanému problému měření se však může jednat také o Cu-karbonáty (malachit, azurit) a Ca-karbonáty (kalcit). Z nerudních minerálů jsou dále zastoupeny křemen, další karbonáty (dolomit) a baryt.

Flotační odpady z oblasti Oamites obsahují zrna se sulfidy Fe a Cu (pyrit, pyrhotin a chalkopyrit). Dále byl identifikován rutil a směs Fe-oxyhydroxidů s obsahem Cu-Pb a směs Fe-oxyhydroxidů s obsahem Cu-Mn-Pb. Z nerudních minerálů jsou zastoupeny křemen, slídy, živce a minoritní monazit.



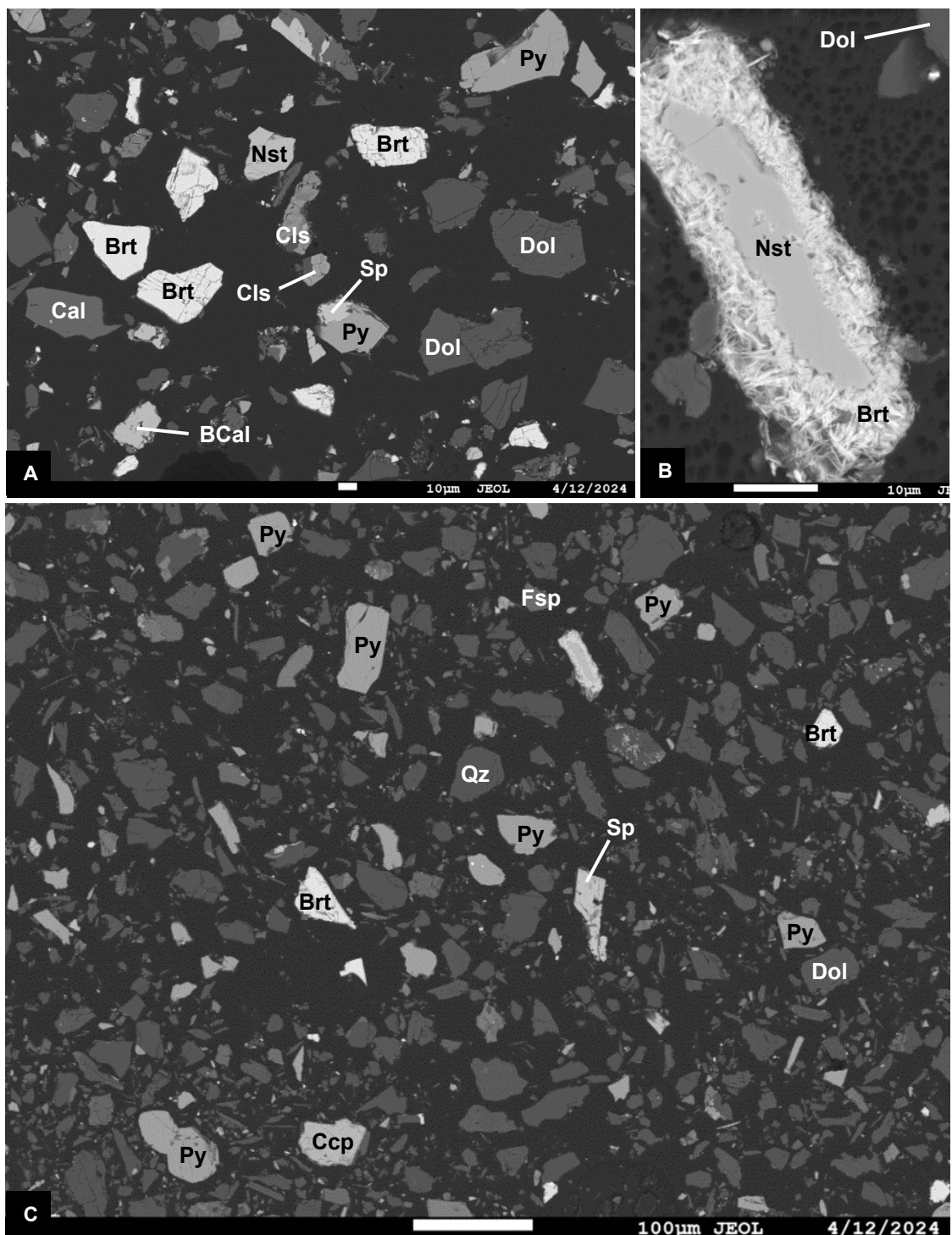
Obr. 6. Snímky skenovací elektronové mikroskopie (SEM) v odražených elektronech (BSE) vzorků flotačního odpadu frakce <math><48\ \mu\text{m}</math> z lokality Kombat (vzorek K4 na snímcích A, B) a z lokality Oamites (vzorek O1 na snímcích C, D). A – Vzorek flotačního odpadu z lokality Kombat obsahující zrna Fe-Cu-Pb-fáze (Fe-Cu-Pb-fáze), barytu (Brt), dolomitu (Dol), portlanditu (Por), křemene (Qz), spertiniitu (Sni) a Fe-Cu-oxyhydroxidu (Fe-Cu-oxyhydr). B – Vzorek z lokality Kombat se zrny dolomitu a portlanditu, dále se zrnem navětralého Fe-Pb-oxyhydroxidu (Fe-Pb-oxyhydr) a minerální fází obsahující směs Fe-Ca-Mg-Mn-Zn (Fe-Ca-Mg-Mn-Zn-fáze), C – Flotační odpad z lokality Oamites s rozpraskaným zrnem Fe-oxyhydroxidu s obsahem Cu-Pb (Fe-Cu-Pb-oxyhydr) a Fe-oxyhydroxidu s obsahem Cu-Mn-Pb (Fe-Cu-Mn-Pb-oxyhydr) a reziduálním zrnem chalkopyritu (Ccp), vzorek dále obsahuje slídu (Mca), živec (Fsp) a křemen. D – Vzorek z oblasti Oamites složený z rudního zrna pyritu (Py) a pyrhotinu (Pyh) a dalších fází – monazitu (Mnz), křemene, rutilu (Rt), slídy a živce. Použité zkratky minerálů jsou převzaty z práce Warr (2021). Koncentrace vybraných kontaminantů jsou uvedené v hm.% na základě EDS analýz.



