

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**  
**Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů**

Geologie  
Geologie životního prostředí



**Bc. Lucie Kovářová**

Speciace kovů v pevné fázi v tropických půdách silně znečištěných metalurgií mědi

Solid phase speciation of heavy metals in tropical soils highly contaminated by copper  
metallurgy

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha 2013

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci zpracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité zdroje literatury.

V Praze dne 8.8.2013

Podpis

## **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěla poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce, za jeho trpělivost a cenné rady, které mi během jejího zpracování poskytl. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří mi pomáhali s analýzou vzorků jmenovitě Marii Fayadové za pomoc v laboratoři, Mgr. Petru Drahotovi Ph.D, RNDr. Oněji Šebkovi a Mgr. Martinu Rackovi za instrumentální analýzy. Také bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za psychickou i finanční podporu.

Tato diplomová práce byla financována projektem GAČR 210/12/1413.

## Abstrakt

Šest vzorků svrchních i spodních půdních horizontů z nezalesněných i zalesněných půdních profilů z okolí Cu-Co hutě Mufulira v provincii Coppertbelt (Zambie) bylo zkoumáno za účelem studia speciace a vazby hlavních polutantů (Cu, Co, Pb, Zn) v pevné fázi. K výzkumu byly použity metody sekvenční extrakční analýzy (SEA), rentgenové difrakční analýzy (XRD) a skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzní spektrometrií (SEM/EDS). Nejvyšší naměřené celkové koncentrace kovů byly zjištěny v půdních vzorcích z nezalesněných oblastí vzdálených 3,6 a 8 km od hutě; Cu: 12 600 mg/kg, Co: 42,4 mg/kg, Pb: 40,6 mg/kg, Zn: 65,2 mg/kg. Měď byla nejmobilnějším kontaminantem, neboť se vyskytovala ve zvýšených koncentracích i ve spodních půdních horizontech kontaminovaných profilů, se značným podílem ve vyměnitelné frakci sekvenční extrakce (19,3-25 mg/kg, 21-30 % celkové koncentrace Cu). Ve vzorcích odseparované těžké půdní frakce byly kromě litogenních částic nalezeny také antropogenní částice pocházející z těžby a hutnění Cu. Tyto fáze bohaté na Cu případně Co byly pomocí SEM/EDS identifikovány jako sulfidy a oxidy Cu-(Fe) variabilního složení, sulfáty nebo ryzí Cu. Identifikované částice sférického tvaru pravděpodobně pocházejí z metalurgických procesů a byly složeny zejména ze sulfidů Cu (např. chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), kovelín ( $\text{CuS}$ ), spionkopit ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ )) nebo ryzí Cu), ostrohranné částice pocházející pravděpodobně ze zpracování rudy byly tvořeny sulfidy Cu-Fe, zejména chalkopyritem ( $\text{CuFeS}_2$ ). Měď v oxidech byla přítomna zejména jako tenorit ( $\text{CuO}$ ), delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ) nebo v hydratovaných sekundárních oxidech Fe.

## Abstract

Six soil samples corresponding to selected horizons (both topsoil and subsurface layers) from the forested and unforested soil profiles located in the vicinity of Mufulira Cu-Co smelter in the Copperbelt Province (Zambia) were investigated, in order to describe binding of main metal contaminants (Cu, Co, Pb, Zn) to soil constituents with a special emphasis on solid phase speciation. Sequential extraction procedure (SEP), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled to energy dispersion spectrometry (SEM/EDS) were used in this study. The highest bulk concentrations were found in soil samples from grassland areas located 3.6 and 8 kilometers from the smelter (Cu: 12 600 mg/kg, Co: 42.4 mg/kg, Pb: 40.6 mg/kg, Zn: 65.2 mg/kg). Copper was found to be the most mobile contaminant, also present in elevated concentrations in the subsurface soil layers of highly contaminated profiles, with substantial amount bound in the exchangeable chemical fraction (19.3-25 mg/kg, 21-30 % of bulk Cu concentration). Besides the presence of lithogenic minerals, anthropogenic phases originating from mining and smelting activities were also observed in the heavy mineral soil fraction. These anthropogenic particles enriched in Cu or Co were identified by SEM/EDS as Cu-(Fe) oxides or sulphides of variable composition, sulphates or metallic Cu. Anthropogenic spherical particles were smelter-derived and were mainly composed of Cu sulphides (e.g. chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covellite ( $\text{CuS}$ ) or spionkopite ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ )), while angular grains of mining-derived particles were composed mainly of Cu-Fe sulphides (chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ ). Copper also formed oxides with predominant occurrence of tenorite ( $\text{CuO}$ ), delafossite ( $\text{CuFeO}_2$ ) or hydrated secondary Fe oxides.

## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	1
<b>2. KONTAMINACE PŮD V OKOLÍ HUTÍ</b> .....	2
2.1 LITOGENNÍ/ANTROPOGENNÍ ZDROJE KOVŮ V PŮDÁCH.....	2
2.2 PLOŠNÁ DISTRIBUCE KONTAMINANTŮ.....	5
2.3 CHEMICKÁ FRAKCIONACE A MOBILITA KOVŮ V PŮDÁCH .....	6
2.3.1 Speciace kovů a metody stanovení .....	6
2.3.2 Speciace kovů a jejich mobilita v kontaminovaných půdách.....	8
<b>3. HUTNÍ EMISE A JEJICH ALTERAČNÍ PRODUKTY</b> .....	12
3.1 POPÍLKY, JEJICH FÁZOVÉ SLOŽENÍ A STABILITA .....	12
3.2 STRUSKY, JEJICH FÁZOVÉ SLOŽENÍ A STABILITA .....	15
<b>4. MATERIÁL</b> .....	20
4.1 OBLAST VÝZKUMU.....	20
4.1.1 Stručná geologie Copperbeltu a těžená ruda .....	20
4.1.2 Hutnictví v Mufulire a kontaminace půd.....	21
4.2 ODBĚR, PŘÍPRAVA A CHARAKTERISTIKA PŮD .....	22
<b>5. METODIKA</b> .....	25
5.1 SEKVENČNÍ EXTRAKČNÍ ANALÝZA (SEA) .....	25
5.1.1 Kontrola správnosti SEA.....	25
5.2 STUDIUM MINERALOGIE .....	26
5.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	27
5.2.2 Optická mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	27
<b>6. VÝSLEDKY</b> .....	28
6.1 PLOŠNÁ DISTRIBUCE KOVŮ VE SVRCHNÍCH VRSTVÁCH PŮD .....	28
6.2 FRAKCIONACE KOVŮ V PŮDNÍCH HORIZONTECH.....	29
6.2.1 Kobalt .....	29
6.2.2 Měď .....	29
6.2.3 Olovo .....	30
6.2.4 Zinek.....	30

6.3	MINERALOGIE TĚŽKÉ MINERÁLNÍ FRAKCE STUDOVANÝCH HORIZONTŮ .....	32
6.3.1	Výsledky RTG difrakce (XRD) .....	32
6.3.2	Výsledky optické a skenovací elektronové mikroskopie .....	34
7.	<b>DISKUZE</b> .....	42
8.	<b>ZÁVĚR</b> .....	46
9.	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	47
	<b>PŘÍLOHA I</b> .....	51

## Seznam obrázků

Obr. 1. Distribuce prvků typických pro hutní emise v oblasti Copperbelt. (Kříbek et al., 2010). .....	3
Obr. 2. Distribuce prvků typických pro podložní horniny v oblasti Copperbelt se znázorněním hranice hornin ze série Katanga (Kříbek et al., 2010). ....	4
Obr. 3. Koncentrace Cu ve svrchních vrstvách půd v severní části zambijského Copperbeltu. (Kříbek et al., 2010). ....	5
Obr. 4. Chemická frakcionace As, Co, Cu, Pb a Zn ve vybraných silně kontaminovaných půdních profilech v blízkosti hutě Nkana (Copperbelt, Zambie) (Ettler et al., 2011). ....	10
Obr. 5. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (zobrazení ve zpět odražených elektronech, BSE) znázorňující distribuce Ni, Cu a S v sulfidických inkluzích sférických částic. Mineralogické složení jednotlivých inkluzí je uvedeno pod každým snímkem (Lanteigne et al., 2012). ....	13
Obr. 6. Mikrofotografie z transmisní elektronové mikroskopie zobrazující sulfidy Cu identifikované ve vzorcích popílku z Cu hutě v Mufuliře (Vítková et al., 2011). ....	15
Obr. 7. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (BSE) zobrazující fázové složení strusek z hutě Nkana (Copperbelt, Zambie) (Vítková et al., 2010). ....	16
Obr. 8. a) historická skládka strusek (1930-2009) a drtiče na strusku u hutě Nkana, Zambie; b) struskový materiál po flotaci těžké frakce deponovaný na povrch odkaliště starých důlních odpadů, Tsumeb, Namibie (foto: V. Ettler). ....	18
Obr. 9. Vyznačení míst vzorkování v okolí hutě Mufulira a celkové koncentrace Cu jako hlavního kontaminantu v povrchových vrstvách půd a ve spodních půdních horizontech (70-90 cm). Upraveno podle Kříbka et al. (2010), lokalizaci profilů v programu Surfer provedl RNDr. Vladimír Majer (ČGS). ....	23



Obr. 10. Distribuce kovů v jednotlivých půdních horizontech mezi chemickými frakcemi získanými sekvenční extrakční analýzou.....	31
Obr. 11. Záznamy XRD difrakce studovaných půdních vzorků včetně identifikace nalezených minerálů. ....	33
Obr. 12. Mikrofotografie ze SEM (BSE) zobrazující prostorově rozložení a uspořádání fází a minerálů ve vzorcích těžké frakce ze vzorků půd F1 (nejvíce kontaminovaný), A1, O1 a v referenčním vzorku H1. ....	36
Obr. 13. Reprezentativní mikrofotografie ze SEM (BSE) detailního uspořádání antropogenních i litogenních částic v nejvíce kontaminovaném horizontu F1.....	37
Obr. 14. Mikrofotografie ze SEM (BSE) vybraných oxidických a sulfidických fází s obsahy Cu. ....	38
Obr. 15. Chemické složení Cu-Fe sulfidů nalezených v těžké frakci půdních vzorků a umístěných v diagramu izotermálního systému Cu-Fe-S při teplotě 800 °C (Raghavan, 2006). ....	39

## Seznam tabulek

Tabulka 1. Celkové chemické složení popílku z Cu hutě (Mufulira, Copperbelt, Zambie) (Vítková et al., 2011).....	14
Tabulka 2. Primární fáze ze strusek získané pomocí rentgenové difrakce a elektronové mikroanalýzy, Tsumeb, Namibie (normální font – obě metody, kurzíva – pouze elektronová mikrosonda) (Ettler et al., 2009). ....	19
Tabulka 3. Popis a lokalizace půdních profilů (Ettler et al., 2013).....	24
Tabulka 4. Fyzikálně-chemické parametry studovaných půdních profilů, kovy stanoveny celkovým chemickým rozkladem (Ettler et al., 2013).....	24
Tabulka 5. Ověření kvality měření SEA pomocí standardního referenčního materiálu BCR 483 (naměřené a certifikované hodnoty). ....	26
Tabulka 6. Celkové koncentrace studovaných kovů v jednotlivých horizontech vypočtené jako $\Sigma$ frakcí ze SEA.....	28
Tabulka 7. Reprezentativní bodové chemické analýzy sulfidů a kovů v těžké půdní frakci včetně vypočtených strukturních vzorců. ....	40
Tabulka 8. Reprezentativní bodové chemické analýzy oxidů a sulfátů v těžké půdní frakci včetně vypočtených strukturních vzorců. ....	41

## **Seznam příloh**

<b>Příloha I.</b> Výsledky chemické frakcionace kontaminantů.....	52
---	----

## 1. ÚVOD

Antropogenní aktivity, jako je těžba a tavení rud a ostatní procesy s tímto spojené, jsou významným zdrojem místního i regionálního znečištění zemského povrchu. Emitované hutní částice s obsahem kovů a metaloidů a také oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>) ovlivňují kvalitu půdních a vodních ekosystémů a mají dopad i na lidské zdraví. Hutě jsou považovány za bodové zdroje znečištění, kde koncentrace kovů a metaloidů deponovaných do okolního prostředí klesají se vzdáleností od zdroje. Mobilita, biodostupnost a celkově toxicita kovů závisí na rozpustnosti a reaktivitě deponovaného materiálu, proto je důležitá identifikace vazby kontaminantů v těchto částicích a to zejména při studiu environmentálního rizika spjatého s mobilitou kovu a ke stanovení efektivních remediačních postupů při sanaci takto kontaminovaných prostředí (Lanteigne et al., 2012).

Cílem této diplomové práce bylo stanovit speciaci kovů v pevné fázi v tropických půdách v okolí měděné hutě Mufulira v oblasti Copperbelt v Zambii pomocí metody sekvenční extrakční analýzy, skenovací elektronové mikroskopie a rentgenové difrakční analýzy a navázat tak na diplomovou práci Ladislava Konečného z roku 2010, který studoval distribuci kovů v těchto půdách pouze na základě jejich celkového obsahu a extrahovatelnosti. Některé výsledky z této práce se staly součástí publikace s názvem „Pollutant distribution and solid speciation in soils from the copper mining/smelting area (Mufulira, Zambian Copperbelt)“, která byla zaslána v prosinci 2012 do recenzního řízení do časopisu Geoderma.

## **2. KONTAMINACE PŮD V OKOLÍ HUTÍ**

Řada studií ukázala, že emise produkované při hutnění barevných kovů obsahují vysoké koncentrace kovů a metaloidů, a to zejména Cu, Pb, Zn, As, Hg, Co, Cr a Ni (Ettler et al., 2011; Kříbek et al., 2010; Chopin a Alloway, 2007; Adamo et al., 2001). Za hlavní zdroje kontaminace půd výše zmíněnými prvky jsou považovány prachové částice vzniklé manipulací s rudou a její úpravou, popílký z hutí vzniklé při zpracování rudy a úpravě strusek a prach uvolněný z vyschlých částí odkališť a z úložišť strusek. Často se v emisích objevuje také SO<sub>2</sub> (Meter et al., 1999), které se uvolňuje z pecí při pražení a hutnění rudního koncentrátu nebo při opětovném zpracovávání strusky (Kříbek et al., 2010). Při studiu kontaminovaných půd je kladen důraz zejména na zdroj kontaminantů, faktory ovlivňující jejich migraci včetně způsobu vazby kovu/metaloidu na půdní komponenty a faktory určující mobilitu těchto prvků v půdním roztoku (Kříbek et al., 2010).

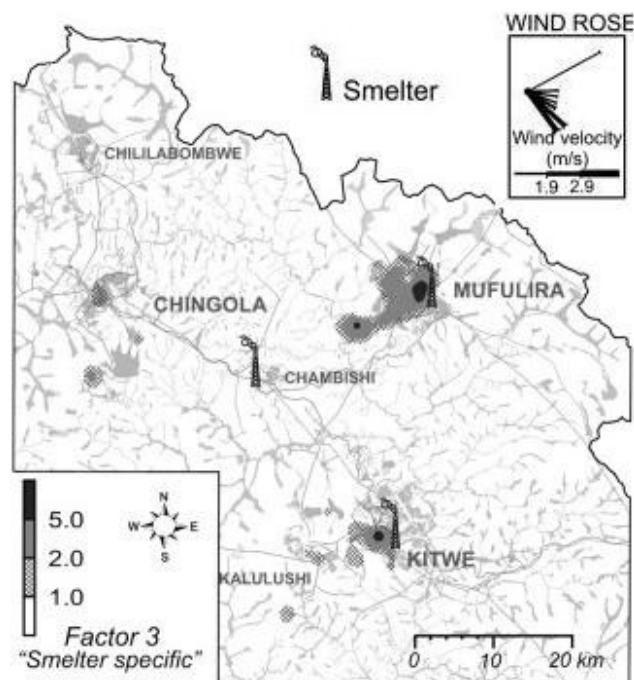
### **2.1 Litogenní/antropogenní zdroje kovů v půdách**

Studiem rozdílů mezi litogenními a antropogenními zdroji kovů a metaloidů v průmyslových oblastech se zabývali například Kříbek et al. (2010), Gregurek et al. (1998) nebo Karczewska (1996). Karczewska (1996) studovala přítomnost kovů v půdách ovlivněných emisemi z metalurgie mědi v jihozápadní části Polska. Za typicky litogenní prvky byly označeny Al, Fe, Cr, Ni, které se objevovaly v relativně stabilních frakcích (v reziduální frakci nebo pevně vázány v oxidech Fe), za antropogenní prvky pak byly označeny Pb a Cu a za prvky smíšeného původu Zn a Mn. Výsledky ukázaly, že prvky antropogenního původu představují největší riziko migrace půdním profilem, neboť vykazovaly podstatně vyšší procentuální zastoupení v mobilních a vyměnitelných frakcích. Tyto frakce se vyskytovaly nejvíce ve svrchních partiích půd.

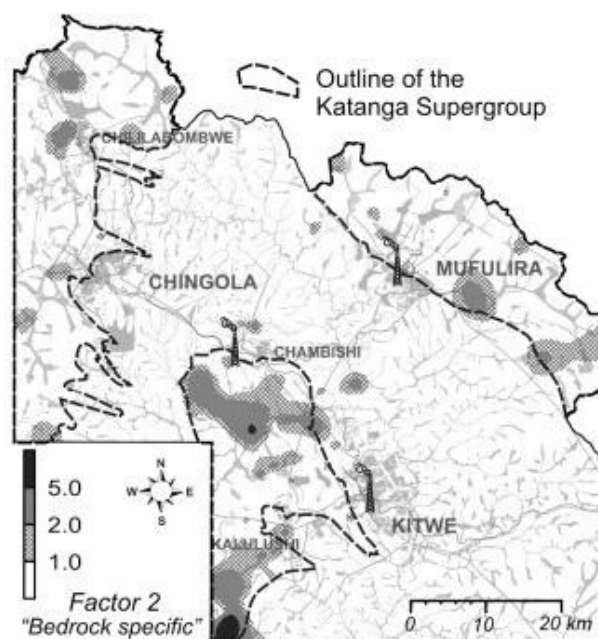
Kříbek et al. (2010) zjistili, že přirozeně se vyskytující vysoký obsah kovů v půdách v centrální části provincie Copperbelt v Zambii a různorodá litologie studované oblasti může znemožnit přesné zhodnocení stupně průmyslového znečištění, zejména v bezprostřední blízkosti hutí, kde může být přirozeně zvýšená koncentrace kovů z podložních hornin překryta antropogenní kontaminací. Problémy pak lze očekávat ve slabě kontaminovaných

půdách, kde obsahy prvků (zejména As, Zn, Pb, Cr, Ni) ve svrchních vrstvách mohou být jak produktem antropogenní kontaminace, tak i produktem zvětrávání horninového podloží (v tomto případě hornin ze série zv. Katanga), které je bohaté na tyto prvky. Ve vysoce kontaminovaných oblastech mohou pak některé kovy, zejména Cu, migrovat půdním profilem do větších hloubek a stírat tak přirozenou primární mineralizaci Cu.