Obr. 7. Snímky SEM-BSE vzorků flotačního odpadu frakce <math><48\ \mu\text{m}</math> z lokality Namib Lead & Zinc – vzorky N1 (A), N2 (B). A – Navětralá zrna pyrhotinu (Pyh) a zrno pyrhotinu obklopené lemem Fe-oxidu (Fe-ox) – pravděpodobně se jedná o hematit, navětralé zrno pyritu (Py), sfaleritu (Sp), zrna Fe-oxidů – goethitu (Gth) a pravděpodobně hematitu (Fe-ox) a sfaleritu (Sp). Přítomné jsou rovněž slídy (Mca) a křemen (Qz). B – Zrno pyritu s okrajem Fe-oxidu (pravděpodobně hematitu), zrna pyritu, uraninitu (Urn), zvětralého sfaleritu a minerální fáze obsahující směs Fe-K-Cl-S (Fe-K-Cl-S-fáze). Použité zkratky minerálů jsou převzaty z práce Warr (2021).

Vzorky z Namib Lead & Zinc obsahují železem bohaté minerální fáze – především pyrit, pyrhotin, sfalerit a sekundární Fe-oxidy a oxyhydroxydy (nejspíše se jedná o hematit a goethit). Z nerudných minerálů jsou dále zastoupeny slídy a křemen. Nalezeno bylo také zrno uraninitu a minerální fáze obsahující směs Fe-K-Cl-S. Zrna jsou často rozpraskaná či rozpadlá a mají alterační lemy složené z dříve zmíněných Fe-oxidů a Fe-oxyhydroxidů (Obr. 7).

Flotační odpady z lokality Rosh Pinah obsahují rudní minerály – pyrit, chalkopyrit, sfalerit. Vzorky vykazují vysoké zastoupení barytu a dalších minerálních fází bohatých Ba – norsethиту $[\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2]$, barytokalcitu $[\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2]$ a celsianu $(\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Zastoupené jsou také nerudní minerály – především dolomit, méně křemen, draselný živec a Mn-bohatý kalcit (Obr. 8).



Obr. 8. Snímky SEM-BSE vzorků flotačního odpadu frakce <math><48\ \mu\text{m}</math> z lokality Rosh Pinah – vzorky R1 (snímek A) a R2 (snímky B, C). A – Zrna barytu (Brt), barytokalcitu (BCal), celsianu (Cls), dolomitu (Dol), norsethиту (Nst), pyritu (Py), sfaleritu (Sp), Mn-kalcitu (Cal). B – Zrno dolomitu a norsethиту obklopené lemem barytu. C – Zrna barytu, chalkopyritu (Ccp), dolomitu, živce (Fsp), pyritu, křemene a sfaleritu. Použité zkratky minerálů jsou převzaty z práce Warr (2021).

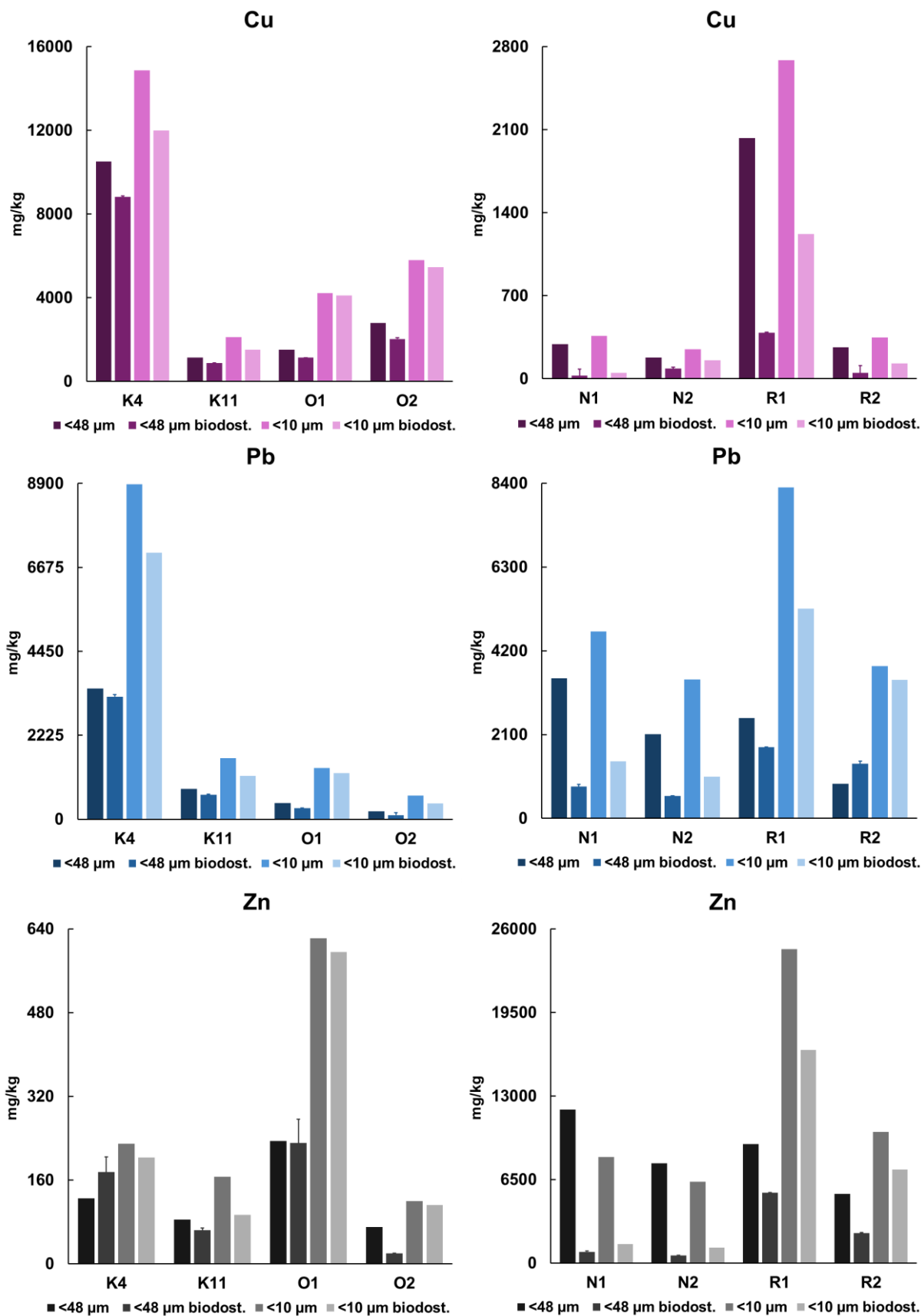
3.3 Biodostupnost rizikových prvků

Pro zhodnocení gastrické biodostupnosti byly za hlavní polutanty zvoleny Cu, Pb a Zn, které se ve všech odpadech vyskytují v nejvyšších obsazích. Biodostupné koncentrace vybraných rizikových prvků (Cu, Pb, Zn) a jejich biodostupná frakce (BAF) jsou shrnuty v Tab. 9. Porovnání celkové a biodostupné frakce je uvedeno na Obr. 9, biodostupná frakce (BAF) je pak znázorněna na Obr. 10.

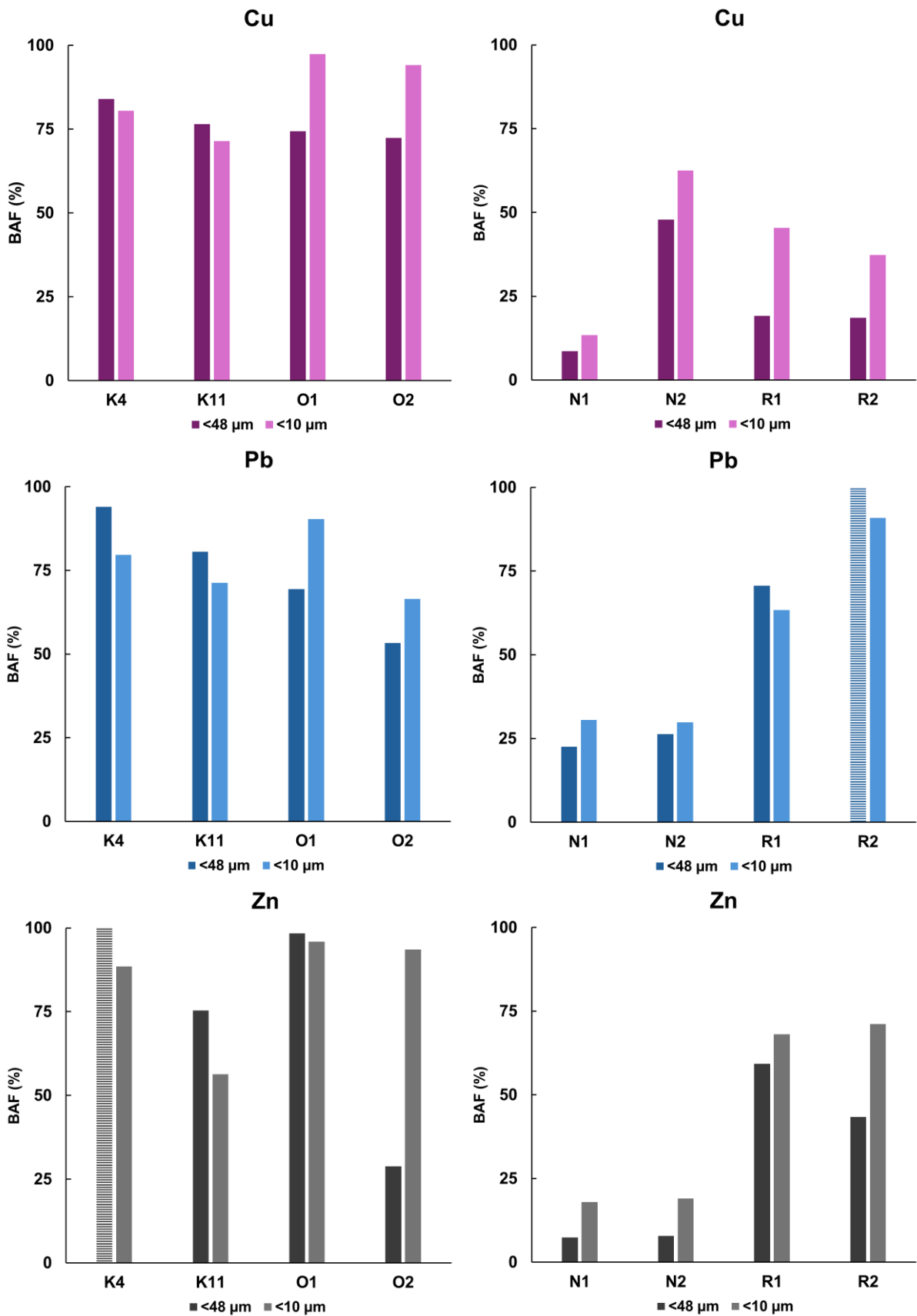
Vybrané rizikové prvky vykazují biodostupnost v rozmezí 25,1-12000 mg/kg pro Cu; 109-7070 mg/kg pro Pb a 20,2-16600 mg/kg pro Zn. Biodostupná frakce – BAF („bioaccessible fraction“) je uvedena procentech a představuje množství kontaminantu vyloučené z jeho celkové koncentrace ve studovaném materiálu a které je tak biodostupné pro živý organismus. Pro zájmové prvky BAF dosahuje: Cu (9-97 %), Pb (23-94 %), Zn (7-98 %). Hodnotu 100 % přesahovaly vzorky R2 <48 μm pro Pb (158 %) a K4 <48 μm pro Zn (140 %), důvodem může být například nehomogenita vzorku. Vyšší biodostupnosti rizikových prvků byly pozorovány v jemnozrnnějších frakcích prachu (<10 μm). Hodnota BAF je také obecně vyšší u frakce <10 μm, s výjimkou vzorků z lokality Kombat a biodostupné frakce pro Pb u vzorků z lokality Rosh Pinah, které vykazují opačný trend, ten může být způsoben například přítomností rozpustnějších minerálních fází v hrubších frakcích prachu.