Pro lepší interpretaci antropogenních a litogenních zdrojů kovů v blízkosti hutí Křibek et al. (2010) dále použili faktorovou analýzu. Rozdělili kovy podle jejich zdroje a povahy, přičemž byly zohledněny takové aspekty, jako je plošné rozložení zdrojů kontaminace, chemické složení jejich emisí nebo lokální geologie apod. Výsledkem bylo určení několika seskupení prvků podle jejich zdroje, mezi jinými např. prvky specifické pro hutní emise ( $S_{tot}$ , Co, Cu a Hg) (Obr. 1), prvky s vazbou na podložní horniny (V, Cr, Ni a Fe) (Obr. 2) nebo prvky pocházející ze strusek (Cr, Zn, Pb a As).



Obr. 1. Distribuce prvků typických pro hutní emise v oblasti Copperbelt. (Křibek et al., 2010).



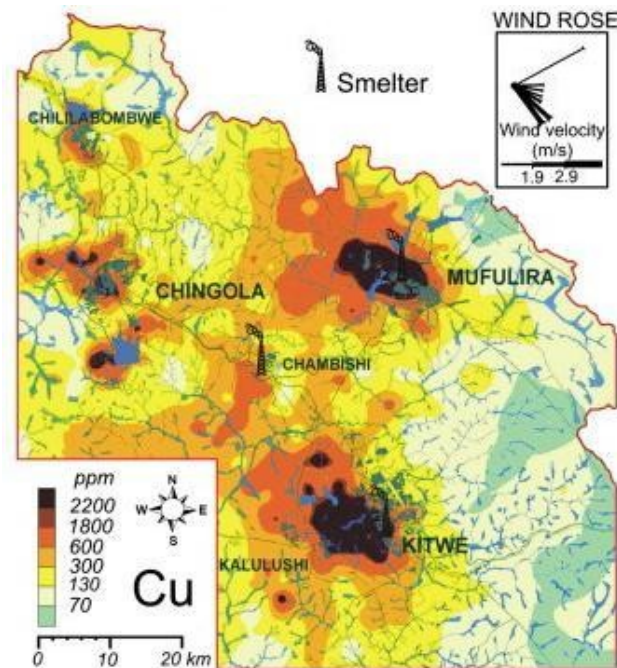
Obr. 2. Distribuce prvků typických pro podložní horniny v oblasti Copperbelt se znázorněním hranice hornin ze série Katanga (Kříbek et al., 2010).

Gregurek et al. (1998) se na základě mineralogické identifikace částic zachycených na filtru o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$  ve vzorcích sněhu snažili rozlišit částice pocházející z geogenních zdrojů (navátý horninový prach) a antropogenních průmyslových zdrojů v blízkosti čtyř zpracovatelských závodů na Cu a Ni na poloostrově Kola v severozápadním Rusku. S pomocí rudní mikroskopie a elektronové mikrosondy autoři prokázali, že každý průmyslový proces či technologie emituje velmi charakteristické spektrum pevných částic a mineralogické studium těchto fází je vhodné pro zjištění, ze které konkrétní technologie a tudíž zdroje emitovaný materiál pochází, a to i v lokalitách s více různými výrobami či zdroji znečištění na jednom místě.

Hlavní zdroje znečištění kovy a metaloidy v půdách ovlivněných metalurgií Cu v okolí hutě Nkana v provincii Copperbelt v Zambii zjišťovali Ettler et al. (2011) také s pomocí analýzy izotopového složení olova (zejména s využitím poměru  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , který je pro provenienční účely v environmentálních vědách používán nejvíce). Byly rozlišeny tři hlavní zdroje kontaminace: aktivity spojené s hutnictvím Cu ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,19\text{-}1,28$ ), spalování olovnatého benzínu (1,07-1,09) a pozadové koncentrace odpovídající geologickému prostředí (cca. 1,35).

## 2.2 Plošná distribuce kontaminantů

Při plošné distribuci kovů v okolí průmyslových zdrojů znečištění rozhoduje zejména vzdálenost od těchto zdrojů a směr převládajícího větrného proudění (Ettler et al., 2011; Kříbek et al., 2010; Tembo et al., 2006). Tito autoři pozorovali nejvyšší koncentrace kovů ve svrchních vrstvách půd v bezprostřední blízkosti zambijských dolů a hutí a v oblastech ležících po směru převládajícího větrného proudění, tzn. severozápadním (Ettler et al., 2011; Kříbek et al., 2010) (Obr. 3), respektive západním (Tembo et al., 2006) směrem. Ettler et al. (2011) naměřili v okolí hutě Nkana u města Kitwe na ploše 32 km<sup>2</sup> následující nejvyšší celkové koncentrace v povrchových půdách: 255 mg/kg As, 27 410 mg/kg Cu, 606 mg/kg Co, 480 mg/kg Pb a 450 mg/kg Zn. Řádově podobné hodnoty naměřili i Kříbek et al. (2010) v okolí dalších hutí v širší oblasti Zambijského Copperbeltu. V oblastech mírného pásu (Polsko) zjistili Kabala a Singh (2001) ve svrchních profilech půd v blízkosti hutě na měď tyto nejvyšší koncentrace kovů: 426 mg/kg Cu, 130 mg/kg Pb a 92,3 mg/kg Zn.



Obr. 3. Koncentrace Cu ve svrchních vrstvách půd v severní části zambijského Copperbeltu. (Kříbek et al., 2010).



Kříbek et al. (2010) použili k vyjádření plošného rozsahu antropogenní kontaminace v povrchových vrstvách půd tzv. „indexu nabohacení“ (enrichment index - EI), který se obvykle počítá jako aritmetický průměr součtu poměrů skutečných hodnot koncentrací jednotlivých prvků a jejich kritických hodnot nebo koncentrací stanovených limity půdní kvality. Výpočet indexu byl však modifikován z důvodu neexistence jakýchkoli směrníc či limit pro kvalitu zambijských půd, a proto byly tyto nahrazeny průměrnými hodnotami (mediány) potencionálních kontaminantů ve svrchních vrstvách půd. Do indexu nabohacení bylo zařazeno šest prvků: As, Co, Cu, Hg, Pb a Zn a jeho hodnota odráží, zda jsou jejich průměrné obsahy vyšší nebo nižší než je jejich medián v daném místě. Za průkaznou antropogenní kontaminaci se považují oblasti s  $EI > 2$ .

Neobvykle omezenou plošnou distribuci kovů a metaloidů v půdách v okolí těžebních a hutních oblastí Tharsis, Ríotinto a Huelva v jihozápadním Španělsku objevili Chopin a Alloway (2007), kteří popsali zvýšené koncentrace pouze v bezprostřední blízkosti (do vzdálenosti 2 km) těchto dolů a hutí. Geografické rozšíření měřených kontaminantů bylo v tomto případě způsobeno vazbou na struskové částice o větší velikostní frakci (průměrně o velikosti 1 mm), které díky své velikosti a hmotnosti nemohly být transportovány na větší vzdálenosti.

## **2.3 Chemická frakcionace a mobilita kovů v půdách**

### **2.3.1 Speciace kovů a metody stanovení**

Způsob jakým je prvek vázán na pevné komponenty půd nebo sedimentů ovlivňuje mobilitu a především biodostupnost a toxicitu tohoto prvku pro organismy. Proto je v popředí zájmu studium problematiky vazby kontaminantů na pevné fáze v přírodních i kontaminovaných systémech (Bacon and Davidson, 2008). Použití celkových koncentrací kovů/metaloidů neslouží jako vhodný parametr pro popis potenciální mobility či ekotoxicity daného prvku v půdním prostředí. K důkladnému porozumění skutečného a potencionálního dopadu zvýšených obsahů kontaminantů v půdách je třeba identifikovat a kvantifikovat formy (specie), ve kterých se tyto kovy vyskytují (Adamo et al., 1996). Tyto formy jsou pak společně s některými půdními vlastnostmi klíčové pro předpoklad chování jednotlivých

kovů/metaloidů v půdě z hlediska jejich biodostupnosti, potenciální toxicity, chemických interakcí a mobility napříč půdním profilem (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

K analýze chemických forem stopových prvků včetně kovů v půdách či sedimentech se v posledních letech nejvíce používají metody sekvenční extrakční analýzy (např. Sutherland and Tack, 2001; Rauret et al., 2000, 1999; Tessier et al., 1979), při nichž se postupně aplikují na tytéž vzorky různá extrakční činidla, čímž se rozdělí celkový obsah vyloužitelných kovů na jednotlivé frakce. Síla extrakčních činidel stoupá v jednotlivých krocích analýzy, tudíž formy potenciálně toxických kovů vyloužené zpočátku postupu jsou obecně ty nejslaběji vázané na pevnou fázi a mají největší mobilní potenciál (Bacon and Davidson, 2008). Například pětikroková sekvenční extrakce podle Tessiera et al. (1979) sestává z následujících frakcí: „vyměnitelná“, „vázaná na karbonáty“, „vázaná na oxidy Fe a Mn“ (tzv. redukovatelná), „vázaná na organickou hmotu/sulfidy“ (tzv. oxidovatelná) a „reziduální“. Třístupňová sekvenční extrakce vyvinutá podle BCR (European Community Bureau of Reference nyní European Commission Measurement and Testing Programme) rozlišuje frakce na „vyměnitelnou/rozpuštěnou ve vodě a slabé kyselině“, „redukovatelnou“ a „oxidovatelnou“ s tím, že první frakce slučuje první dvě frakce Tessierova postupu a odpovídá množství kovů, které je potenciálně biologicky dostupné (Rauret et al., 1999). V modifikované čtyřkrokové verzi BCR extrakce je čtvrtá frakce (reziduální) získána rozkladem vzorku lučavkou královskou nebo jinou směsí kyselin (Frentiu et al., 2008) a představuje kovy vázané v silikátech. Vodou rozpustné a vyměnitelné formy kovů lze považovat za snadno uvolnitelné a dostupné pro rostliny, zatímco kovy integrované do krystalové mřížky jílových minerálů se jeví jako relativně neaktivní. Ostatní formy, vázané na karbonáty, pevně vázané v oxidech Fe, Mn a Al nebo komplexované s organickou hmotou, mohou být považovány za relativně aktivní či pevně vázané pouze za určitých podmínek v závislosti na fyzikálních a chemických vlastnostech půd. Problémem sekvenčních extrakčních analýz je však nejednotnost v metodice, což stěžuje komparaci výsledků majících pouze operativně definovaný charakter. Kompatibilita výsledků může být proto dosažena pouze při používání stejných analytických postupů, což odůvodňuje úsilí o jejich standardizaci (Quevauviller, 1998). Další úskalí metody je v tom, že není známa konkrétní povaha louženého kovu ani konkrétní forma jeho vazby.

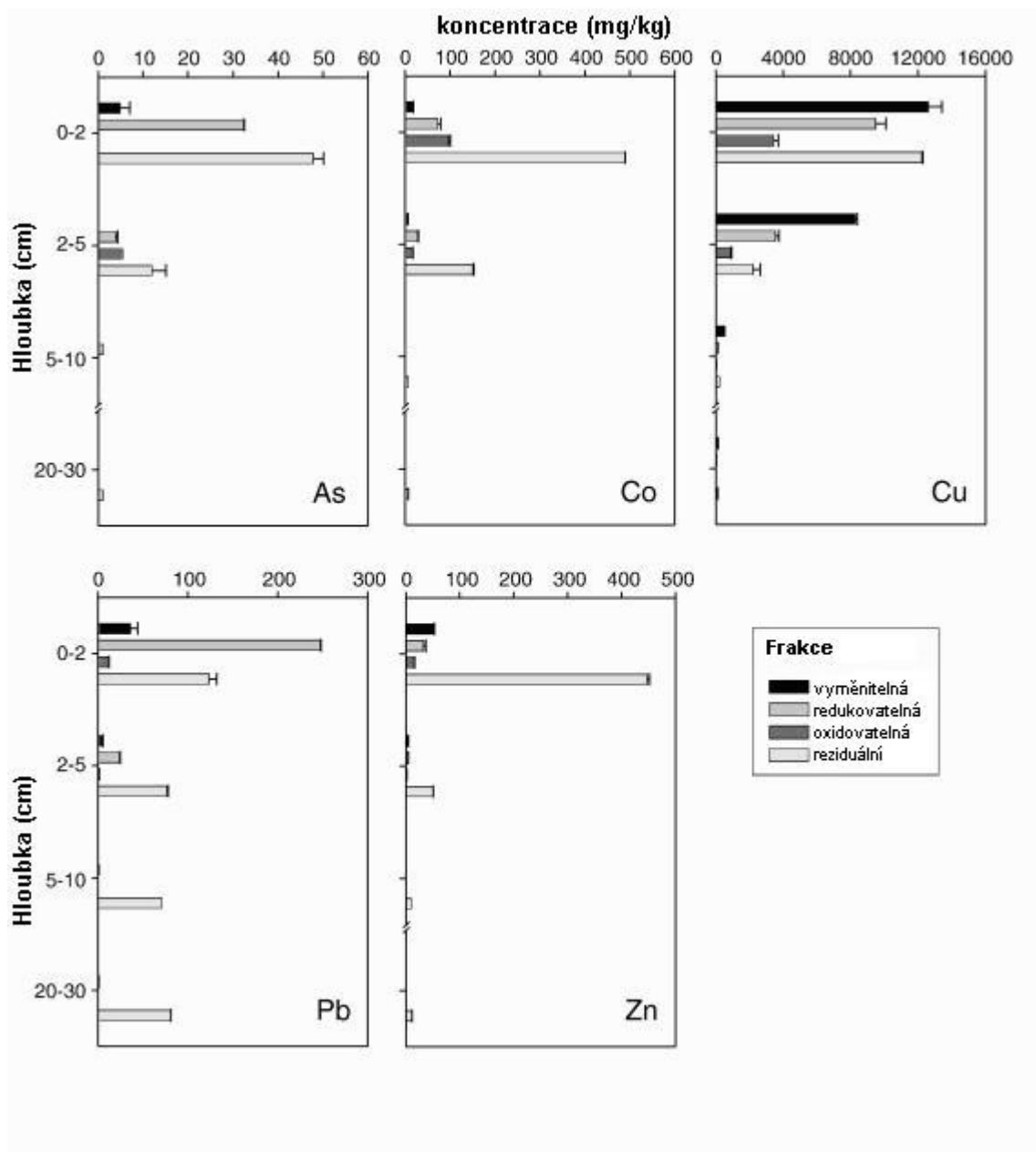
K identifikaci forem kovů v pevné fázi v půdách se používají také kvalitativní či kvantitativní spektroskopické metody charakterizace jako je například prášková rentgenová difrakce (XRD) vhodná pro zjištění zastoupení krystalických fází ve vzorku (např. Ettler et al., 2011; Vítková et al., 2011; Chopin a Alloway, 2007; Sobanska et al., 2000), skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS), která poskytuje informace o morfologii a chemickém složení jak krystalických tak i amorfních půdních částic o velikosti  $> 1 \mu\text{m}$  včetně jejich příměsí (Lanteigne et al., 2012; Chopin a Alloway, 2007; Sobanska et al., 2000; Adamo et al., 1996) nebo elektronová mikroanalýza (EPMA) zpřesňující kvantitativní složení fází (Mantha et al., 2012; Gregurek et al., 1998) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM) pracující s vyšším rozlišením a vhodná pro menší objekty (o velikosti  $< 1 \mu\text{m}$ , např. popílky) k získání detailní morfologie či krystalografické struktury fází (Vítková et al., 2011). Tyto metody tak poskytují exaktnější informace o povaze půdních komponent, a proto mohou být přítomné formy kovů přesněji charakterizovány, pokud se však ve vzorku vyskytují v dostatečně vysoké koncentraci, aby je bylo možné těmito metodami detekovat. Kombinace obou zmíněných přístupů, sekvenční analýzy a přímé kvalitativní/kvantitativní metody, může poskytnout realističtější náhled na skutečné formy stopových kovů v půdách (Adamo et al., 1996).

### **2.3.2 Speciace kovů a jejich mobilita v kontaminovaných půdách**

K identifikaci a kvantifikaci chemických a mineralogických forem Cu, Ni, Fe, Mn, Zn, Pb, Cr a Cd ve svrchních vrstvách půd v těžební a hutní oblasti Sudbury (Ontario, Kanada) použili Adamo et al. (2001) sekvenční extrakční analýzu v kombinaci se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM/EDS). Vzhledem k intenzivní těžbě Cu a Ni v této oblasti byly i tyto prvky hlavními kontaminanty vyskytující se v půdách (a to zejména ve svrchních horizontech v hloubce 0-20 cm). Zjištěné koncentrace v půdách byly v rozmezí: 11–1890 mg Cu/kg a 23–2150 mg Ni/kg. Z hlediska chemické frakcionace byla Cu rovnoměrně rozložena mezi všemi extrahovanými frakcemi a vyskytovala se v mobilnějších formách než Ni, což také ukazuje na možnou delší dobu setrvání Ni v kontaminovaných půdách. Nikl byl také nejvíce obsažen v reziduální frakci, průměrně ze 64 % z jeho celkového obsahu v půdě. Ostatní kovy (Fe, Pb, Zn, Mn, Cr a Cd) se v půdách vyskytovaly v koncentracích odpovídajících pozadovým hodnotám a byly koncentrovány převážně v reziduálních frakcích jako sulfidy a/nebo byly

asociovány s oxidy Fe. Snadno rozpustné a vyměnitelné formy těchto prvků tvořily pouze  $\leq 8,1$  % z celkové koncentrace.

Ettler et al. (2011) označili za nejrizikovější kontaminant v zambijských půdách postižených hutním spadem Cu, s koncentracemi ve svrchních vrstvách převyšujícími 27 g/kg. Zároveň byla Cu vertikálně nejmobilnějším prvkem v rámci půdního profilu, protože se vyskytovala ve zvýšené koncentraci i v hlubších vrstvách půd (10-20 cm), kde stále tvořila značnou poměrnou část (až 56 % z celkové koncentrace Cu) ve vyměnitelné frakci (Obr. 4). K podobným závěrům došla i Karczewska (1996), která pozorovala v povrchových půdách ve vyměnitelné a mobilní frakci více než 50% z celkové koncentrace Cu a také téměř 40% z celkové koncentrace Pb. Tento fakt tak ukazuje na možnost migrace Cu a Pb půdním profilem, a to zvláště v písčitých půdách, kde dochází pouze k málo efektivní sorpci (díky nízkému obsahu jílové frakce a malé hodnotě CEC) (Karczewska, 1996). V práci Ettlera et al. (2011) vykazovaly další kontaminanty jako As, Co, Pb a Zn zvýšené koncentrace pouze v hloubkách do 5 cm a s přibývajícím hloubkou klesaly, což může být vysvětleno jejich preferenční vazbou na organickou hmotu, jejíž obsah v půdním profilu s hloubkou rapidně klesal. Ve spodních půdních horizontech byly pak tyto prvky vázány na reziduální a tudíž relativně nemobilní frakci. Přesto byla u antropogenního Pb, které se vyskytovalo v povrchové půdní vrstvě i ve vyměnitelné frakci, na základě sekvenční extrakční analýzy a izotopického složení odhadnuta migrace půdním profilem odpovídající 1,36 cm/rok (Ettler et al., 2011).



Obr. 4. Chemická frakcionace As, Co, Cu, Pb a Zn ve vybraných silně kontaminovaných půdních profilech v blízkosti hutě Nkana (Copperbelt, Zambie) (Ettler et al., 2011).

Li a Thornton (2001) studovali chemickou frakcionaci kovů (Pb, Zn, Cd) a některých dalších prvků (Mn, Fe, Al, Ca, P) v půdách kontaminovaných historickou těžbou a hutnictvím Pb v oblasti Derbyshire v Anglii. Vzorčky půd byly analyzovány na dvou bývalých těžebních a třech bývalých hutních lokalitách pětikrokovou sekvenční extrakcí podle Tessiera et al. (1979) a koncentrace prvků následně měřeny pomocí ICP-OES. Olovo bylo nejvíce zastoupeno v karbonátech/specificky adsorbovaných frakcích a v oxidech Fe a Mn. Většina Zn byla asociována s oxidy Fe, Mn a byla přítomna také v reziduální frakci. Kadmium bylo koncentrováno nejvíce v prvních třech frakcích, zejména ve vyměnitelné, naznačující odlišnou chemickou vazbu a vyšší rozpustnost v porovnání se Zn a Pb. Dále bylo zjištěno, že půdy v okolí bývalých hutí obsahovaly vyšší koncentrace i zastoupení kovů ve vyměnitelné frakci než půdy z oblastí bývalé těžby, což indikovalo větší mobilitu a biodostupnost Pb, Zn a Cd v těchto půdách. Tuto domněnku potvrzoval i fakt, že obsahy vyměnitelných kovů v půdách navíc pozitivně korelovaly s koncentracemi Pb, Zn a Cd v planě rostoucích rostlinách (Li a Thornton, 2001).

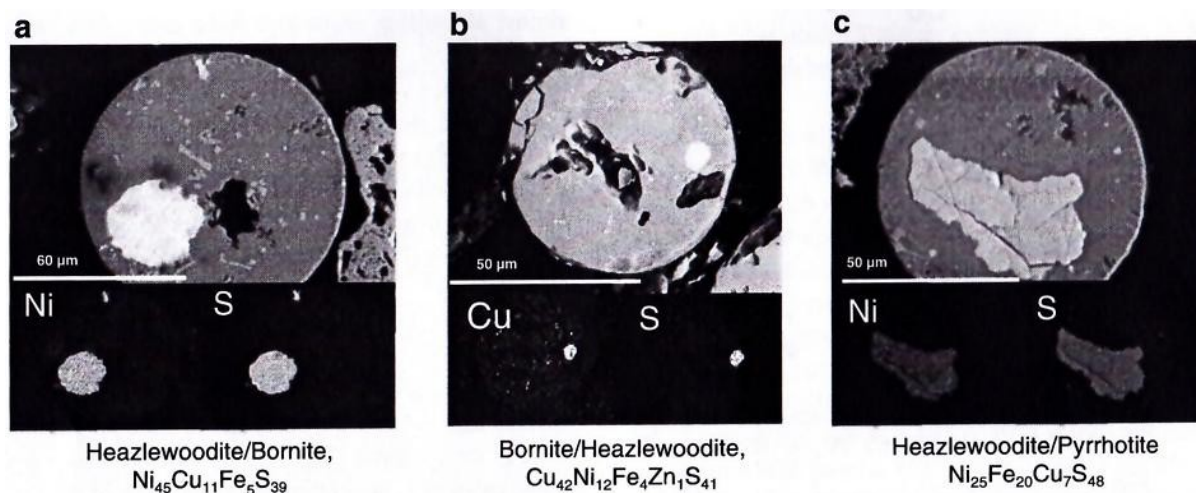
### 3. HUTNÍ EMISE A JEJICH ALTERAČNÍ PRODUKTY

#### 3.1 Popílky, jejich fázové složení a stabilita

Zejména v minulosti obsahovaly emise produkované během procesu tavení rudy a zpracování v konvertorech obvykle plynný  $\text{SO}_2$ , pevné kapičky strusky či kamínku, nezreagovaná tavidla, z kondenzované částice a jemnější síranový aerosol. V současné době v moderních závodech je většina těchto emisí efektivně zachytávána v odsiřovacích zařízeních a/nebo pomocí elektrostatických či tkaninových filtrů, což značně redukuje emise  $\text{SO}_2$  i částic nesoucích kovy a další kontaminanty. Plyny odcházející při tavení v pecích a konvertorech jsou velmi horké ( $T > 1200\text{ °C}$ ) a na vzduchu jsou prudce chlazeny. Emitované částice tak vznikají buď při vypařování nebo při kondenzaci plynných komponent nebo plynokapalnou kolizí částic. Emitované popílky, prach a aerosol jsou během procesů tavení, zchlazování, filtrování a interakce s atmosférou transformovány, což vede k odlišnostem v jejich velikosti, chemickém i mineralogickém složení a také v morfologii (Lanteigne et al., 2012; Gregurek et al., 1998; Adamo et al., 1996). Emitované částice transportující kovy a metaloidy jsou obvykle tvořeny oxidy, silikáty, karbonáty, sírany a sulfidy, při procesech spalování uhlí naopak převažují sklovité struktury (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Lanteigne et al. (2012) se ve své studii soustředili na identifikaci fází v hutních částicích sférického tvaru s obsahy Fe, Ni a Cu získaných z púd a z alteračních vrstev na skalních masivech odebraných v okolí třech hlavních hutí na Ni-Cu rudu v Sudbury v Kanadě. Na základě mikroanalýz (SEM, TEM, mikro Ramanova spektroskopie a Mössbauerova spektroskopie) bylo zjištěno, že mnohé sférické částice mají velmi heterogenní složení i morfologii, velikostně jsou v rozmezí nanometrů až milimetrů a jsou složeny zejména z magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Fe silikátů (olivíny a pyroxeny), heazlewooditu ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), bornitu ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), pyrhotinu ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), spinelů (trevorit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) a Cu-spinel ( $\text{Cu,MgFe}_2\text{O}_4$ )), delafossitu ( $\text{CuFeO}_2$ ), kupritu ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) nebo tenoritu ( $\text{CuO}$ ). Přítomné spinely vykazovaly variabilní obsahy Cu a Ni, zatímco delafossit a kuprit neobsahovaly žádný Ni. Strukturně byly sférické částice složeny z matrice bohaté na oxidy a silikáty Fe a obsahovaly také sulfidické inkluze (Obr. 5). Bylo zjištěno, že ze zvětralých antropogenních částic tohoto typu se do půdy preferenčně uvolňuje spíše Cu než Ni, což je pravděpodobně způsobeno (i) vyšší rozpustností Cu-spinelu oproti spinelům s obsahem Ni, (ii) větším zastoupením Cu

vyskytující se v nanometrické frakci emitovaných částic (a tak více rozpustné) a (iii) relativně málo rozpustným spinelům s obsahem Ni tvořících se v alteračních zónách sulfidických inkluzí (zejména s obsahem heazlewooditu).



Obr. 5. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (zobrazení ve zpět odražených elektronech, BSE) znázorňující distribuce Ni, Cu a S v sulfidických inkluzích sférických částic. Mineralogické složení jednotlivých inkluzí je uvedeno pod každým snímekem (Lanteigne et al., 2012).

Gregurek et al. (1998) zkoumali vzorky částic zachycených ve sněhu z jednoho zimního období (1995/1996) v blízkosti několika různých bodových emisních zdrojů souvisejících s metalurgií Ni a Cu v severozápadním Rusku (závody na zpracování Ni [Zapoljarnij], hut' na Ni [Nikel], komplex hutí na Cu, Ni a Co [Monchegorsk]). Ve vzorcích byly pomocí SEM/EDS zjištěny kromě litogenních částic také částice z vysokoteplotních procesů obsahujících tyto fáze: (i) oxidy systému Fe-Ni-Cu-(Cr)-(Al)-(Mg)-O, nejčastěji magnetit, hematit, maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), většinou obklopující sulfidy; (ii) sulfidy sférického tvaru systému Fe-Ni-Cu-(Co)-S, nejčastěji jako monosulfidy v pevném roztoku ( $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-x}\text{S}$ ); (iii) nepravidelné subhedrální a euhedráltní fáze se složením Cu-Fe-Ni-S (např.  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) obvykle s oxidovanými okraji; (iv) metalické fáze a slitiny systému Ni-Cu-Fe-(Co); (v) silikátové strusky a další. Bylo dále zjištěno, že hlavní prvky obsažené v litogenních i technogenních fázích (Cu, Ni, Fe) mají při zvětrávání různou stabilitu. Zatímco oxidy jsou relativně stabilní vůči zvětrávacím procesům, zajišťující tak fixaci kovů v krystalové struktuře, sulfidy mají sklon k uvolňování kovů v průběhu jejich alterace do půd.

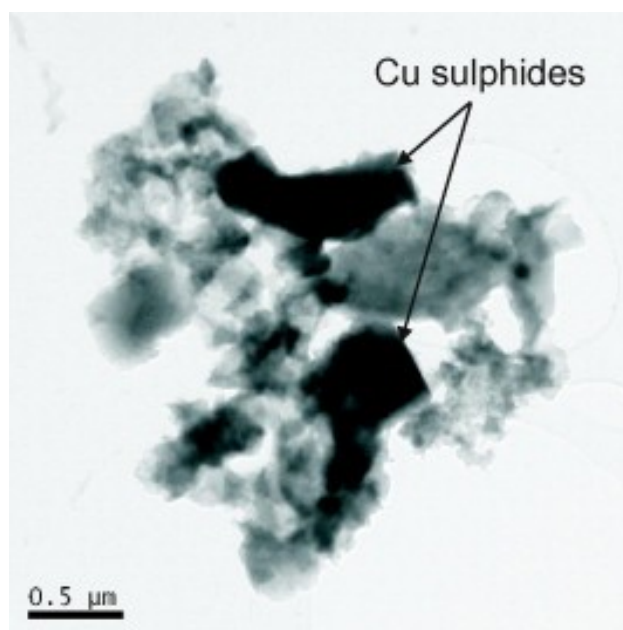


Studiem loužení anorganických polutantů včetně kovů z hutních popílků se zabývali v oblasti metalurgie Cu/Co v zambijské části Copperbeltu Vítková et al. (2011) a Vítková et al. (2013). V práci Vítkové et al. (2011) byl popílek z Cu hutě v Mufuliře (Zambie) podroben jak celkové chemické analýze, tak byl za účelem zjištění mineralogického složení analyzován pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Celkové chemické složení studovaného popílku je uvedeno v Tabulce 1.

Tabulka 1. Celkové chemické složení popílku z Cu hutě (Mufulira, Copperbelt, Zambie) (Vítková et al., 2011).

<b>Prvek</b>	<b>mg/kg</b>	<b>Prvek</b>	<b>mg/kg</b>
Si	42 626	As	2786
Al	9715	Bi	15 035
Fe	193 915	Cd	195
Mg	4845	Co	992
Ca	10 805	Cu	272 745
Na	2074	Ni	576
K	6649	Pb	2156
Ctot	1446	Sn	1228
Stot	85	Zn	2137

Hlavní minerální fáze v tomto popílku byly chalkantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ). Dále byly identifikovány také Cu-Ca sírany, sulfidy Cu (Obr. 6) a  $\text{SiO}_2$  (v krystalické i amorfní formě). Autoři také zjistili, že z popílku se nejvíce kovů vyluhuje při pH 3-4,5 s postupným poklesem k pH 7. Uvolňování kovů bylo řízeno procesy rozpouštění a srážení síranů Cu a/nebo Fe a oxidů Cu a/nebo Fe. Během experimentu se rozpouštěl chalkantit a tvořil se sekundární ankerit,  $(\text{Cu})_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  a brochantit,  $(\text{Cu})_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ . Výsledky ukázaly na možné environmentální riziko související s vyluhováním kovů z popílků a následné kontaminaci půd v blízkosti hutí, kam byl tento popílek deponován.

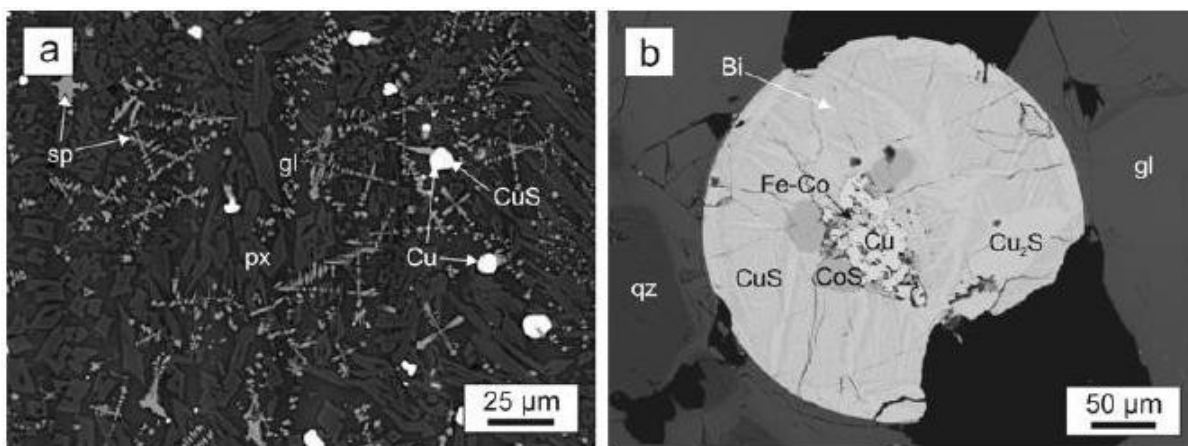


Obr. 6. Mikrofotografie z transmisní elektronové mikroskopie zobrazující sulfidy Cu identifikované ve vzorcích popílku z Cu hutě v Mufuliře (Vítková et al., 2011).

### 3.2 Strusky, jejich fázové složení a stabilita

Strusky jsou ztuhlé silikátové taveniny produkované ve velkém množství při pyrometalurgickém zpracování rud. Jsou tak důležitým minerálním odpadem vznikajícím při těžbě kovů, ukládají se na haldy nebo se komerčně využívají např. při stavbě silnic (Piatak a Seal, 2010; Ettler et al., 2009a). V chemických analýzách těchto odpadních produktů většinou dominují  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jsou však také nabožaceny řadou potenciálně toxických kovů (Cu, Cd, Co, Pb, Zn) a metaloidů (As, Sb) (Piatak a Seal, 2010; Sobanska et al., 2010; Ettler et al., 2009a). Řada studií prokázala, že dlouhodobá deponie struskového materiálu na haldách a styk s vodou a vlhkostí zapříčiňují vznik labilních sekundárních minerálů s obsahy potenciálně toxických kovů a metaloidů, jejichž zvětráváním může docházet k uvolňování těchto kontaminantů do okolního prostředí včetně půd (Piatak a Seal, 2010; Sobanska et al., 2010; Vítková et al., 2010; Ettler et al., 2009a). V některých případech se staré strusky znovu zpracovávají za účelem opětovného získání zájmových kovů a zbylý jemnozrnný struskový materiál se z úložišť prostřednictvím větru může deponovat do půd (Ettler et al., 2009).

Vítková et al. (2010) zkoumali chemické a mineralogické složení vzorků strusek ze třech Cu a Co hutí v zambijském Copperbeltu s použitím různých metod (XRD, SEM/EDS, EPMA, celkové chemické složení). Jednalo se o vzorky z historické skládky strusek u hutě Nkana (obr. 8), strusky z hutě v Mufuliře a strusky z hutě v Chambishi, kde se znovu upravují staré strusky ze Nkany. Strusky obsahovaly zejména Cu (až 35 wt %), Co (až 2,4 wt %) a As (až 3650 mg/kg), byly složeny z Ca-Fe silikátů (klinopyroxen, olivín), leucitu, oxidů (fáze spinelového typu), křemičitého skla a sulfidických/kovových inkluzí. Přítomnost skla a dendritických krystalových tvarů indikuje prudké zchlazení struskové taveniny (Obr. 7). Hlavními koncentrátoři Cu a Co byly zejména sulfidy (bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Co-pentlandit ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ )), dále Co bohaté metalické fáze ( $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}$ ) a slitiny. Kobalt a Cu byly nalezeny v nízkých koncentracích také ve strukturách silikátů, spinelů a ve skle, kde substituovaly za Fe a Mg. Přítomnost sekundárních fází jako je malachit ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), bronchantit ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) a sferokobaltin ( $\text{CoCO}_3$ ) ukazuje, že při interakci strusek s vodou a atmosférou mohou být kovy/metaloidy ze strusek uvolňovány.