Tab. 9. Biodostupné koncentrace rizikových prvků (mg/kg) a biodostupná frakce – BAF (%) ze studovaných flotačních odpadů pro frakce <48 μm a <10 μm.

vzorek	frakce	Cu		Pb		Zn	
		mg/kg	BAF (%)	mg/kg	BAF (%)	mg/kg	BAF (%)
K4	<48 μm	8810 ± 55,7	84	3250 ± 3,43	94	175 ± 29,5	140
	<10 μm	12000	80	7070	80	203	88
K11	<48 μm	866 ± 12,2	76	647 ± 17,2	81	63,9 ± 4,64	75
	<10 μm	1510	71	1150	71	93,8	56
O1	<48 μm	1130 ± 6	74	294 ± 4,72	69	231 ± 45,8	98
	<10 μm	4110	97	1220	90	596	96
O2	<48 μm	2020 ± 60,3	72	109 ± 3,43	53	20,2 ± 0,1	29
	<10 μm	5450	94	418	66	112	94
N1	<48 μm	25,1 ± 1,79	9	794 ± 26,7	23	882 ± 5,64	7
	<10 μm	48,2	13	1430	31	1480	18
N2	<48 μm	86 ± 0,07	48	557 ± 2,82	26	607 ± 4,1	8
	<10 μm	156	63	1040	30	1210	19
R1	<48 μm	388 ± 16,2	19	1780 ± 52	71	5490 ± 302	59
	<10 μm	1220	45	5260	63	16600	68
R2	<48 μm	49,3 ± 3,32	19	1370 ± 15,7	158	2330 ± 38	43
	<10 μm	130	37	3470	91	7280	71



Obr. 9. Porovnání celkové a biodostupné koncentrace vybraných rizikových prvků (Cu, Pb an Zn) ve vzorcích flotačních odpadů o frakcích <10 μm a <48 μm (v mg/kg).



Obr. 10. Biodostupné frakce (BAF) (v %) ve frakcích prachu <48 μm a <10 μm pro Cu, Pb a Zn ve vzorcích flotačních odpadů z lokalit v Namibii. Hodnoty přesahující 100 % jsou vyznačeny šrafovaně.

3.4 Expoziční scénáře

Rizikovost flotačních odpadů pro člověka závisí na množství prachu, kterému je člověk vystaven a které se mu do těla může dostat prostřednictvím ingescce či inhalace. Tato práce se zaměřuje na první případ, tedy příjem kontaminantu ingescí. Některé práce, např. Karadaş a Kara (2011) a US EPA (2011) předpokládají scénář s denním příjmem odpovídajícím 100 mg prachu za den pro děti i dospělé. V prašném prostředí Afriky to však mohou být hodnoty kolem 300 mg prachu za den a v extrémních případech udávají až 1000 mg za den (Smolders et al., 2019). Pro zjištění množství požitých kontaminantů byly proto zvoleny tři expoziční scénáře: 100 mg prachu/den, 300 mg prachu/den a 1000 mg prachu/den. K posouzení rizikovosti materiálů jsou zjištěné hodnoty srovnány s daty z kompilační práce Baarse et al. (2001), kde jsou uvedeny hodnoty tolerovatelného denního příjmu (TDI – tolerable daily intake) kontaminantů na tělesnou váhu člověka. Pro dítě se nejčastěji počítá s váhou 10 kg, pro dospělého pak s váhou 75 kg. Hodnoty kontaminantů přijatých při expozici 100, 300 a 1000 mg prachu/den na studovaných lokalitách a hodnoty TDI pro dítě a dospělého jsou shrnuty v Tab. 10.

Pro dítě vážící 10 kg odpovídají hodnoty TDI pro Cu 1400 µg/den, Pb 36 µg/den a Zn 5000 µg/den. Při příjmu 100 mg prachu za den byla tato hodnota překročena pouze pro Pb a to na řadě studovaných vzorků (Tab. 10). Hodnotu TDI Pb převyšuje v jednom případě až 20×, naopak podlimitní hodnoty vykazovalo Pb v obou vzorcích z lokality Oamites (O1 <48 µm, O2 <48 µm). Při expozici 300 mg prachu za den byly překročeny limity TDI pro Cu 1-3× ve třech vzorcích (K4 <48 µm a <10 µm, O2 <10 µm), pro Pb 2-59× (s výjimkou vzorku O2 <48 µm). Při požití 1000 mg prachu za den pak překračuje Cu limit 1-9× (ve vzorcích z lokalit Kombat a Oamites), Pb 1-196× (všechny vzorky) a Zn 1-3× (ve vzorcích z lokality Rosh Pinah).

Pro dospělého o váze 75 kg hodnoty TDI odpovídají 10500 µg/den pro Cu, 270 µg/den pro Pb a 37500 µg/den pro Zn. Pro první možný scénář (100 mg prachu za den) byla hodnota překročena u Pb 1-3× ve vzorcích z lokalit Kombat a Rosh Pinah. Při druhém scénáři (300 mg prachu za den) byly rovněž překročeny limity pro Pb (1-8×). Při nejhorším možném scénáři (1000 mg prachu za den) byly překonány hodnoty TDI pro Cu v případě vzorků z lokality Kombat. Olovo při tomto expozičním scénáři přesáhlo hodnotu TDI 2-26× (vyjma vzorků O1 <48 µm, O2 <48 µm). Zinek nedosáhl hodnoty tolerovatelného denního příjmu pro dospělého ani v jednom vzorku a není tak rizikem pro dospělou osobu.

Tab. 10. Množství kontaminantů přijaté za den ($\mu\text{g}/\text{den}$) pro scénáře požití 100 mg, 300 mg a 1000 mg prachu za den a porovnání s tolerovatelným denním příjmem (TDI) na základě kompilace práce Baarse et al. (2001). Množství kontaminantu přesahující hodnotu TDI pro dítě vážící 10 kg jsou vyznačena tučně, pro dospělého o váze 75 kg jsou tyto hodnoty podtrženy.