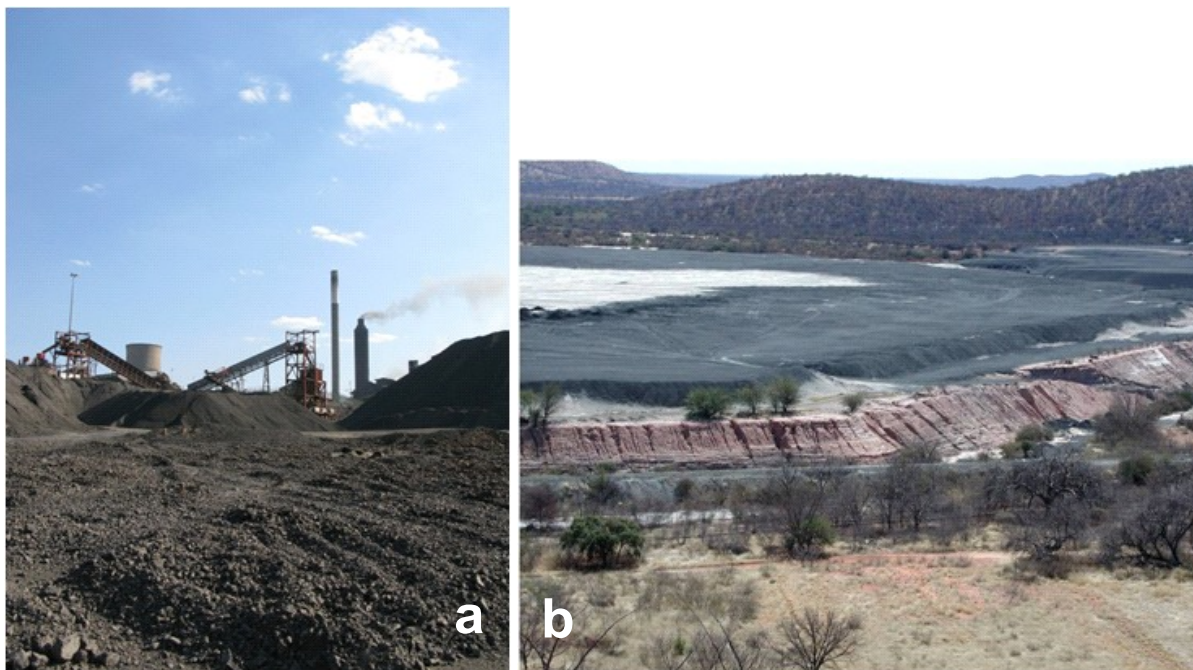


Obr. 7. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (BSE) zobrazující fázové složení strusek z hutě Nkana (Copperbelt, Zambie). a) inkluze metalické Cu a CuS a dendritické spinely v asociaci se skeletickými krystaly klinopyroxenu ve sklovité matrix; b) sférická inkluze složená z Co a Cu sulfidů, kovové Cu, Bi a slitiny Fe-Co. Zkratky: sp – spinel, px – klinopyroxen, Cu – ryzí měď, CuS – sulfid mědi, Bi – ryzí bismut, Fe-Co – slitina železa a kobaltu, CoS – sulfid kobaltu,  $\text{Cu}_2\text{S}$  - chalkozín, qz – křemen, gl – sklo (Vítková et al., 2010).

Sobanska et al. (2000) studovali Pb-Zn strusky z hutě v severní Francii a to jak materiály odebrané na výstupu z pece, tak i struskové částice objevující se hojně v okolních půdách. Na základě jejich porovnání zjistili autoři patrné alterace struskových částic v půdách (kyselých i alkalických) zejména v podobě výrazně zvýšené porozity a modifikací v morfologii. Toxické kovy byly v čerstvých struskách nalezeny ve formě inkluzí Pb (v asociaci s Cu, Sb a As), v dendritických částicích bohatých na Fe a Zn (např. Zn spinel – franklinit  $(\text{Zn,Mn,Fe})^{2+}(\text{Fe,Mn})^{3+}_2\text{O}_4$ ), ve fázi chemicky odpovídající  $\text{Fe}_{(0,85-x)}\text{Zn}_x\text{O}$  a v amorfni sklovité matrix. Studované půdy obsahovaly objemově až 0,6-0,7 % struskových částic, podobné obsahy (1-2 %) pozorovali také Chopin a Alloway (2007) v hutních oblastech Španělska. Chemické analýzy poukázaly na uvolňování Pb a Zn do půd během částečného rozpouštění struskových částic a to zejména při alteraci kulovitých inkluzí s Pb a uvolňováním z fází bohatých na Fe, u kterých docházelo k oxidaci.

Detailnímu zkoumání starých metalurgických strusek z různých hutních technologií v oblasti Tsumeb v Namibii se věnovali Ettler et al. (2009). V této lokalitě, kde po řadu desetiletí probíhala paralelní metalurgie Pb a Cu, jsou staré strusky přemílány, flotovány za účelem separace a recyklace kovové frakce v metalurgickém provozu. Zbylý struskový materiál po flotaci je deponován na haldách a odkalištích starého důlního odpadu, aby vzhledem ke své vyšší hustotě zamezil prašnosti jemných částic důlního odpadu. V dané oblasti nicméně panují silné větry zejména v zimním (suchém) období a struskové částice mohou být větrem odnášeny do půd (Ettler 2013, ústní komunikace) (obr. 8). Detailní výčet primárních fází nalezených ve struskách je vidět z Tab. 2. Nejstarší strusky (stáří až 100 let) byly složeny z anortitu a Pb- živců, Cu spinelů, oxidů Cu-Cr-Fe a matrix tvořené Ca-Pb arseničnanem ukazujícím na zřejmou alteraci struskového materiálu. Novější strusky z tavby Cu obsahovaly většinou sklo, vysokoteplotní Ca-Fe alumosilikáty, oxidy typu spinelu a sulfidické/metalické inkluze. Také na povrchu strusek byly mnohdy pozorovány projevy zvětrávání indikující probíhající alterace těchto materiálů během jejich dlouhodobého uložení na haldách. Pomocí SEM a XRD byly identifikovány mnohé sekundární fáze, karbonáty, sulfáty a arzeničnany. Pomocí loužících experimentů a speciálního modelování bylo také zjištěno, že tyto fáze mají významný podíl na rozpustnosti a mobilitě kovů a metaloidů v průsakových vodách pod struskovými haldami. Tyto vysoce rozpustné fáze mohou zapříčinit uvolnění potenciálně toxických kovů a metaloidů (As, Cu, Pb) a to zejména během intenzivních srážkových epizod

vyskytujících se v oblasti Tsumebu od října do března (tedy v letním období) (Ettler et al., 2009).



Obr. 8. a) Historická skládka strusek (1930-2009) a drtiče na strusku u hutě Nkana, Zambie; b) Struskový materiál po flotaci těžké frakce deponovaný na povrch odkaliště starých důlních odpadů, Tsumeb, Namibie (foto: V. Ettler).

Tabulka 2. Primární fáze ze strusek získané pomocí rentgenové difrakce a elektronové mikroanalýzy, Tsumeb, Namibie (normální font – obě metody, kurzíva – pouze elektronová mikrosonda) (Ettler et al., 2009).

Skupina	Fáze	Chemismus	Typ strusky*		
			Struska I	Struska II	Struska III
Silikáty	Fayalit	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$		++	+
	Monticellit	$\text{CaMgSiO}_4$		+++	
	Melilit	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Zn})\text{Si}_2\text{O}_7$		+++	+
	Anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	+++		
	Pb živec	$\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		++	
	<i>Amorfni sklo</i>	<i>Si-Ca-Fe-Al</i>			++
Oxidy	Skupina spinelu	$(\text{Zn,Mg,Fe,Cu})(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$	+++	+	+++
	Wuestit	$\text{FeO}$		+	
	Delafossit– mccannelit	$\text{Cu}^{1+}(\text{Fe}^{3+},\text{Cr}^{3+})\text{O}_2$	++		
Sulfidy	Galenit	$\text{PbS}$	+		+
	Wurtzit	$\text{ZnS}$		+	
	Sfalerit	$\text{ZnS}$		+	
	Chalkopyrit	$\text{CuFeS}_2$		+	
	<i>Pyrhotin</i>	<i><math>\text{Fe}_{1-x}\text{S}</math></i>			+
	<i>Kubanit</i>	<i><math>\text{CuFe}_2\text{S}_3</math></i>			+
	<i>Kovelin</i>	<i><math>\text{CuS}</math></i>			+
Prvky	Olovo	$\text{Pb}$		+	
	Měď	$\text{Cu}$			+
Ostatní	<i>Domeykit a</i>	<i><math>\text{Cu}_3\text{As}</math></i>		+	
	<i><math>\text{Cu}_5\text{Sb}</math></i>	<i><math>\text{Cu}_5\text{Sb}</math></i>		+	
	<i><math>\text{Cu}_3(\text{Sn,Sb})</math></i>	<i><math>\text{Cu}_3(\text{Sn,Sb})</math></i>		+	
	<i><math>\text{Fe}_2\text{As}</math></i>	<i><math>\text{Fe}_2\text{As}</math></i>		+	
	<i><math>\text{FeAs}</math></i>	<i><math>\text{FeAs}</math></i>		+	
	<i>Neidentifikované</i>	<i>Ideální</i>			
	<i>Ca-Pb</i>	<i>vzorec ~ <math>(\text{Pb,Ca,Fe})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></i>	++		
	<i>arseničnany</i>				

<sup>a</sup> Relativní výskyt: +++ dominantní fáze, ++ běžná phase, + stopová fáze.

\* Struska I, historické strusky ze zpracování rudy bohaté karbonáty/oxidy z Cu-Pb hutě (1907-1948);

Struska II, strusky pocházející z hutnění Cu a Pb ze sulfidických rud (1963-1970);

Struska III, granulované strusky z hutnění Cu (1980-2000)

## 4. MATERIÁL

### 4.1 Oblast výzkumu

#### 4.1.1 Stručná geologie Copperbeltu a těžená ruda

Provincie Copperbelt v centrální části Afriky patří k jednomu z největších stratiformních ložisek Cu a Co na světě. Tato metasedimentární zóna neoproterozoického stáří, jež se rozkládá po obou stranách hranice mezi Zambií a Demokratickou republikou Kongo, tvoří jihovýchodní část strukturní jednotky tzv. Lufulianského ostrovního oblouku náležícího k panafrickému orogennímu pásu. K sedimentaci docházelo v prostředí kontinentálního riftu a započalo v období před 900 Ma. Hlavní ložiska tvoří sulfidy formující stratiformní zrudění v jemnozrnných siliciklastech nebo dolomitických sedimentárních horninách v suprakrustální sérii Katanga. Jejich vznik je přikládán pravděpodobně syngenetickým a raně diagenetickým procesům (Caileteux et al., 2005).

Hlavní Cu-Co mineralizace se nachází v souvrství Roanské skupiny (< 900 Ma – 750 Ma), konkrétně v jeho spodních partiích, téměř na kontaktu série Katanga s bazálními magmatickými horninami (Kříbek et al., 2010; Cailteux et al., 2005). Převažujícími minerály jsou chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), kobaltem bohatý pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) a carrolit ( $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$ ). Průměrná kovnatost v těžených rudách je 3 hm.% Cu a 0,18 hm.% Co (Kříbek et al., 2010). Celá oblast vykazuje zásoby přes 140 Mt Cu a 6 Mt Co, což reprezentuje více než polovinu světově těžitelných zásob Co a zahrnuje několik vysoce bohatých Cu-Co ložisek. Na zambijské straně jsou to např. ložiska Konkola-Chililabombwe, Nchanga, Nkana nebo Mufulira, jež každé disponuje více než 10 Mt zásob Cu. Měď a Co se zde vyskytují společně s Fe a někdy jsou doprovázeny anomálními koncentracemi dalších prvků (např. Ni, U, Ag, Au, platinovými kovy, Se, Mo, V, Te, As, Th) (Caileteux et al., 2005; USGS, 2010). Těžba rud Cu-Co v regionu Copperbelt započala již kolem roku 1920, kdy bylo otevřeno několik dolů. Nejvyšší produkce Cu probíhala na konci 60. a začátku 70. let 20.století, kdy bylo těženo kolem 755 000 tun ročně. V roce 1969 byl těžařský průmysl znárodněn a produkce poklesla. Po roce 1990 však zambijská vláda opět doly privatizovala a v současné době se produkce Cu v celé oblasti odhaduje na 300 000 tun ročně (Kříbek et al., 2010).

#### 4.1.2 Hutnictví v Mufuliře a kontaminace půd

Měděná huť v Mufuliře se nachází v provincii Copperbelt (Zambie) ve správní oblasti Mufulira a v blízkosti stejnojmenného města. Od roku 2000, kdy došlo k privatizaci, je společně s doly ve Nkaně ve většinovém vlastnictví společnosti Mopani Copper Mines Plc (Kříbek et al., 2010). Huť byla zprovozněna v roce 1937 a funguje doposud, na rozdíl od hutě ve Nkaně, která byla odstavena v roce 2009 po téměř 80 letech provozu. Na počátku byla huť v Mufuliře vybavena dvěma plamennými pecemi a čtyřmi Pierce-Smithovými (PS) konvertory schopna vyprodukovat pouze tzv. blister copper (Cu s čistotou 96% - 99% obsahující inkluze SO<sub>2</sub>). Během jejího provozu došlo k několika modernizacím včetně výměny plamenných pecí za elektrické, instalaci dalších PS konvertorů a anodových pecí k rafinaci surové mědi a k produkci ryzí mědi s vyšší čistotou. Poslední rozsáhlá modernizace proběhla v roce 2006, kdy byla zapojena nová pec s technologií IsaSmelt, schopná při plném výkonu upravit až 850 000 tun měděného koncentrátu ročně (USGS, 2010; Vítková et al., 2010). Dále byla zřízena továrna na výrobu kyseliny sírové, díky které byly výrazně sníženy emise SO<sub>2</sub>.

Dlouholetá a intenzivní těžba a zpracování Co-Cu rudy zanechaly v okolí Mufuliry vysokou míru znečištění. Chemickým složením prašného spadu v okolí mufulirských dolů a hutě se zabývali Kříbek et al. (2010) v rámci rozsáhlého výzkumu dopadů antropogenního znečištění způsobeného těžbou a metalurgií v centrálním Copperbeltu. Koncentrace Cu v okolí hutě vykazovaly podobné trendy jako u všech studovaných hutí v regionu, nejvyšší obsahy se nalézaly v blízkosti hutě a jejich další distribuce byla odvislá zejména od převažujícího větrného proudění. Totéž platilo i pro koncentrace S, jejíž vysoké obsahy v povrchových půdách jsou důsledkem vysokých emisí SO<sub>2</sub> z hutních komínů a z prachu vzniklého veškerými těžebními operacemi a procesy spjatými s metalurgií. Dalšími kontaminanty soustředujícími se v bezprostředním okolí hutí (Nkana a Mufulira) byly As, Pb, Hg a Zn, jejichž obsah ve svrchních půdních horizontech byl výrazně vyšší než ve spodních horizontech.

Kříbek et al. (2010) sledovali dále také koncentrace kovů ve vzorcích prachu v oblastech kolem drtírny rud, skládky strusek a odkaliště v oblasti Mufuliry. Obsahy jednotlivých prvků ve vzorcích kolem drtírny odrážely zejména geochemickou variabilitu ve složení rudy, která

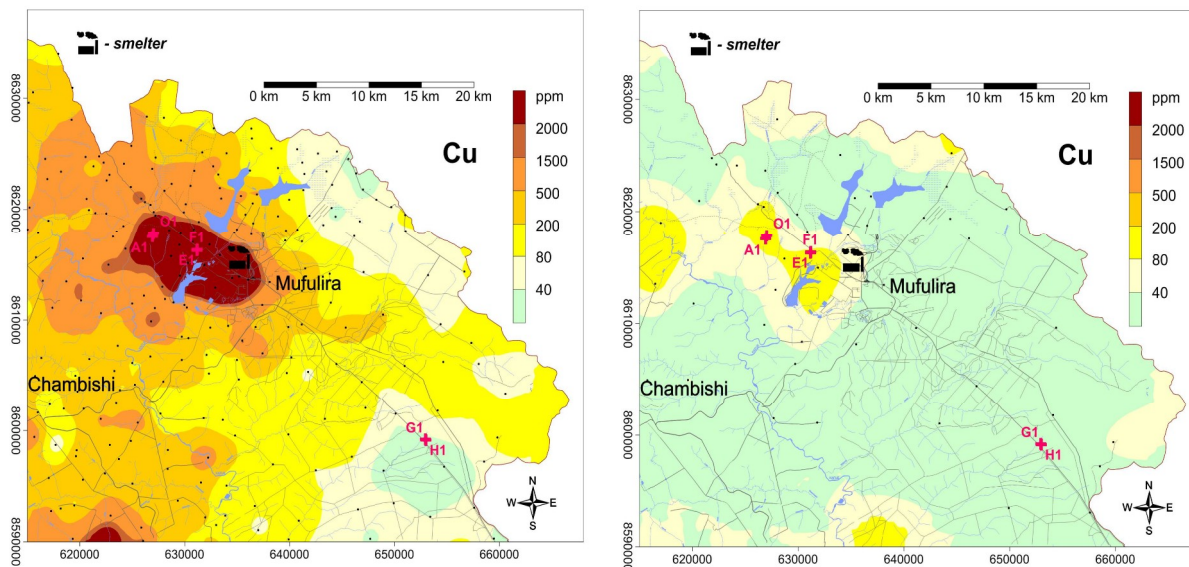


byla na daném místě těžena a zpracována. Nejvyšší koncentrace v této lokalitě vykazovala Cu (39 100 mg/kg), naopak koncentrace Co byly relativně nízké (12 mg/kg), což také korelovalo s nízkým obsahem tohoto prvku v lokálně těžené rudě. Další kovy nalezené ve vzorcích prachu na tomto místě byly zejména Zn (41 mg/kg), Pb (20 mg/kg) nebo Cr (20 mg/kg). Nejnižší koncentrace kovů se nacházely v prachu z odkališť, kde bylo naměřeno 1650 mg/kg Cu a ostatní prvky se vyskytovaly v koncentracích < 15 mg/kg. Naopak strusky z mufulirské hutě byly nabohaceny mnoha kovy a metaloidy: Cu (8810 mg/kg), Co (3200 mg/kg), Zn (1165 mg/kg), Cr (629 mg/kg), Mo, Ni a Pb (70-130 mg/kg) a As (24,91 mg/kg). Studium pyrometalurgických strusek ze zambijských hutí (včetně Mufuliry) se zabývali také Vítková et al. (2010), kteří tyto odpadní materiály zkoumali z mineralogického a chemického hlediska. Zjistili, že hlavními nositeli potenciálně nebezpečných kovů (Cu, Co, Cr, Pb, Zn) a metaloidů (As) jsou zejména sulfidy (bornit, digenit, chalkozín, Co-pentlandit), které na haldách na kontaktu se vzduchem a vodou zvětrávají, a tudíž zde existuje riziko jejich uvolnění do okolního prostředí.

#### **4.2 Odběr, příprava a charakteristika půd**

Vzorky půd z celkem šesti profilů byly odebrány z okolí měděné hutě Mufulira (Copperbelt, Zambie) ze zalesněných i zatravněných míst vzdálených 3,6, 8 a 24 km od hutě (Obr. 9). Odběry vzorků z kovaných sond (hloubka 0-70 cm) provedl doc. Bohdan Kříbek a účastníci expedice v roce 2009 v rámci rozsáhlého geochemického mapování zaměřeného na distribuci kovů a metaloidů v půdách ovlivněných těžbou a hutněním Cu a Co rud v oblasti zambijského Copperbeltu. Pro účely této studie byly vybrány zejména nejvíce kontaminované i referenční vzorky nejsvrchnějších horizontů půd (hloubka 0-1 cm) – profily A1, E1, F1, O1, H1 a G1 a v oblastech nejvyšší kontaminace také dva vzorky ve větších hloubkách (10-20 cm), A4 a F4 za účelem zjištění vertikální distribuce největších kontaminantů. Identifikace půdních typů všech profilů byla provedena podle World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2006) a studované půdy byly určeny jako Ferralsoly či Plinthosoly. Informace týkající se popisu a lokalizace všech půdních profilů jsou uvedeny v Tab. 3. Vzorky půd byly po odběru uloženy do polyetylenových sáčků a přepraveny do laboratoře, kde byly usušeny při pokojové teplotě a přesítovány přes 2-mm nerezové síto (Retsch, Německo). Půdní frakce < 2 mm byla použita v rámci této diplomové práce na sekvenční extrakční analýzu (SEA) a pro separaci těžké frakce. Pro detailní mineralogický výzkum vzorků půd byla použita právě

těžká frakce, která byla zkoumána pomocí rentgenové difrakční analýzy a skenovací elektronové mikroskopie. Základní fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných půdních profilů jako je pH, CEC, celkové koncentrace C a S a celkové koncentrace vybraných kovů stanovené po rozkladu vzorků v minerálních kyselinách jsou uvedeny v Tab. 4.



Obr. 9. Vyznačení míst vzorkování v okolí hutě Mufulira a celkové koncentrace Cu jako hlavního kontaminantu v povrchových vrstvách půd a ve spodních půdních horizontech (70-90 cm). Upraveno podle Křibka et al. (2010), lokalizaci profilů v programu Surfer provedl RNDr. Vladimír Majer (ČGS).

Tabulka 3. Popis a lokalizace půdních profilů (Ettler et al., 2013).

Profil	Vzdálenost (km)	Vegetační pokryv, lokalizace	Půdní typ <sup>a</sup>	Pozice (ARC1950-Zambia)	
<b>F</b>	3,6	travnatá půda, po směru větru od hutě, vysoká kontaminace	Haplic Ferralsol Eutric	35L 631162 E	UTM 8616265 N
<b>E</b>	3,6	zalesněná půda, po směru větru od hutě, vysoká kontaminace	Haplic Ferralsol Eutric	35L 631199 E	UTM 8616335 N
<b>A</b>	8	travnatá půda typu dambo (bažinatá), po směru větru od hutě	Haplic Plinthosol Eutric	35L 626926 E	UTM 8617534 N
<b>O</b>	8	zalesněná půda, po směru větru od hutě	Haplic Ferralsol Xanthic	35L 627026 E	UTM 8617821 N
<b>G (ref.)</b>	24	travnatá půda typu dambo (bažinatá), proti převládajícím větrům od hutě, referenční profil	Stagnic Plinthosol Eutric	35L 652940 E	UTM 8599220 N
<b>H (ref.)</b>	24	zalesněná půda, proti převládajícím větrům od hutě, referenční profil	Haplic Ferralsol Dystric	35L 653002 E	UTM 8599145 N

<sup>a</sup> podle IUSS (2006)

Tabulka 4. Fyzikálně-chemické parametry studovaných půdních profilů, kovy stanoveny celkovým chemickým rozkladem (Ettler et al., 2013).

Profil	pH	C <sub>org</sub> (g/kg)	S <sub>tot</sub> (mg/kg)	CEC (cmol+/kg)	Co (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
<b>F</b>	5,46–6,24	2,5–51,6	51,3–810	4,12–5,89	4,19–45,8	2,89–8980	9,26–41,6	39,6–68,2
<b>E</b>	5,16–6,70	3,2–89,2	85,3–744	3,28–15,1	4,40–21,0	20,2–2828	9,92–23,2	41,4–64,8
<b>A</b>	5,05–5,45	5,1–82,4	41,9–705	3,77–5,19	14,0–27,0	24,6–5477	8,60–39,1	49,0–97,0
<b>O</b>	4,93–6,85	2,6–53,4	50,1–565	2,23–8,44	2,79–23,5	16,9–3316	4,69–17,9	23,3–60,8
<b>G</b>	4,80–6,55	1,5–28,5	27,8–229	2,30–8,98	2,60–5,57	17,7–85,4	<2,5–6,07	13,8–36,8
<b>H</b>	4,52–5,15	2,2–19,9	35,8–104	1,83–3,75	2,72–7,35	17,0–37,8	<2,5–9,92	14,5–29,6

## 5. METODIKA

### 5.1 Sekvenční extrakční analýza (SEA)

Studované vzorky půd (frakce < 2 mm) horizonty A1, A4, E1, F1, F4, O1, H1 a G1 byly naváženy do polyethylenových lahvíček ( $1,000 \pm 0,005$  g). Sekvenční extrakční analýza byla provedena v laboratořích ÚGMNZ PřF UK podle metodiky BCR (European Community Bureau of Reference nyní European Commission Measurement and Testing Programme) uvedené v práci Raureta et al. (1999) k určení chemické frakcionace hlavních kontaminantů přítomných v půdách. Všechny extrakční postupy probíhaly ve dvou replikách a s použitím slepého vzorku za účelem eliminace potenciální kontaminace v průběhu extrakce a analýzy (extrakce provedena za asistence M. Fayadové, ÚGMNZ PřF UK). Vzorky půd během loužení reagovaly s extrakčními činidly, po každém kroku byly třepány, centrifugovány, promývány a na závěr každého kroku byly výluhy naředěny 2 %  $\text{HNO}_3$ . Takto připravené roztoky byly analyzovány pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) za účelem stanovení celkových koncentrací následujících prvků: Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Cr, Sb, As, Se, V, Mo, Sn, Ag. (operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK). Pro účely této práce byly dále použity pouze koncentrace kovů Co, Cu, Pb a Zn jako hlavní kontaminanty v této studii. Sekvenční extrakční analýza podle BCR rozlišuje následující frakce: (i) frakce vyměnitelná/vyloužitelná kyselinou (zaměřená na rozpustné a vyměnitelné kovy a karbonáty), (ii) redukovatelná frakce (cílená na kovy vázané na oxihydroxidy Fe a Mn), (iii) oxidovatelná frakce (zaměřená na kovy ve vazbě na organickou hmotu nebo na sulfidy), (iv) reziduální frakce (kovy vázané v silikátech). Extrakce reziduální frakce byla na základě zkušeností s tropickými půdami, kdy se pseudo-totální rozklad v lučavce královské projevil jako nedostatečný, provedena úplným rozkladem směsí minerálních kyselin ( $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ ) vzhledem k lepší vhodnosti použití na tento typ tropických půd (Ettler et al., 2011).

#### 5.1.1 Kontrola správnosti SEA

Správnost měření při jednotlivých krocích sekvenční extrakční analýzy byla ověřena použitím certifikovaného referenčního materiálu BCR 483 (sewage sludge amended soil). Suma

relativních směrodatných odchylek (% RSD) u všech čtyř provedených kroků extrakce nepřevýšila 12 % (Tab. 5). U Co nejsou hodnoty koncentrací certifikovány, a proto jsou pouze orientační.

Tabulka 5. Ověření kvality měření SEA pomocí standardního referenčního materiálu BCR 483 (naměřené a certifikované hodnoty) (n = 2).

BCR 483 mg/kg	Co		Cu		Pb		Zn	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Krok I naměřeno	0,8	0,01	20,0	0,2	0,9	0,7	427	16
<b>Krok I certifikováno</b>	<b>0,98<sup>a</sup></b>	-	<b>16,8</b>	<b>1,5</b>	<b>0,756</b>	<b>0,7</b>	<b>441</b>	<b>39</b>
Krok II naměřeno	1,91	0,16	129	8	365	8	431	60
<b>Krok II certifikováno</b>	<b>1,98<sup>a</sup></b>	-	<b>141</b>	<b>20</b>	<b>379</b>	<b>21</b>	<b>438</b>	<b>56</b>
Krok III naměřeno	2,45	0,21	202	21	124,2	20	137,4	11,3
<b>Krok III certifikováno</b>	<b>1,57<sup>a</sup></b>	-	<b>132</b>	<b>29</b>	<b>66,5</b>	<b>22</b>	<b>37,1</b>	<b>9,9</b>
Krok IV naměřeno	3,30	0,26	20,4	1,1	18,1	1,5	50,0	2,7
<b>Krok IV certifikováno</b>	<b>3,34<sup>a</sup></b>	-	<b>43,3</b>	<b>3,8</b>	<b>76,9</b>	<b>17</b>	<b>82,1</b>	<b>9,6</b>
Suma naměřeno	8,4	0,37	371	22	508	22	1045	63
<b>Suma certifikováno</b>	<b>7,86<sup>a</sup></b>	-	<b>333</b>	<b>35</b>	<b>523</b>	<b>35</b>	<b>998</b>	<b>70</b>
<b>SUMA %RSD</b>								
absolutní hodnoty	<b>7,13</b>		<b>11,47</b>		<b>2,90</b>		<b>4,71</b>	

<sup>a</sup> pouze orientační hodnoty

## 5.2 Studium mineralogie

Pro účely studia mineralogického složení odebraných vzorků půd byla separována těžká minerální frakce. Z důvodu předpokladu výskytu hlavních kontaminantů-kovů (Co, Cu, Pb,

Zn) u všech studovaných půdních vzorků byla separace těžké frakce provedena pomocí 1,1,2,2-tetrabrometanu (hustota 2,96 g/cm<sup>3</sup>). Po separaci probíhala centrifugace (Janetzki S70D, Německo) při otáčkách 1800 r.p.m. po dobu 30 minut (separaci provedl RNDr. František Veselovský, ČGS).

### **5.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)**

Vzorky těžké frakce byly rozetřeny v etanolu a analyzovány pomocí difraktometru PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator. Parametry měření byly následující: CuK $\alpha$  záření, 40 kV, 30mA, 5-80° 2 $\theta$ , krok 0,02°, načítání na kroku 300 sec (operátor: Mgr. Petr Drahoš, Ph.D, ÚGMNZ PřF UK). Pro kvalitativní fázovou analýzu byl použit software X'Pert Highscore 1.0 vybavený databází JCPDS PDF-2 (ICDD, 2003).

### **5.2.2 Optická mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**

Alikvotní část z každého vzorku (cca polovina) těžké frakce byla zalita epoxidovou pryskyřicí tak, že z celkem osmi vzorků půdních horizontů byly vyhotoveny dva leštěné nábrusy (válcové preparáty o výšce 5 mm a průměru 25 mm). První nábrus obsahoval vzorky A1, E1, H1 a G1 a v druhém nábrusu byly umístěny vzorky F1, F4, A4 a O1. Leštěné nábrusy byly studovány nejprve pod optickým mikroskopem (Leica DM LP, Německo) za účelem předběžné identifikace fází a minerálů na základě jejich optických vlastností. Z tohoto pozorování byly pořízeny fotografie k pozdější snazší identifikaci částic vhodných pro kvalitativní a/nebo kvantitativní fázovou analýzu na SEM. Analýza nábrusů, které byly nejprve pokoveny uhlíkem, dále probíhala na skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan VEGA (Tescan, Česká republika) pracujícím při napětí 15 kV a s proudem svazku 1,5 nA. Přístroj byl vybaven energiově disperzním spektrometrem (EDS) Oxford Link X-Max 50 (Oxford Instruments, UK) a kalibrován pomocí SPI standardů (SPI supplies, USA) pro kvalitativní a kvantitativní analýzu částic (operátor: Mgr. Martin Racek, ÚPSG PřF UK). Byly zanalyzovány jak některé litogenní tak i antropogenní částice s obsahy kovů pocházejících z metalurgie Cu, dále byly pořízeny mikrofotografie analyzovaných částic a na základě EDS analýz byly následně spočteny strukturní vzorce těchto částic.

## 6. VÝSLEDKY

### 6.1 Plošná distribuce kovů ve svrchních vrstvách půd

Za hlavní kontaminanty ve studovaných půdách související zejména s těžbou a hutněním Cu byly určeny Co, Cu, Pb a Zn. Plošná distribuce Cu jako nejvýznamnějšího kontaminantu je uvedena v obr. 9. Předpokládá se, že plošná distribuce ostatních kovů Co, Pb a Zn ve svrchních horizontech je podobná, jak tomu nasvědčují i získané výsledky, které ukazují výskyt nejvyšších koncentrací kovů SZ od hutě, čili ve směru převládajícího větrného proudění a se vzrůstající vzdáleností od hutě klesají. Koncentrace kovů ve svrchních horizontech vzdálených 3,6 (vzorek E1 a F1) a 8 km (vzorek A1 a O1) od hutě totiž převyšují několikanásobně koncentrace v referenčních vzorcích G1 a H1, jež se nacházejí 24 km od hutě JV směrem (Tab. 6). Celkové koncentrace všech studovaných kovů v jednotlivých horizontech v různých vzdálenostech od hutě spočtené jako suma frakcí ze SEA jsou uvedeny v Tabulce 6. Nejvyšší koncentrace Co a Cu byly nalezeny v horizontu F1 lokalizovaném 3,6 km od hutě pod travnatým porostem, který obsahoval 42,4 mg/kg Co a 12600 mg/kg Cu. V horizontu A1 vzdáleném 8 km od hutě taktéž pod travnatým porostem byly naměřeny nejvyšší koncentrace Pb (40,6 mg/kg) a Zn (65,2 mg/kg). Z toho vyplývá, že vyšší koncentrace kovů byly zjištěny v půdách pokrytých travnatým porostem než v půdách zalesněných a to i přesto, že se nacházejí blízko u sebe (obr. 9).

Tabulka 6. Celkové koncentrace studovaných kovů v jednotlivých horizontech vypočtené jako  $\Sigma$  frakcí ze SEA.

Profil	vzd.od hutě (km)	Co (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
E1	3,6	23,0	2970	22,3	54,0
F1	3,6	42,4	12 600	35,2	47,3
A1	8	29,4	7010	40,6	65,2
O1	8	26,0	3780	17,8	40,7
H1	24	4,04	53,8	2,58	10,4
G1	24	3,55	50,0	4,03	18,2

## 6.2 Frakcionace kovů v půdních horizontech

### 6.2.1 Kobalt

Kobalt byl zastoupen nejvíce v reziduální frakci a to téměř ve všech svrchních půdních horizontech a v obou vzorcích půd ze spodních vrstev (v hloubce 10-20 cm). Nejvyšší podíl reziduální frakce byl přitom zjištěn u nejvíce kontaminovaných horizontů F1 a A1, které obsahovaly 40 respektive 57 % z celkové koncentrace Co. Obsahy ve vyměnitelné čili nejvíce labilní frakci byly nejvyšší u horizontů E1 a F1 nacházející se nejblíže od hutě a u vzdálenějšího kontaminovaného horizontu O1, podíly frakce v těchto vzorcích byly 28, 26, respektive 34 % z celkové koncentrace Co, což odpovídalo koncentracím 6,5-11,2 mg/kg. Kobalt byl přítomen i ve spodních půdních vrstvách nejvíce kontaminovaných profilů F a A (horizonty F4 a A4) a vyskytoval se převážně v reziduální a/nebo redukovatelné frakci (Obr. 10, Příloha I). Celkové koncentrace Co v těchto horizontech nepřevýšily 11 mg/kg.

### 6.2.2 Měď

Měď byla nejvíce vázána na redukovatelnou a oxidovatelnou frakci (oxyhydroxidy Fe a Mn a organickou hmotu/sulfidy) a to zejména v nejsvrchnějších půdních horizontech, kde suma těchto frakcí dosahovala 62-78 % z celkové koncentrace Cu. Nemalý podíl Cu byl vázán také na vyměnitelnou (nejvíce labilní) frakci, která byla nejvíce zastoupena v silně kontaminovaném horizontu F1, kde tvořila 35 % z celkové koncentrace Cu, což odpovídalo 4425 mg/kg. V dalších kontaminovaných svrchních horizontech se tato frakce podílela 16-26 % na celkovém obsahu Cu, což odpovídalo 560-1140 mg/kg. Měď v reziduální frakci byla ve svrchních vrstvách zastoupena pouze minimálně. Celkové obsahy Cu ve spodních půdních vrstvách (v hloubce 10-20 cm) nebyly zanedbatelné a jejich hodnoty dosahovaly 84-91 mg/kg, z čehož bylo 21-30 % ve vyměnitelné frakci, což ukazuje na potenciální mobilitu Cu; v součtu bylo 49-53 % vázáno v redukovatelné a oxidovatelné frakci a 17-30 % ve frakci reziduální (Obr. 10, Příloha I). Celkové koncentrace Cu v referenčních vzorcích dosahovaly jen hodnot 50-54 mg/kg, v následujícím pořadí v zastoupení jednotlivých frakcí: oxidovatelná > redukovatelná > reziduální > vyměnitelná (Příloha I).