vzorek	frakce	100 mg prachu/den			300 mg prachu/den			1000 mg prachu/den		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
K4	<48 μm	881	<u>325</u>	17,5	2640	<u>976</u>	52,4	8810	<u>3250</u>	175
	<10 μm	1200	<u>707</u>	20,3	3590	<u>2120</u>	60,8	12000	<u>7070</u>	203
K11	<48 μm	86,6	64,7	6,39	260	194	19,2	866	<u>647</u>	63,9
	<10 μm	151	115	9,38	454	<u>346</u>	28,1	1510	<u>1150</u>	93,8
O1	<48 μm	113	29,4	23	337	88,3	69,1	1130	<u>294</u>	230
	<10 μm	411	122	59,6	1230	<u>367</u>	179	4110	<u>1220</u>	596
O2	<48 μm	202	10,9	2,02	606	32,8	6,06	2020	109	20,2
	<10 μm	545	41,8	11,2	1640	125	33,6	5450	<u>418</u>	112
N1	<48 μm	2,51	79,4	88,2	7,53	238	265	25,1	<u>794</u>	882
	<10 μm	4,82	143	148	14,5	<u>430</u>	445	48,2	<u>1430</u>	1480
N2	<48 μm	8,60	55,7	60,7	25,8	167	182	86	<u>557</u>	607
	<10 μm	15,6	104	120	46,9	<u>312</u>	361	156	<u>1040</u>	1200
R1	<48 μm	38,8	178	549	116	<u>533</u>	1650	388	<u>1780</u>	5490
	<10 μm	122	<u>526</u>	1660	366	<u>1580</u>	4990	1220	<u>5260</u>	16600
R2	<48 μm	4,93	137	233	14,8	<u>412</u>	699	49,3	<u>1370</u>	2330
	<10 μm	13	<u>347</u>	728	39	<u>1040</u>	2180	130	<u>3470</u>	7280
prvek		Cu	Pb	Zn						
μg prvku/kg těl. váhy/den		140	3,6	500						
dítě (10 kg)		1400	36	5000						
dospělý (75 kg)		10500	270	37500						

4. Diskuze

Odebrané vzorky flotačních odpadů vykazují zvýšené koncentrace potenciálně rizikových prvků: Ag (22,7 mg/kg), As (310 mg/kg), Cd (60,9 mg/kg), Cr (704 mg/kg), Cu (14900 mg/kg), Ni (92,4 mg/kg), Pb (8880 mg/kg), Sb (31,5 mg/kg), V (355 mg/kg), Zn (24400 mg/kg) a představují tak významné riziko pro zdraví místních obyvatel. Nejvyšší koncentrace prvků (kromě As a V) byly změřeny v nejjemnějších frakcích prachu (<10 µm), což je v souladu s poznatky ze starších studií, které byly provedeny v podobných oblastech (Ettler et al., 2020; 2022).

Z hlavních zkoumaných polutantů (Cu, Pb, Zn), byly změřeny nejvyšší biodostupné koncentrace Cu (12000 mg/kg) a Pb (7070 mg/kg) na lokalitě Kombat. Zinek dosahoval nevyšších biodostupných koncentrací ve vzorcích z lokality Rosh Pinah (16600 mg/kg).

Vyšší biodostupné koncentrace a vyšší hodnota BAF mohou souviset s přítomností relativně rozpustnějších minerálních fází (Ruby et al., 1999). Příkladem je vyšší množství rozpustnějších fází (sulfátů, karbonátů) ve vzorcích z lokality Kombat či vzorcích z lokality Rosh Pinah obsahujícími rovněž sulfáty a karbonáty. Opakem jsou flotační odpady z Namib Lead & Zinc, ve kterých se vyskytují především oxidy a sekundární Fe-oxyhydroxidy, které mohou imobilizovat některé polutanty, jak uvádí Sracek et al. (2014) ve studiích flotačních odpadů na lokalitě Kombat. Studované flotační odpady z lokality Namib Lead & Zinc dále obsahují Fe-Zn-sulfidy – minerální fáze s relativně nižší biodostupností rizikových prvků.

Množství rizikových prvků ve flotačních odpadech se rovněž může měnit s ročním obdobím; období sucha jsou spjata se vznikem sekundárních solí, které do své struktury mohou vázat rizikové prvky. V období dešťů pak dochází k rozpouštění těchto solí a možnému uvolnění rizikových prvků do okolního prostředí. Vzorky z období sucha tedy mohou obsahovat vyšší koncentrace mobilizovatelných polutantů oproti vzorkům z období dešťů. Tento jev byl pozorován na lokalitě Kombat, kde se koncentrace Cu a Pb ve vzorcích zvyšuje v období sucha 1,3× (Cu) a 1,4× (Pb) (Mileusnić et al., 2014).

Při expozici vůči nejnižšímu předpokládanému množství prachu za den (100 mg) byl přesáhnut hodnota tolerovatelného denního příjmu (TDI) u Pb pro dítě vážící 10 kg v téměř všech vzorcích. Vzhledem k rizikovosti Pb pro mladý organismus (poruchy vývoje, zažívací obtíže, poškození mozku a nervové soustavy, snížení nervového vývoje, zvýšená náchylnost ke vzniku rakoviny) (Bergdahl and Skerfving, 2022), jsou děti považovány za ohroženou věkovou kategorií.

Odpadní produkty ze zpracování rud z těžebních lokalit v Namibii mají negativní dopady na tamní životní prostředí a životy místních obyvatel. Ze starších studií Hahna et al. (2004), Kříbka et al. (2014) a Mileusnić et al. (2014) provedených na zmíněných lokalitách vyplývá, že odpadní materiály ze zpracování rud se nenachází jen na odkalištích, ale byly větrem odneseny i do nedalekého okolí, i když blízké sídelní útvary se nacházejí jen u odkališť Kombat a Rosh Pinah. Kromě rozsáhlých odkališť v blízkosti sídelních útvarů, farem a pastvin jsou nebezpečné rovněž pozůstatky po tehdejší důlní činnosti.

Hahn et al. (2004) udávají, že v okolí odkališť na lokalitách Oamites a Namib Lead & Zinc se nacházejí nezabezpečené vstupy do dolů a nestabilní důlní štoly. Ke zlepšení situace může pomoci oplocení nezajištěných prostor po hlubinné těžbě a zabránění úniku prachu z odkaliště například pokryvem, fytostabilizací či zavodněním povrchu odkališť. Podle studie Kříbka et al. (2014) na lokalitě Rosh Pinah se zavodnění odkaliště jeví jako velmi účinné řešení.

5. Závěr

Vzorky flotačních odpadů ze čtyř studovaných lokalit v Namibii byly studovány pomocí chemické a mineralogické analýzy, byl proveden test gastrické biodostupnosti (pro frakce <10 μm a <48 μm) a byly stanoveny expoziční scénáře simulující ohrožení zdraví obyvatel.