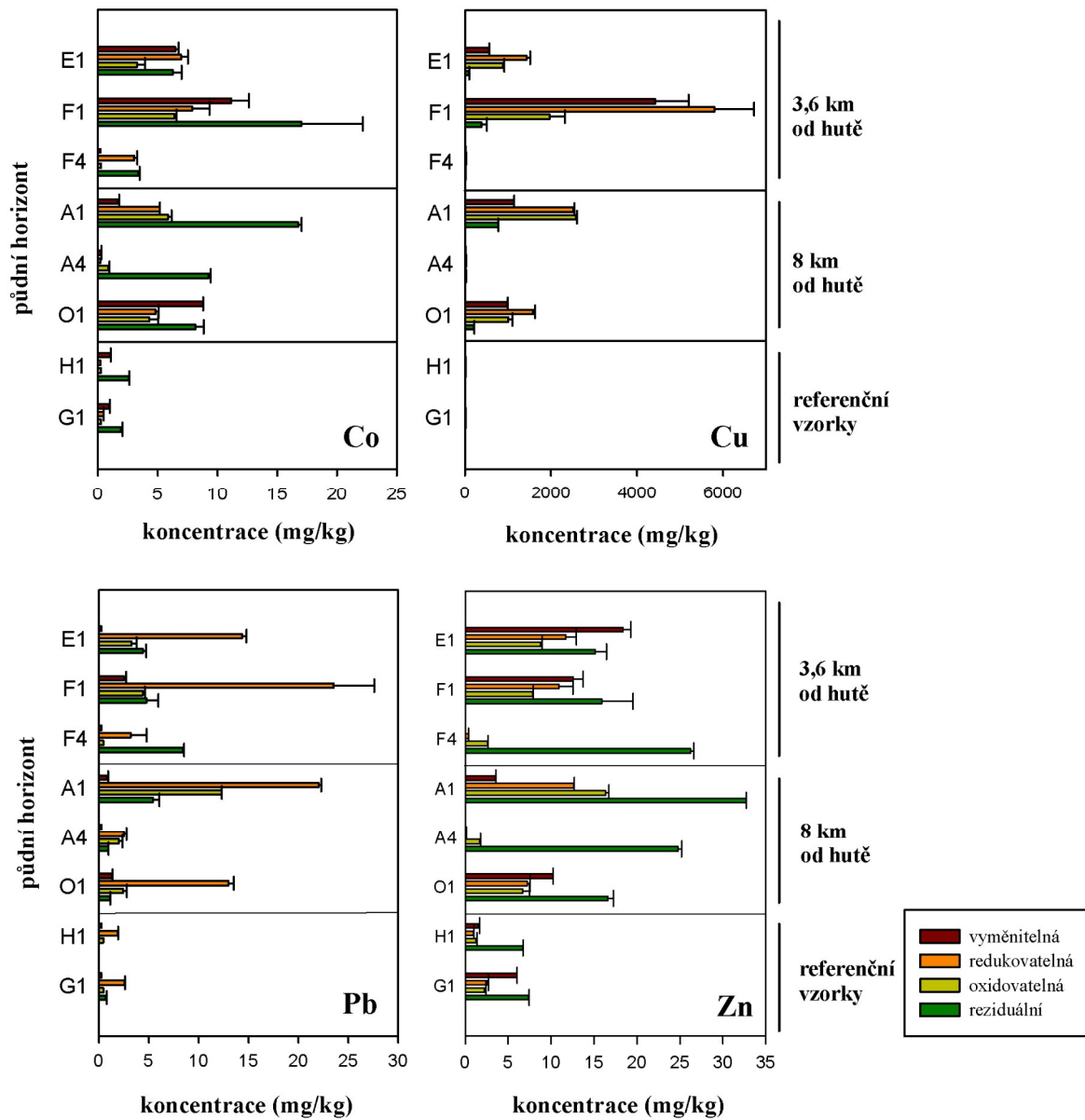


### 6.2.3 Olovo

Olovo se vyskytovalo nejvíce v redukovatelné frakci ve vazbě na oxyhydroxidy Fe a Mn, jeho obsahy dosahovaly v nejsvrchnějších vrstvách 54-73 % z celkové frakcionace Pb, ve spodních vrstvách pak 26-44 % z celkové koncentrace Pb. Redukovatelná frakce byla dominantní pro Pb ve všech půdních horizontech včetně referenčních vzorků pouze kromě jednoho spodního horizontu F4, ve kterém bylo Pb vázáno převážně v reziduální frakci. Labilní vyměnitelná frakce nebyla v půdách přítomna v takové míře jako u ostatních kovů, její zastoupení bylo nejvyšší v silně kontaminovaném profilu F1 a to pouze 7 % z celkové koncentrace Pb (Obr. 10). V nejvíce kontaminovaných svrchních horizontech F1 a A1 bylo Pb obsaženo v součtu 79-89 % v redukovatelné a oxidovatelné frakci. Celkové koncentrace Pb ve spodních vrstvách těchto profilů, horizonty F4 a A4 v hloubce 10-20 cm, dosahovaly maximálně 12,4 mg/kg (Obr. 10, Příloha I).

### 6.2.4 Zinek

Zinek byl relativně rovnoměrně distribuován mezi jednotlivé frakce s převahou výskytu v reziduální frakci podobně jako Co. V horizontu A1 s nejvyššími celkovými koncentracemi Zn zaujímá ve vyměnitelné frakci pouze 5 % z celkové koncentrace Zn, reziduální frakce zaujímá 50 % a 45 % připadá na redukovatelnou a oxidovatelnou frakci. Ostatní kontaminované horizonty E1, F1 a O1 obsahovaly 25-34 % Zn ve vyměnitelné frakci, což odpovídalo 10-18 mg/kg Zn, 34-39 % zastupovala frakce redukovatelná a oxidovatelná a 28-41 % frakce reziduální. Ve spodních vrstvách F4 a A4 dominoval Zn v reziduální frakci se zastoupením 90-93 % z celkové koncentrace odpovídající cca 25,5 mg/kg (Obr. 10, Příloha I).

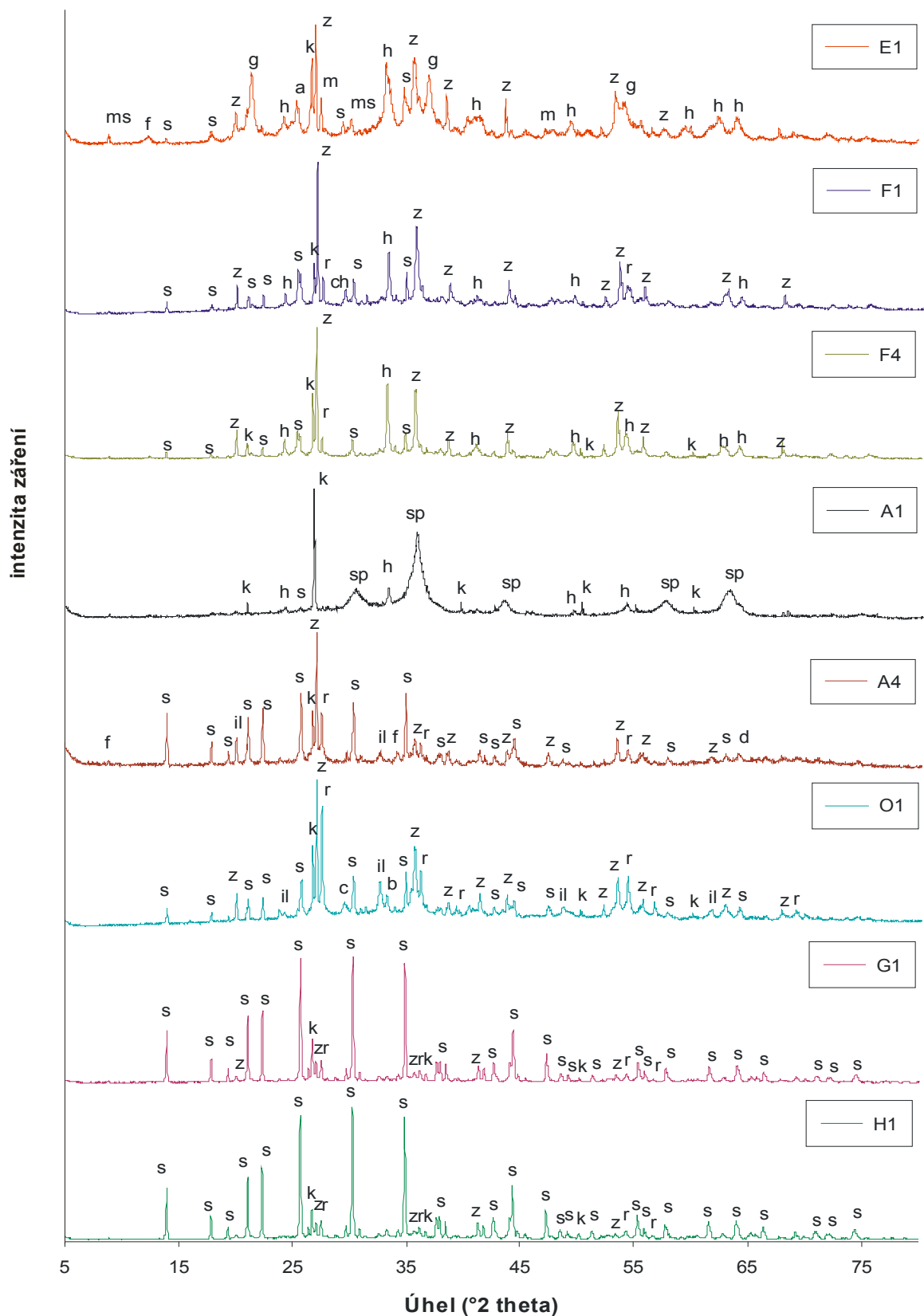


Obr. 10. Distribuce kovů v jednotlivých půdních horizontech mezi chemickými frakcemi získanými sekvenční extrakční analýzou.

## 6.3 Mineralogie těžké minerální frakce studovaných horizontů

### 6.3.1 Výsledky RTG difrakce (XRD)

Hlavní minerály identifikované rentgenovou difrakcí v těžké půdní frakci ve většině vzorků byly rutil ( $\text{TiO}_2$ ), zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), křemen ( $\text{SiO}_2$ ), minerály ze skupiny turmalínu, především skoryl ( $\text{NaFe}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ ) a hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (obr. 11). V menším množství byly nalezeny také ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ), goethit ( $\text{FeOOH}$ ), minerály ze skupiny spinelů (pouze horizont A1), klinopyroxen diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), anatas ( $\text{TiO}_2$ ), braunit ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$ ), muskovit ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) a mikroklín ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Dále byl nalezen nespecifikovaný fylosilikát (horizont E1 a A4), jehož určení nebylo možné přesně prokázat; podle XRD difrakce by se mohlo jednat o hydratované polytypy kaolinitu, halloyzit nebo nakrit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), nebo lepidolit ( $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ ). Výše zmíněné minerály pocházejí pravděpodobně všechny z geologického podloží. Přítomnost lehčích minerálů v těžké frakci je způsobena výskytem asociací lehčích fází s těžšími a tím pádem ne zcela efektivní selektivitou při extrakci v těžké kapalině. Ve vzorku F1, který byl nejvíce kontaminovaný Cu, rentgenová difrakce odhalila i přítomnost chalkopyritu ( $\text{CuFeS}_2$ ), který proto s největší pravděpodobností pochází z procesů souvisejících s těžbou a hutněním Cu (obr. 11). Fáze bohaté hlavními kontaminanty nebyly dále v jiných vzorcích pomocí XRD identifikovány.



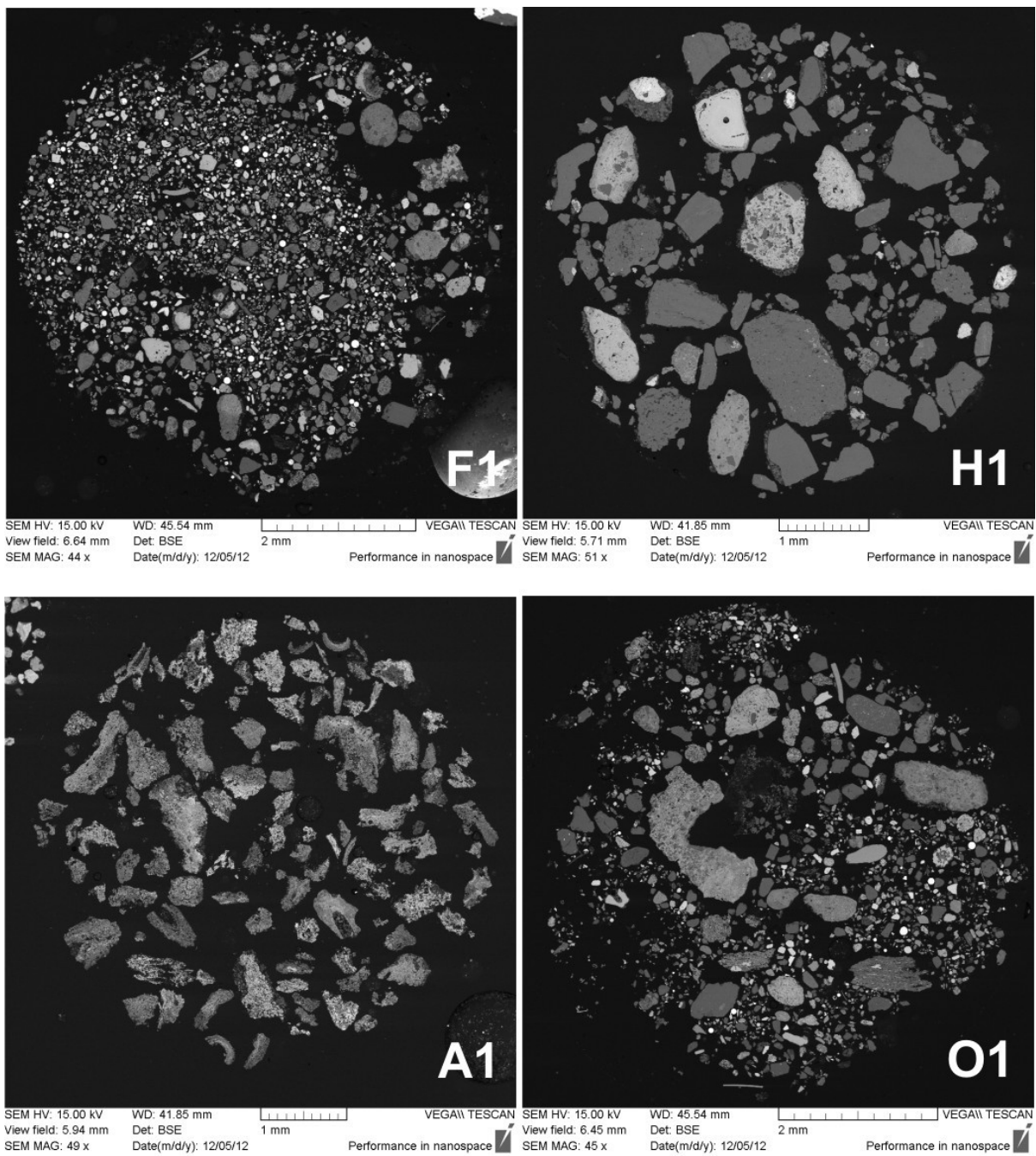
Obr. 11. Záznamy XRD difrakce studovaných půdních vzorků včetně identifikace nalezených minerálů. Zkratky: a – anatas, b – braunit, c – kalcit, d – diopsid, f – fylosilikát, g – goethit, h – hematit, ch – chalkopyrit, il – ilmenit, k – křemen, m – mikroklin, ms – muskovit, r – rutil, s – skoryl, sp – skupina spinelu.

### 6.3.2 Výsledky optické a skenovací elektronové mikroskopie

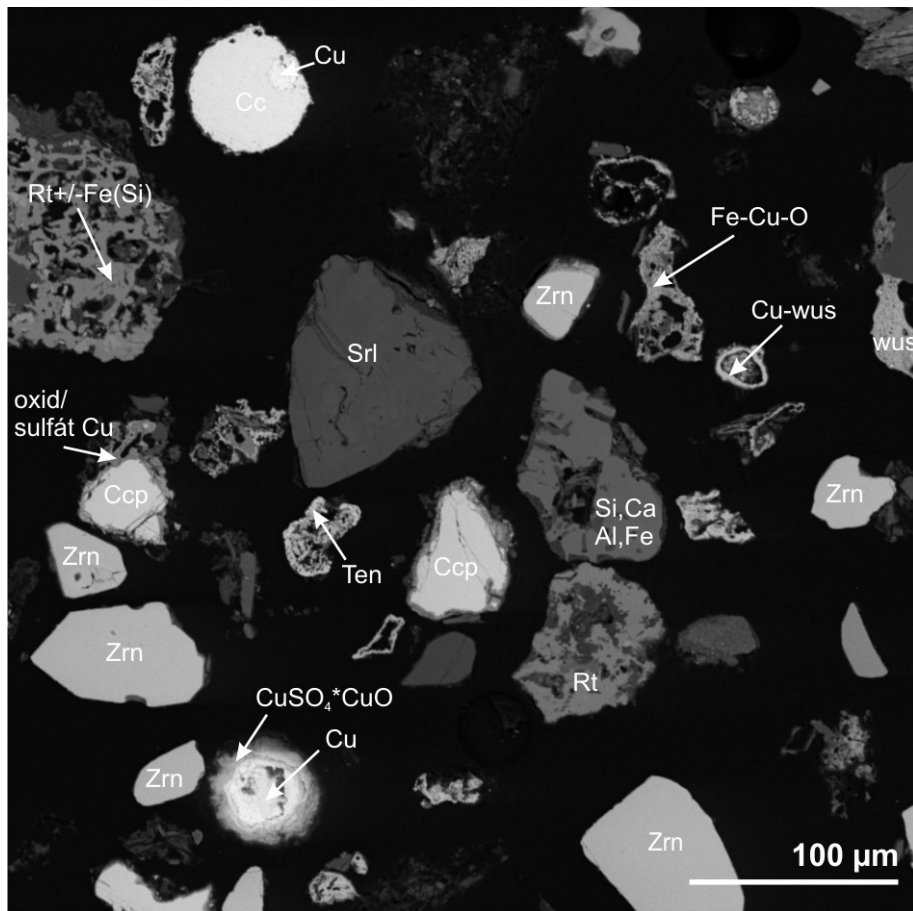
Podrobnější mikroskopické studium vzorků těžké frakce odhalilo kromě převažujících litogenních částic (rutil, turmalín, zirkon, křemen, hematit) také přítomnost zjevně antropogenních fází s obsahy Cu pocházející z těžby a zpracování rud Cu, jejichž výskyt byl nejvýznamněji zastoupen ve vzorku F1 (nejblíže k hutí), odkud bylo také provedeno nejvíce EDS analýz. Méně antropogenních částic pak bylo přítomno ve vzorku E1 a ve vzdálenějším vzorku O1 (obr. 12). Výskyt antropogenních částic v horizontu A1 (8 km od hutí) nebyl zcela zřejmý, těžká frakce zde byla složena z velmi porézních a špatně krystalických částic (pravděpodobně spinely) pokrytých krustami oxidů a hydroxidů Fe, které však podle EDS obsahovaly Cu (obr. 12). Antropogenní částice se pod optickým mikroskopem jeví jako sytě žluté (chalkopyrit) nebo podle výše obsahu Cu byly zbarveny do odstínů modré nebo růžové (sulfidy Cu, oxidy Cu-(Fe)), pod skenovacím elektronovým mikroskopem se tyto částice jeví jako světlá zrna. Podle charakteru částic se předpokládá, že pocházejí z těžby a hutnění Cu, v referenčních vzorcích podobné částice nebyly nalezeny (obr. 12). Referenční vzorky obsahovaly pouze litogenní částice, zejména skoryl, rutil, zirkon a oxidy Fe. V referenčním půdním vzorku H1 bylo nicméně na základě EDS analýzy identifikováno několik zrnek chalkopyritu ( $\text{CuFeS}_2$ ) o rozměrech několika desítek mikronů, která tvořila rozptýlené inkluze v turmalínu, proto se předpokládá, že mají geologický původ.