Ve vzorcích flotačních odpadů byly změřeny vysoké koncentrace Ag (22,7 mg/kg), As (310 mg/kg), Cd (60,9 mg/kg), Cr (704 mg/kg), Cu (14900 mg/kg), Ni (92,4 mg/kg), Pb (8880 mg/kg), Sb (31,5 mg/kg), V (355 mg/kg) a Zn (24400 mg/kg). Nejvyšší množství rizikových prvků byla až na výjimky změřena ve frakci <10 μm . Mineralogická analýza prokázala, že flotační odpady jsou složeny z primárních minerálních fází – zbytků původní sulfidické rudy (chalkopyritu, pyritu, pyrhotinu, sfaleritu), hlušiny (karbonátů, živců, slíd) a novotvořených minerálních fází (oxyhydroxidů Fe, solí a sekundárních minerálních fází obsahujících směs potenciálně rizikových prvků). Frakce prachu <48 μm a <10 μm , které mohou být vdechnuty či pozřeny byly použity v testu gastrické biodostupnosti. Pro hlavní zkoumané kontaminanty (Cu, Pb, Zn) byly vypočteny biodostupné frakce (BAF), které dosahují vysokých hodnot. Vyšší biodostupnost prvků pravděpodobně souvisí s jejich vazbou v relativně rozpustnějších minerálních fázích (sulfáty, karbonáty), naopak nižší biodostupnost vykazují prvky vázané v sekundárních Fe-oxidech a sulfidech, které jsou v simulovaných gastrických podmínkách stabilnější.

I při nejkonzervativnějším expozičním scénáři (pozření 100 mg prachu za den) byly hodnoty TDI u Pb pro dítě vážící 10 kg překročeny téměř ve všech vzorcích. S ohledem na nebezpečnost Pb především pro děti je tato věková kategorie velmi ohroženou skupinou.

Ze všech studovaných lokalit lze označit lokalitu Namib Lead & Zinc za oblast s relativně nejmenšími riziky. Hlavní polutanty zde dosahují nižších koncentrací oproti ostatním lokalitám a hodnoty BAF jsou rovněž relativně nižší. Na rozdíl od ostatních oblastí se v okolí odkališť této lokality nenachází rozsáhlé sídelní útvary, farmy či pastviny – v ohrožení jsou tak především pracovníci zajišťující údržbu dolů.

Vysoké koncentrace rizikových prvků ve flotačních odpadech ze studovaných oblastí mohou představovat významné zdravotní riziko pro místní populaci zejména na lokalitách Kombat a Rosh Pinah, kde se sídelní útvary a farmy nacházejí v těsné blízkosti odkališť, neboť lidé jsou zde vystaveni velkému množství prachu, který může být neúmyslně vdechnut či spolknut. Jedním z možných řešení, jak snížit množství uniklého prachu do ovzduší, je zabránit vysušení odkališť a následné větrné erozi. Toho lze dosáhnout například zavodněním povrchu odkaliště či fytostabilizací.

Použitá literatura

- Alchin, D.J., Moore, J.M., 2005. A review of the Pan-African, Neoproterozoic Rosh Pinah Zn-Pb deposit, southwestern Namibia. *South Afr. J. Geol.* 108, 1, 71–86.
- Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry, in: Blowes, D.W., Jambor, J.L. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes, Short Course Handbook* (Mineralogical Association of Canada). Mineralogical Association of Canada, Ont., Canada, pp. 247–270.
- Baars, A.J., Theelen, R.M.C., Janssen, P.J.C.M., Meijerink, M.C.M., Verdam, L., Zeilmaker, M.J., Hesse, J.M., van Apeldoorn, M.E., 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels, RIVM report 711701 025. Bilthoven, The Netherlands.
- Basson, I.J., McCall, M.-J., Andrew, J., Daweti, E., 2018. Structural controls on mineralisation at the Namib Lead and Zinc Mine, Damara Belt, Namibia. *Ore Geol. Rev.* 95, 931–944.
- Bergdahl, I.A., Skerfving, S., 2022. Chapter 19 - Lead, in: Nordberg, G.F., Costa, M. (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition)*. Academic Press, pp. 427–493.
- Cairncross, B., Fraser, A., 2012. The Rosh Pinah Lead-Zinc Mine, Namibia. *Rocks & Minerals* 87, 5, 398–409.
- Casteel, S.W., Weis, C.P., Henningsen, G.M., Brattin, W.J., 2006. Estimation of Relative Bioavailability of Lead in Soil and Soil-Like Materials Using Young Swine. *Environ. Health Perspect.* 114, 8, 1162–1171.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2007. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health. Summary tables, Table 1. Canadian soil quality guidelines. Update 7.0. CCME Ottawa, Canada.
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.* 433, 58–73.
- Deane, J.G., 1995. The structural evolution of the Kombat deposits, Otavi Mountainland, Namibia. *Communs geol. Surv. Namibia* 10, 99–107.
- Dodd, M., Lee, D., Nelson, J., Verenitch, S., Wilson, R., 2024. In vitro bioaccessibility round robin testing for arsenic and lead in standard reference materials and soil samples. *Integr. Environ. Asses. Manag.* (v tisku), <https://doi.org/10.1002/ieam.4891>.
- Dold, B., Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor.* 74, 1-3, 3–55.
- Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Veselovský, F., Mihaljevič, M., Vaněk, A., Penížek, V., Majer, V., Sracek, O., Mapani, B., Kamona, F., Nyambe, I., 2016. Composition and fate of mine- and smelter-derived particles in soils of humid subtropical and hot semi-arid areas. *Sci. Total Environ.* 563–564, 329–339.
- Ettler, V., Cihlová, M., Jarošíková, A., Mihaljevič, M., Drahot, P., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Klementová, M., Engel, Z., Kamona, F., Mapani, B., 2019. Oral bioaccessibility of metal(loid)s in dust materials from mining areas of northern Namibia. *Environ. Int.* 124, 205–215.
- Ettler, V., Štěpánek, D., Mihaljevič, M., Drahot, P., Jedlička, R., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Nyambe, I., 2020. Slag dusts from Kabwe (Zambia): Contaminant mineralogy and oral bioaccessibility. *Chemosphere* 260, 127642.
- Ettler, V., Hladíková, K., Mihaljevič, M., Drahot, P., Culka, A., Jedlicka, R., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Bagai, Z., 2022. Contaminant Binding and Bioaccessibility in the Dust From the Ni-Cu Mining/Smelting District of Selebi-Phikwe (Botswana). *GeoHealth* 6, e2022GH000683.

- Ettler, V., Raus, K., Mihaljevič, M., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Koubová, M., Mapani, B., 2023. Bioaccessible metals in dust materials from non-sulfide Zn deposit and related hydrometallurgical operation. *Chemosphere* 345, 140498.
- Ferenci, P., 2004. Pathophysiology and Clinical Features of Wilson Disease. *Metab. Brain Dis.* 19, 229–239.
- Franco-Hernández, M.O., Vásquez-Murrieta, M.S., Patiño-Siciliano, A., Dendooven, L., 2010. Heavy metals concentration in plants growing on mine tailings in Central Mexico. *Bioresour. Technol.* 101, 11, 3864–3869.
- Fuerstenau, M.C., Woods, R., Chander, S., 2007. Sulfide mineral flotation, in: *Froth Flotation: A Century of Innovation*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo., IX. 1., 830, pp. 425–465.
- Goix, S., Uzu, G., Oliva, P., Barraza, F., Calas, A., Castet, S., Point, D., Masbou, J., Duprey, J.L., Huayta, C., Chincheros, J., Gardon, J., 2016. Metal concentration and bioaccessibility in different particle sizes of dust and aerosols to refine metal exposure assessment. *J. Hazard. Mater.* 317, 552–562.
- Grace, E.J., MacFarlane, G.R., 2016. Assessment of the bioaccumulation of metals to chicken eggs from residential backyards. *Sci. Total Environ.* 563–564, 256–260.
- Hahn, L., Solesbury, F., Mwiya, S., 2004. Report : Assessment of Potential Environmental Impacts and Rehabilitation of Abandoned Mine Sites in Namibia. *Communs geol. Surv. Namibia* 13, 85–91.
- Hasheela, I., Schneider, G.I.C., Ellmies, R., Haidula, A., Leonard, R., Ndalulilwa, K., Shigwana, O., Walmsley, B., 2014. Risk assessment methodology for shut-down and abandoned mine sites in Namibia. *J. Geochem. Explor.* 144, 572–580.
- Hayes, S.M., Webb, S.M., Bargar, J.R., O'Day, P.A., Maier, R.M., Chorover, J., 2012. Geochemical Weathering Increases Lead Bioaccessibility in Semi-Arid Mine Tailings. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11, 5834–5841.
- Heyder, J., Gebhart, J., Rudolf, G., Schiller, C.F., Stahlhofen, W., 1986. Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005–15 µm. *J. Aerosol Sci.* 17, 5, 811–825.
- Jandová, J., Vu, H.N., Dvořák, P., 2018. Fyzikálně-chemické způsoby rozdělování, in: *Metody výroby neželezných kovů a zpracování odpadů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, pp. 39–44.
- Karadaş, C., Kara, D., 2011. In vitro gastro-intestinal method for the assessment of heavy metal bioavailability in contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 620–628.
- Kastury, F., Smith, E., Karna, R.R., Scheckel, K.G., Juhasz, A.L., 2018. An inhalation-ingestion bioaccessibility assay (IIBA) for the assessment of exposure to metal(loid)s in PM10. *Sci. Total Environ.* 631–632, 92–104.
- Khelifi, F., Caporale, A.G., Hamed, Y., Adamo, P., 2021. Bioaccessibility of potentially toxic metals in soil, sediments and tailings from a north Africa phosphate-mining area: Insight into human health risk assessment. *J. Environ. Manag.* 279, 111634.
- Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., 2014. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Appl. Geochem.* 51, 229–245.
- Kottke, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., Rubel, F., 2006. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorol. Z.* 15, 3, 259–263.
- Kříbek, B., Majer, V., Pašava, J., Kamona, F., Mapani, B., Keder, J., Ettler, V., 2014. Contamination of soils with dust fallout from the tailings dam at the Rosh Pinah area, Namibia: Regional assessment, dust dispersion modeling and environmental consequences. *J. Geochem. Explor.* 144, 391–408.

- Křibek, B., Majer, V., Knésl, I., Keder, J., Mapani, B., Kamona, F., Mihaljevič, M., Ettler, V., Penížek, V., Vaněk, A., Sracek, O., 2016. Contamination of soil and grass in the Tsumeb smelter area, Namibia: Modeling of contaminants dispersion and ground geochemical verification. *Appl. Geochem.* 64, 75–91.
- Lee, J.E., Glenister, D.A., 1976. Stratiform sulfide mineralization at Oamites copper mine, South West Africa. *Econ. Geol.* 71, 1, 369–383.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochem.* 57, 157–177.
- Lottermoser, B.G., 2010. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, 3rd ed. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 410 p.
- Mainama, J., Wanless, M., van Graan, J., McDonald, A., 2024. Independent Technical Report for Kombat's Asis West Mine, Namibia (Technical Report No. 604971). SRK Consulting (South Africa) (Pty) Ltd, 265 Oxford Rd Illovo 2196 Johannesburg South Africa.
- Mileusnić, M., Mapani, B.S., Kamona, A.F., Ružičić, S., Mapaire, I., Chimwamurombe, P.M., 2014. Assessment of agricultural soil contamination by potentially toxic metals dispersed from improperly disposed tailings, Kombat mine, Namibia. *J. Geochem. Explor.* 144, 409–420.
- Molina, R.M., Schaidler, L.A., Donaghey, T.C., Shine, J.P., Brain, J.D., 2013. Mineralogy affects geoavailability, bioaccessibility and bioavailability of zinc. *Environ. Pollut.* 182, 217–224.
- Møller, L.B., Aaseth, J., 2022. Chapter 10 - Copper, in: Nordberg, G.F., Costa, M. (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition)*. Academic Press, pp. 243–266.
- Morman, S.A., Plumlee, G.S., 2013. The role of airborne mineral dusts in human disease. *Aeolian Res.* 9, 203–212.
- Namib Lead & Zinc Mining, 2024. *Namib Lead & Zinc Mining – Operations*. <https://www.namibleadzinc.com/operations> (12. 3. 2024).
- Nejeschlebová, L., Sracek, O., Mihaljevič, M., Ettler, V., Křibek, B., Knésl, I., Vaněk, A., Penížek, V., Dolníček, Z., Mapani, B., 2015. Geochemistry and potential environmental impact of the mine tailings at Rosh Pinah, southern Namibia. *J. Afr. Earth Sci.* 105, 17–28.
- North River Resources, 2024. *Operations Namibia – Namib Lead-Zinc Project*. <https://www.northriverresources.com/project-namib.html> (13. 3. 2024).
- Park, S.S., Wexler, A.S., 2008. Size-dependent deposition of particles in the human lung at steady-state breathing. *J. Aerosol Sci.* 39, 3, 266–276.
- Plumlee, G.S., 1999. The Environmental Geology of Mineral Deposits, in: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J., Filipek, L.F. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Society of Economic Geologists, 7811 Shaffer Parkway, Littleton, CO 80127, pp. 71–116.
- Plumlee, G.S., Morman, S.A., 2011. Mine Wastes and Human Health. *Elements* 7, 6, 399–404.
- Plumlee, G.S., Morman, S.A., Ziegler, T.L., 2006. The Toxicological Geochemistry of Earth Materials: An Overview of Processes and the Interdisciplinary Methods Used to Understand Them. *Rev. Mineral. Geochem.* 64, 1, 5–57.
- Plumlee, G.S., Ziegler, T.L., 2007. The Medical Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials, in: Lollar, B.S. (Ed.), *Environmental Geochemistry: Treatise on Geochemistry*, Elsevier, pp. 1–61.
- Rosh Pinah Zinc, 2024. *Project RP2.0*. <https://www.roshpinahzinc.com> (12. 3. 2024).
- Ruby, M.V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D.E., Casteel, S.W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappell, W., 1999. Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 33, 21, 3697–3705.