Podle EDS analýz ( $n = 117$ ) byly identifikované fáze s obsahem Cu především sulfidy nebo oxidy Cu a Cu-(Fe) (obr. 13, 14) v menší míře také sulfáty Cu nebo sklo (obr. 13b) případně směsi těchto fází. Vybrané reprezentativní EDS analýzy sulfidů a oxidů včetně jejich strukturních vzorců jsou uvedeny v Tabulkách 7 a 8. Ve vzorcích byly podle SEM zjištěny i další kovy, Ni a Co, jež byly nejčastěji asociovány s fázemi s Cu a S nebo s Cu-(Fe)-O (tab. 8). Častým byl i výskyt Ti v oxidech Fe (rutil, ilmenit) s příměsí Mn. Byly identifikovány i lehčí prvky (Si, Al, Mg, P, Ca, K, Na) tvořící nejčastěji křemen, slídy a živce nebo se vyskytovaly jako příměsi ve vícefázových částicích nebo jako silikátové matrix (sklo). Výše zmíněné lehké minerály byly často uzavřeny těžšími fázemi tvořenými nejčastěji oxidy Fe, a proto se vyskytovaly v těžké půdní frakci. Antropogenní fáze nalezené ve vzorcích tvořily sférické částice, které byly hojné v horizontu F1, méně pak v horizontech O1 a E1, vykazovaly rozměry 20-100  $\mu\text{m}$  a byly složeny zejména ze sulfidů Cu (například chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), kovelín ( $\text{CuS}$ ) nebo spionkopit ( $\text{Cu}_{1,40}\text{S}$ )) (obr. 13 a 14b) a/nebo ze sulfidů Cu-Fe

proměnlivého složení (Tab. 7). Antropogenní fáze tvořily i ostrohranné částice odpovídající především Cu-Fe sulfidům (např. chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), idait ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), jarovit ( $\text{Cu}_9\text{S}_8$ )) (obr. 14). Identifikovaná byla i ryzí Cu a to jak ve sférických (obr. 13) tak i ostrohranných částicích (obr. 14a). V řadě případů měly částice heterogenní složení a byly tvořeny dvěma nebo i více fázemi (obr. 14). Kvantitativní chemická složení analyzovaných sulfidických fází ( $n = 68$ ) v ternárním diagramu systému Cu-Fe-S pro teplotu 800 °C (Raghavan, 2006) jsou uvedena na obr. 15. Oxidy Fe často s příměsemi Cu nebo jiných prvků (Co, Ni) a/nebo oxidy Cu často hydratované tvořily okraje či lemy sulfidických částic (např. wuestit, FeO, obr. 14c, tenorit, CuO, delafossit,  $\text{CuFeO}_2$ ).

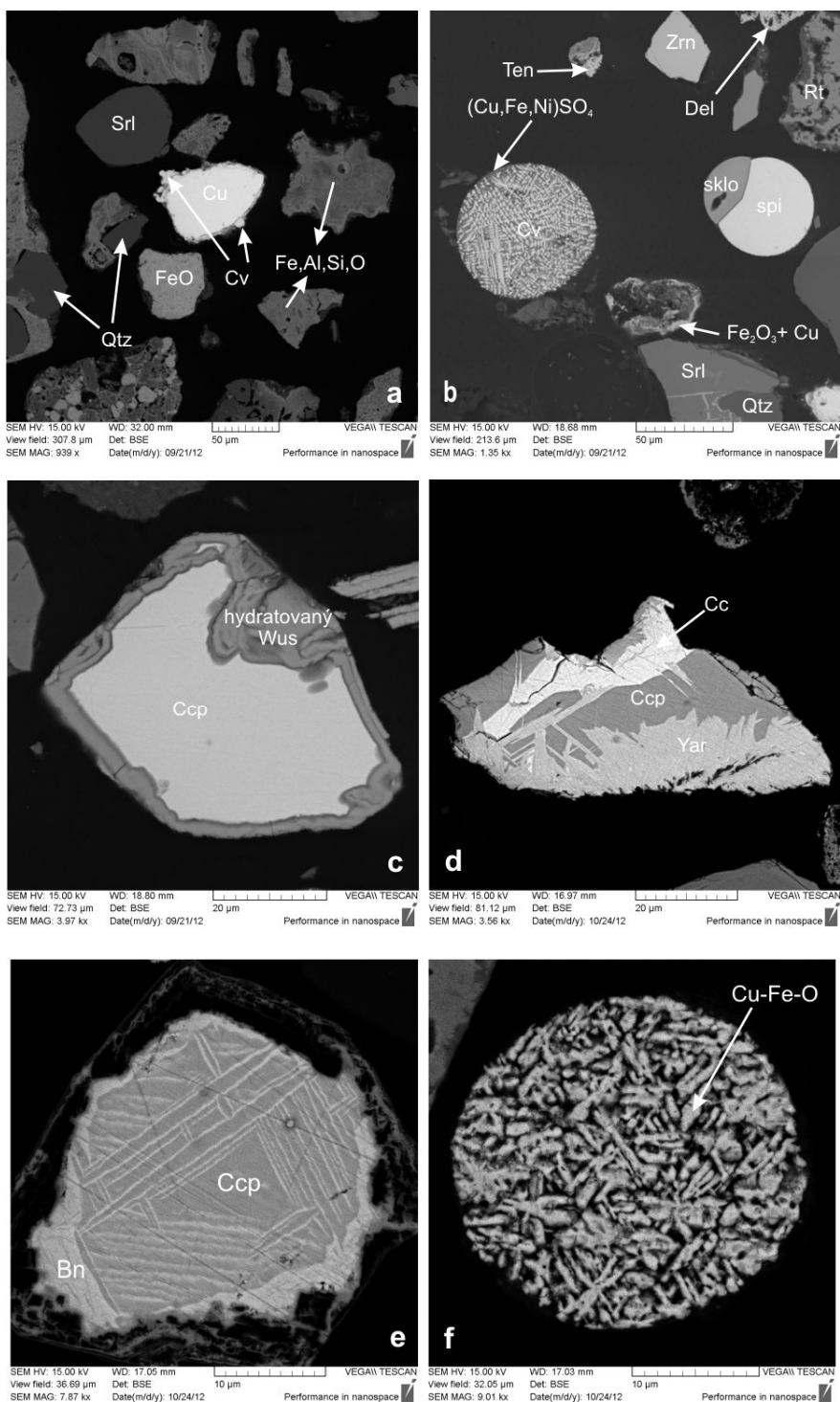


Obr. 12. Mikrofotografie ze SEM (BSE) zobrazující prostorově rozložení a uspořádání fází a minerálů ve vzorcích těžké frakce ze vzorků půd F1 (nejvíce kontaminovaný), A1, O1 a v referenčním vzorku H1.

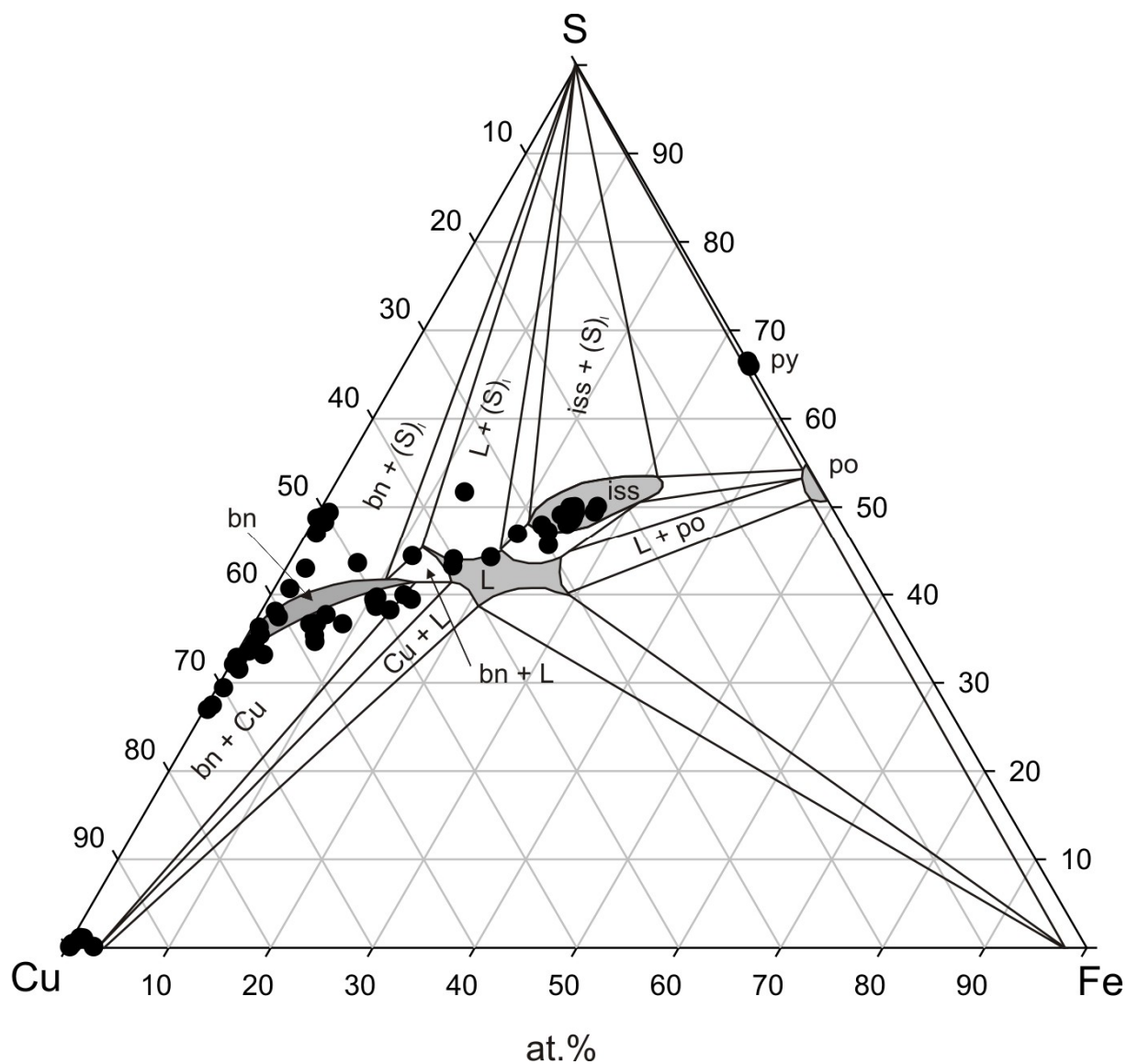


Obr. 13. Reprezentativní mikrofotografie ze SEM (BSE) detailního uspořádání antropogenních i litogenních částic v nejvíce kontaminovaném horizontu F1. Zkratky: Cc – chalkozín, Ccp – chalkopyrit, Cu-wus – Cu wuestit, Cu – ryzí měď, Rt – rutil, Srl – skoryl, Ten – tenorit, wus – wustit, Zrn – zirkon.





Obr. 14. Mikrofotografie ze SEM (BSE) vybraných oxidických a sulfidických fází s obsahy Cu. a) ryzí Cu lemovaná kovelínem, uzavřeniny  $\text{SiO}_2$  v oxidech Fe; b) sférické sulfidické částice tvořené kovelínem se sulfátovým lemem a spionkopit asociovaný se sklem; c) zrno chalkopyritu lemované hydratovaným wuestitem; d) trojná fáze tvořená chalkozínem, chalkopyritem a jarovitem; e) srůsty chalkopyritu s bornitem; f) sférická heterogenní fáze složená z Cu-Fe-O (světlejší). Zkratky: Bn – bornit, Ccp – chalkopyrit, Cv – kovelín, Del – delafossit, Qtz – křemen, Rt – rutil, Spi – spionkopit, Srl – skoryl, Ten – tenorit, Yar – jarovit, Zrn – zirkon.



Obr. 15. Chemické složení Cu-Fe sulfidů nalezených v těžké frakci půdních vzorků a umístěných v diagramu izotermálního systému Cu-Fe-S při teplotě 800 °C (Raghavan, 2006). Zkratky: bn – bornit, py – pyrit, po – pyrhotin, L – tavenina, iss – intermediární pevný roztok, (S)<sub>1</sub> – sírou bohatá tavenina.

Tabulka 7. Reprezentativní bodové chemické analýzy sulfidů a kovů v těžké půdní frakci včetně vypočtených strukturních vzorců.

<b>Vzorek</b>	F1, O1, E1	F1	F1, O1	F1	F1, O1	F1	F1	F1	F1	F1, O1	F1
<b>Analýza</b>	S 22	S 93	S 58	S 4	S 7	S 94	S 41	S 13	S 67	S 99	S 65
<b>Fáze</b>	chalkopyrit	kovelín	chalkozin	spionkopit	ryzí Cu	bornit	jarovit	idait	Cu-Fe sulfid <sup>b</sup>	Cu-Fe sulfid <sup>c</sup>	Cu-Fe sulfid <sup>d</sup>
<b>Chem.vzorec</b>	CuFeS <sub>2</sub>	CuS	Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>2-x</sub> S <sup>a</sup>	Cu	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	(Cu,Fe) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>			
S (wt.%)	34,78	32,71	20,03	27,40		24,81	30,56	35,71	21,42	28,78	23,72
Ti	-	-	-	-	0,13	-	-	-	-	-	-
Fe	30,90	1,45	1,33	2,41	0,77	11,91	1,36	16,37	7,38	13,71	12,30
Co	-	0,14	-	-	-	-	-	-	0,50	0,05	0,67
Ni	-	0,44	-	-	0,27	-	-	-	-	-	0,31
Cu	34,50	65,42	78,78	70,36	99,79	63,20	67,61	48,00	70,73	56,73	62,01
Total	100,18	100,16	100,14	100,17	102,62	99,92	99,52	100,08	101,49	99,27	100,09
S (at.%)	49,74	48,91	33,09	42,63	-	39,05	46,69	51,51	33,19	44,07	36,62
Ti	-	-	-	-	0,16	-	-	-	-	-	-
Fe	25,37	1,25	1,26	2,16	0,81	10,76	1,19	13,56	6,57	12,06	10,90
Co	-	0,11	-	-	-	-	-	-	0,42	0,05	0,57
Ni	-	0,36	-	-	0,28	-	-	-	-	-	0,26
Cu	24,89	49,36	65,65	55,22	92,63	50,19	52,12	34,93	55,30	43,83	48,31
S (a.p.f.u.*)	2,000	1,000	1,000	1,000	-	4,000	8,000	4,000	1,000	1,000	1,000
Ti	-	-	-	-	0,002	-	-	-	-	-	-
Fe	1,020	0,025	0,038	0,051	0,009	1,102	0,204	1,053	0,198	0,274	0,298
Co	-	0,002	-	-	-	-	-	-	0,013	0,001	0,015
Ni	-	0,007	-	-	0,003	-	-	-	-	-	0,007
Cu	1,001	1,009	1,984	1,295	1,000	5,141	8,932	2,713	1,666	0,995	1,319
Σ kat.	2,021	1,044	2,022	1,346	1,014	6,243	9,136	3,766	1,877	1,269	1,639

<sup>a</sup> minerály odpovídající chemickému vzorci Cu<sub>2-x</sub>S, uveden spionkopit

<sup>b</sup> chemické složení odpovídá sulfidům se složením 54,5 - 57,5 at. % Cu, 5,8 - 9 at. % Fe, 34 - 37 at. % S

<sup>c</sup> chemické složení odpovídá sulfidům se složením 40-46 at % Cu, 12-17 at. % Fe, 39 - 44 at. % S

<sup>d</sup> chemické složení odpovídá sulfidům se složením 49 - 50 at. % Cu, 11 - 13 at. % Fe, 37 - 38 at. % S

\*a.p.f.u. atoms per formula unit

strukturní vzorce byly přepočteny na 1 (kovelín, chalkozin, Cu<sub>2-x</sub>S, neidentifikované sulfidy), 2 (chalkopyrit), 4 (bornit, idait) a 8 (jarovit) atomů síry

Tabulka 8. Reprezentativní bodové chemické analýzy oxidů a sulfátů v těžké půdní frakci včetně vypočtených strukturálních vzorců.