Salom, A.T., Kivinen, S., 2020. Closed and abandoned mines in Namibia: a critical review of environmental impacts and constraints to rehabilitation. *S. Afr. Geogr. J.* 102, 3, 389–405.

SASSCAL WeatherNet, 2024. Weather stations in Namibia. <https://sasscalweathernet.org/index.php?MIsoCode=NA> (1. 5. 2024).

Schlesinger, M.E., Sole, K.C., Davenport, W.G., King, M.J., 2011. Chapter 4 - Production of Cu Concentrate from Finely Ground Cu Ore, in: *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK, pp. 51–70.

Siciliano, S.D., James, K., Zhang, G., Schafer, A.N., Peak, J.D., 2009. Adhesion and Enrichment of Metals on Human Hands from Contaminated Soil at an Arctic Urban Brownfield. *Environ. Sci. Technol.* 43, 16, 6385–6390.

Smolders, E., Roels, L., Kuhangana, T.C., Coorevits, K., Vassilieva, E., Nemery, B., Lubaba Nkulu, C.B., 2019. Unprecedentedly High Dust Ingestion Estimates for the General Population in a Mining District of DR Congo. *Environ. Sci. Technol.* 53, 13, 7851–7858.

Sracek, O., Mihaljevič, M., Křibek, B., Majer, V., Filip, J., Vaněk, A., Penížek, V., Ettler, V., Mapani, B., 2014. Geochemistry of mine tailings and behavior of arsenic at Kombat, northeastern Namibia. *Environ. Monit. Assess.* 186, 4891–4903.

Steven, N.M., 1992. Note: The potential for stratabound copper(-silver-platinum) mineralisation in the Rehoboth-Dordabis-Witvlei area, central Namibia: a new approach. *Communs geol. Surv. Namibia* 8, 161–165.

Thomas, A.N., Root, R.A., Lantz, R.C., Sáez, A.E., Chorover, J., 2018. Oxidative Weathering Decreases Bioaccessibility of Toxic Metal(loid)s in PM10 Emissions From Sulfide Mine Tailings. *GeoHealth* 2, 118–138.

Trigon Metals, 2024. Kombat Mine. <https://trigonmetals.com/kombat-mine/> (12.3. 2024).

US EPA, 2011. Chapter 5—Soil and Dust Ingestion, in: *Exposure Factors Handbook: 2011 Edition*. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), National Center for Environmental Assessment, Washington, DC.

US EPA, 2017. Method 1340 In vitro bioaccessibility assay for lead in soil, Hazardous waste test methods, SW 846, US EPA, Washington.

U.S. Geological Survey, 2022. Mineral commodity summaries 2022. U.S. Geological Survey.

Uugwanga, M.N., Kgabi, N.A., 2020. Assessment of metals pollution in sediments and tailings of Klein Aub and Oamites mine sites, Namibia. *Environmental Advances* 2, 100006.

Uugwanga, M.N., Kgabi, N.A., 2021. Dilution and dispersion of particulate matter from abandoned mine sites to nearby communities in Namibia. *Heliyon* 7, e06643.

Wang, L., Li, Y., Wang, H., Cui, X., Wang, X., Lu, A., Wang, X., Wang, C., Gan, D., 2017. Weathering behavior and metal mobility of tailings under an extremely arid climate at Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit, Western China. *J. Geochem. Explor.* 173, 1–12.

Warr, L.N., 2021. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* 85, 3, 291–320.

Weather Spark, 2024. Climate and Average Weather Year Round in Otavi. <https://weatherspark.com/y/81941/Average-Weather-in-Otavi-Namibia-Year-Round#Sections-Wind> (21. 4. 2024).

Webster, R., Hall, A., Lintvelt, L., Welsh, R., Molavi, M., Eng, P., 2021. Rosh Pinah Expansion “RP2.0” NI 43-101 Feasibility Study (Technical Report No. 119072). AMC Consultants Pty Ltd, Level 29, 140 William Street Melbourne Vic 3000, Australia.

Wolf, J., Sandstead, H.H., Rink, L., 2022. Chapter 38 - Zinc, in: Nordberg, G.F., Costa, M. (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition)*. Academic Press, pp. 963–984.

Yamamoto, N., Takahashi, Y., Yoshinaga, J., Tanaka, A., Shibata, Y., 2006. Size Distributions of Soil Particles Adhered to Children's Hands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 157–163.