Vtorek	F1, O1	F1, E1, O1	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F1	A1
Analýza	S 60	S 68	S 40	S 103	S 6	S 2	S 33	S 74	S 80	S 3
Fáze	tenorit	wuestit	tenorit-wuestit	delafosit	hematit	sulfát Cu	oxysulfát Cu	(Fe,Ni,Co,Cu)O	(Fe,Co,Cu,Ni)O	FeO+/-Al,Si
Vzorec	CuO	(Fe,Cu)O	(Cu,Fe)O	CuFeO <sub>2</sub>	(Fe,Cu) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Cu, Fe, Ni)SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> *CuO			
Mg <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	0,56	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	-	-	0,44	-	0,47	1,68	-	2,10	-	2,011
SiO <sub>2</sub>	-	0,59	0,88	-	0,72	3,50	-	0,41	-	1,838
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	0,52	-	-	-	3,285	0,500
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	49,40	22,08	-	-	0,909
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0,060	0,36	0,10	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	0,222
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,24	-	-	0,26	-	0,25	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	52,475	-	-	-	-	-	-
FeO	2,04	90,93	31,63	-	74,38	1,43	0,53	63,98	73,638	77,454
CoO	-	0,77	-	-	-	-	-	3,81	4,728	0,430
NiO	-	-	-	-	-	0,53	-	20,17	4,434	-
Cu <sub>2</sub> O	-	-	-	47,591	20,34	-	-	-	-	-
CuO	100,35	2,05	62,15	-	-	41,54	82,17	2,03	10,465	0,389
Total	102,40	94,34	95,33	100,125	96,79	98,62	104,78	93,30	96,549	83,754
O (a.p.f.u.*)	1,000	1,000	1,000	2,000	3,000	4,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mg	-	-	-	-	-	-	-	0,006	-	-
Al	-	-	0,007	-	0,031	0,051	-	0,043	-	0,031
Si	-	0,006	0,012	-	0,040	0,091	-	0,004	-	0,024
P	-	-	-	-	0,024	0,000	-	-	0,033	0,006
S	-	-	-	-	-	0,958	0,148	-	-	0,009
K	-	-	-	-	-	0,003	-	-	-	-
Ca	-	-	-	0,002	0,022	0,005	-	-	-	0,003
Ti	-	-	0,002	-	-	0,005	-	0,003	-	-
Fe	0,020	0,958	0,347	1,098	1,547	0,031	0,004	0,652	0,735	0,852
Co	-	0,008	-	-	-	0,000	-	0,039	0,045	0,005
Ni	-	-	-	-	-	0,011	-	0,205	0,043	-
Cu	0,980	0,022	0,615	0,900	0,472	0,811	0,553	0,021	0,094	0,004
Σ kat.	1,000	0,994	0,962	2,000	2,019	0,853	0,557	0,968	0,950	0,901

\*a.p.f.u atoms per formula unit

strukturní vzorce byly přepočteny na 1 (tenorit, wuestit, tenorit-wuestit, oxysulfát Cu, (Fe,Ni,Co,Cu)O, (Fe,Co,Cu,Ni)O, FeO+/-Al,Si), 2 (delafosit), 3 (hematit) a 4 (sulfát Cu) atomy kyslíku

## 7. DISKUZE

Problematikou kontaminace půd způsobenou emisemi z metalurgie Cu a studiem zejména jejich chemických forem a mineralogie se zabývala řada autorů, přesto kvantitativní analýzy speciace v pevné fázi v antropogenních částicích tohoto typu v půdách jsou v literatuře poměrně vzácné. V Kanadě v oblasti Sudbury Adamo et al. (1996) studovali chemické formy částic deponovaných do půd vlivem těžby a hutnění Cu a Ni a taktéž jejich mineralogií. Lanteigne et al. (2012) zkoumali výhradně mineralogii sférických částic nalezených v půdách a křemičitých krustách v okolí hlavních hutních center v regionu Sudbury. Knight and Henderson (2006) v provincii Quebec v oblasti Rouyn-Noranda studovali zejména morfologické charakteristiky hutního spadu zachyceného v půdním humusu. Ve Španělsku v oblasti „Iberian Pyrite Belt“, kde v historii i dnes probíhala těžba a zpracování Cu, se studiu distribuce a vazby stopových prvků na půdní částice věnovali Chopin and Alloway (2007). Ve středoevropském regionu se chemickou frakcionací v půdách v oblasti těžby a hutnictví Cu (Glogow, Polsko) zabývali Kabala and Singh (2001). V centrální části Afriky se problematikou rozsahu kontaminace půd ovlivněných těžbou a hutněním Cu a Co v regionu Copperbelt zabývali zejména Kříbek et al. (2010), na jejichž práci navázali někteří autoři s cílem detailního studia lokalit nejvíce ovlivněných kontaminací. Vznikly tak práce mapující kontaminaci půd v oblasti kolem hutě Nkana u města Kitwe (Ettler et al., 2012; Ettler et al., 2011) a u hutě v Mufulire (Ettler et al., 2013; Konečný, 2011; Vítková et al., 2011), kde byly předmětem zkoumání také kontaminanty uvolňované ze strusek a popílků (Petráňová, 2011; Vítková et al., 2010). Z oblasti zambijského Copperbeltu existují také dřívější práce např. Metera et al. (1999) mapující plošnou distribuci a obsah kovů a síry v půdách nad oblastí Copperbeltu nebo práce Šráčka et al., (2010) zaměřená na studium chemismu a mineralogie důlních odpadů v odkalištích v Chambishi a Mindolo.

Snižování koncentrací kontaminantů směrem od bodových zdrojů znečištění podle směru převládajícího větrného proudění je v literatuře známým fenoménem, stejně jako výskyt nejvyšších koncentrací kontaminantů v nejsvrchnějších vrstvách půd (Ettler et al., (2011); Kříbek et al., (2010), Tembo et al., (2006); Knight and Henderson (2006)). V našem případě byly pozorovány vyšší celkové koncentrace kovů v půdách pod zatravněným porostem v porovnání s půdami vzorkovanými pod lesním porostem. Tento fenomén je přesně opačný tomu, který byl pozorován v lesních půdách mírného klimatického pásu (Douay et al., 2009;

Ettler et al., 2005), kde jsou vyšší koncentrace kovů/metaloidů v lesních půdách připisovány zejména intercepci lesní vegetace. Vyšší obsahy kovů v travnatých půdách mohou být způsobeny požáry buše, které jsou v oblasti suchých afrických savan časté a při nichž se mohou remobilizovat deponované kontaminanty zpět do atmosféry a snižovat tak obsahy kovů v těchto půdách (Ettler et al., 2013).

Sekvenční extrakční analýza studovaných kovů v půdních horizontech prokázala nejvyšší podíl relativně snadno rozpustné frakce v nejvíce kontaminovaných horizontech nacházejících se právě pod travnatým porostem (např. Cu: 560-1140 mg/kg, 16-35 %, Co: 6,5-11,2 mg/kg, 26-35 %). Měď se mezi studovanými kovy jevila jako nejvíce mobilní prvek, neboť byla přítomna i ve spodních vrstvách půd těchto profilů v relativně vysokých podílech ve vyměnitelné frakci (19,3-25 mg/kg, 21-30 % Cu) na rozdíl od Co, který byl zastoupen 0,20-0,25 mg/kg, 26-34 % v této frakci. Obsahy vyměnitelné Cu v půdních horizontech korespondovaly pravděpodobně s přítomným minerálem chalkantitem ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), který byl dříve identifikován Vítkovou et al. (2011) jako hlavní minerál v popílku z Mufuliry, na kontaktu s vodou se rozpouštěl a tvořil sekundární hydratované sulfáty Cu, které se srážely při pH 4-7, což je v rozsahu přirozeného pH těchto půd (Vítková et al., 2011). Tyto sulfáty Cu mohou korespondovat s přítomností sulfátů Cu nalezených v našich vzorcích půd. Rozpouštění chalkantitu, jež způsobuje migraci části Cu ze svrchních horizontů do spodních, je připisováno zejména jejímu vymývání v období dešťů, které je v Zambii každoročně od listopadu do dubna (Kříbek et al., 2010). Obsahy Cu v mobilních formách v půdách silně znečištěných metalurgií Cu pozorovali také Adamo et al. (1996), kdy průměrný obsah Cu pozorovaný v těchto frakcích byl 47 % (cca. 26 mg/kg). Kabala and Singh (2001) zjistili na vzorcích půd kontaminovaných metalurgií Cu, že 42-67 % (tedy 166-285 mg/kg Cu) z celkové koncentrace Cu se vyskytuje ve formách dostupných pro rostliny (frakce vodou rozpustná, vyměnitelná a specificky vázaná/vázaná na karbonáty).

Ke špatné retenci kovů v půdách vyvinutých v tropických oblastech přispívá zejména fakt, že tyto půdy (např. Oxisoly) mají v porovnání s půdami mírného pásu nižší pH, mají nižší obsahy aktivních jílových minerálů (převažujícím jílovým minerálem je navíc kaolinit, který nebývá příliš efektivním sorbentem kovů), mají méně organické hmoty, což bývají hlavní recipienty kovů. Naopak jsou tyto půdy bohaté na oxidy Fe, jež představují hlavní komponenty efektivní pro absorpci kovů (Rieuwerts, 2007), což bylo zde potvrzeno

sekvenční extrakční analýzou, podle níž byly kovy v kontaminovaných horizontech: nejvíce Pb (54-73 %) a Cu (36-48 %), ale částečně i Co a Zn vázány v redukovatelné frakci, která představuje vazbu na oxyhydroxidy Fe a Mn (obr. 10). Toto zjištění potvrzuje, že oxidy Fe jsou významným absorbentem kovů v těchto půdách, což také odpovídá frakcionaci Pb v jiných zambijských půdách (Ettler et al., 2011). Li and Thornton v temperátních půdách (Anglie) ovlivněných těžbou a historickým hutněním Pb pozorovali Pb vázané nejvíce v karbonátech a také v oxidech Fe a Mn (25-35 %), přičemž hlavní možné fáze výskytu Pb v oblastech dřívějšího hutnění byly minerál cerusit ( $\text{PbCO}_3$ ), PbO a  $\text{PbSO}_4$ . Zatímco vazba Cu a Co v oxidech Fe byla potvrzena i analýzou SEM/EDS (Tab. 8), přítomnost Pb ani Zn nebyla SEM v této ani v jiné formě v těžké půdní frakci v této práci prokázána. Vzorek A1, tedy půda vyvinutá v mokřadním systému (tzv. dambo), čili bohatší na organickou hmotu, vykazoval relativně vysoký podíl všech kovů právě v oxidovatelné frakci odpovídající vazbě v sulfidech a/nebo v organické hmotě. Vzhledem k tomu, že analýza pomocí SEM neodhalila přítomnost sulfidů v tomto vzorku, je pravděpodobné, že je část kovů sorbována právě na organickou hmotu. Převaha Co ve vazbě na silikáty (reziduální frakci) korelovala i s frakcionací Co v práci Ettlera et al. (2011), zabývající se půdami v okolí hutě Nkana; také Zn, který vykazoval podobnou frakcionaci s nejvyšším zastoupením v reziduální frakci, avšak v naší práci zároveň zaujímal vyšší podíly v ostatních frakcích v porovnání s Oxisoly z blízkosti hutě Nkana.

Analýza XRD těžké frakce identifikovala antropogenní Cu ve vzorcích půd pouze minimálně, na rozdíl od Ettlera et al. (2011), u nichž rentgenová difrakce odhalila v půdách přítomnost jak primárních tak i sekundárních fází s obsahy Cu. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena vyšší mírou emisí a deponií kontaminantů Cu v okolí hutě Nkana, jak potvrzují i dvakrát vyšší naměřené nejvyšší koncentrace Cu v tamních půdách. Podle EDS analýz provedených v této práci byla Cu v těžké frakci vázána zejména v sulfidech a oxidech. Nositeli těchto fází byly sférické částice, jež jsou charakteristické pro emise metalurgických procesů představující na vzduchu rychle zchlazené kapičky taveniny a jsou hojně nalézány v okolí hutí (Lanteigne et al., 2012; Gregurek et al., 1998; Adamo et al., 1996). Podle Lanteigne et al. 2012 v případě sulfidického složení částic bývají zdrojem zejména zpracovaný rudní koncentrát a kamínek (Lanteigne et al., 2012). Je tak pravděpodobné, že v půdách z okolí Mufuliry jsou přítomny částice tvořené Cu bohatým kamínkem (obr. 13, 14a). Možná je také přítomnost strusek, jejichž složením v Mufulire se zabývala Vítková et al.

(2011) a v nichž identifikované fáze (např. bornit, chalkozín, Cu) jsou taktéž přítomné v půdách z Mufuliry. Složení sférických částic, převážně sulfidy Cu-(Fe), v menší míře Cu nebo její inkluze, oxidy nebo sírany, v Mufulirské půdě bylo podobné jako u studií z jiných oblastí (Lanteigne et al., 2012; Gregurek et al., 1998). Ve všech případech vykazovaly tyto částice jak strukturně relativně homogenní (obr. 14b) tak i heterogenní charakter, kdy byly tvořeny různými odmíšeninami či inkluzemi více fází (obr. 13, 14b,f). Dalšími nositeli Cu ve studovaných půdách byly částice ostrohranného tvaru, jejichž složení odpovídalo ve většině případů chalkopyritu (obr. 14 c,e – již alterovaná zrna), který byl identifikován také Kříbkem et al. (2010) v prachu z okolí drtírny rud v Mufuliře. Vzhledem k tomu, že chalkopyrit patří k hlavním minerálům v těžené rudě a vzhledem ke tvaru zrn přítomných v půdách, je pravděpodobné, že tyto částice pochází z drtírny nebo úpravny rud. Jde tedy o antropogenní kontaminaci geogenním materiálem (Gregurek et al., 1998). Identifikované oxidy s obsahy Cu, převážně wuestit, hematit, tenorit, delafossit, jenž tvoří většinou viditelné okraje již zvětralých částic, pravděpodobně vznikají zvětráváním sulfidů, kdy se uvolněný kov, v našem případě Cu, sráží jako hydroxid, který se posléze vlivem času může změnit v oxid (Lanteigne et al., 2012).

Výsledky EDS analýzy ukázaly, že převažujícími nositeli kovů zejména Cu v půdách byly sulfidy Cu-(Fe), jejichž různorodé chemické složení lze popsat ternárním diagramem Cu-Fe-S (obr. 15), zkonstruovaném pro teplotu 800 °C (Raghavan, 2006). Je zřejmé, že většina sulfidů vykazuje složení mezi intermediárním pevným roztokem (iss, blízko stechiometrického složení  $\text{CuFeS}_2$ ), s řadou analýz indikujících nestechiometrické složení odpovídající rychle zchlazené tavenině až po pole stability bornitu ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Zatímco složení sulfidů ve struskách z Mufuliry identifikované Vítkovou et al. (2011) se výrazně neodchylovalo od rovnovážného stavu složení iss-bornit, variabilita sulfidů v půdách v Mufuliře se zvyšovala na obou stranách linie iss-bornit se zvyšujícím se zastoupením Cu nebo S (pod, případně nad polem stability bornitu). Tato variabilita ve složení je nejspíše způsobena větším počtem zdrojů, z kterých mohou nalezené sulfidy pocházet a jejich vznik za odlišných teplotně tlakových podmínek.



## 8. ZÁVĚR

Půdy kontaminované těžbou a hutněním rud Cu v okolí Mufuliry v zambijském Copperbeltu byly podrobeny výzkumu za účelem studia chemických forem hlavních kontaminantů (Cu, Co, Pb, Zn) v půdách se zaměřením na jejich speciaci v pevné fázi. S pomocí sekvenční extrakční analýzy, RTG difrakční analýzy a SEM/EDS bylo zjištěno, že koncentrace hlavních kontaminantů klesají směrem od hutě ve směru převládajícího větrného proudění a jsou vyšší v půdách zatravněných než v půdách lesních, což může být způsobeno požáry buše, jenž mohou remobilizovat polutanty z biomasy zpět do atmosféry. Nejvyšší koncentrace Cu se nacházejí nejbližší huti a dosahují hodnot 12 600 mg/kg. Koncentrace ostatních kovů jsou o několik řádů nižší. Podle SEA se Cu vyskytovala ve větší míře i v labilních formách se schopností migrace do nižších horizontů, kde může působit environmentální riziko, zejména v podobě její potencionální dostupnosti biotě. Ve svrchních horizontech nejvíce kontaminovaných profilů byly identifikovány pomocí SEM/EDS fáze s obsahem Cu a Co, zejména sulfidy a oxidy Cu-(Fe), případně také sulfáty či ryzí prvky. Zatímco v oxidických fázích jsou kovy za atmosférických podmínek relativně stabilní, ze sulfidů se mohou snáze uvolňovat, čemuž již nasvědčuje přítomost sekundárních sulfátů Cu. Zdrojem deponovaných kovů nejsou jen plynné hutní emise, ale také prach uvolňující se při drcení rudy či ze skládek strusek nebo důlních odkališť, v oblasti Copperbeltu zejména v období větrů.

## 9. POUŽITÁ LITERATURA

Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., McHardy, W.J., 1996. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environ Pollut.*, 91: 11-19

Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., 2001. Distribution of trace elements in soils from Sudbury smelting area (Ontario, Canada). *Water Air Soil Poll.*, 137: 95-116

Bacon, J.R., Davidson, C.M., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133: 25-46

Cailteux J.L.H., Kampunzu A.B., Lerouge C., Kaputo A.K., Milesi J.P., 2005. Genesis of sediment –hosted stratiform copper-cobalt deposits, central African Copperbelt. *J. Afr. Earth Sci.*, 42: 134-158

Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P., 2005. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere.*, 58: 1449-1459

Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.*, 24: 1-15

Ettler, V., Mihaljevič, M., Křibek, B., Majer, V., Šebek, O., 2011. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma*, 164: 73-84

Ettler, V., Křibek, B., Majer, V., Knésl, I., Mihaljevič, M., 2012. Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia). *J. Geochem. Explor.*, 113: 68-75

Ettler, V., Konečný, L., Kovářová, L., Mihaljevič, M., Šebek, O., Křibek, B., Majer, V., Veselovský, F., Penížek V., Vaněk, A., Nyambe, I., 2013. Pollutant distribution and solid

speciation in soils from the copper mining/smelting area (Mufulira, Zambian Copperbelt). (v rezenzním řízení Geoderma)

Frentiu, T., Ponta, M., Levei, E., Lordos, E.A., 2009. Study of partitioning and dynamics of metals in contaminated soil using modified four-step BCR sequential extraction procedure. Chem. Pap., 63: 239-248

Gregurek, D., Reimann, C., Stumpfl, E.F., 1998. Mineralogical fingerprints of industrial emissions – an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia. Sci. Total Environ., 221: 189-200

Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007. Trace element partitioning and soil particle characterization around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. Sci. Total Environ., 373: 488-500

ICCD (2003) Databáze PDF-2, vydáno 2003. International centre for diffraction data: Newton Square, PA, USA

IUSS Working Group WRB, 2006. World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Reports No. 103. FAO 2006, Rome

Kabala, C., Singh, B., 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of copper smelter. J. Environ. Qual., 30: 485-492

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3rd ed. CRC Press LLC, USA, 413 str.

Karczewska, A. 1996. Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. Appl. Geochem., 11: 35-42

Knight, R.D., Henderson, P.J., 2006. Smelter dust in humus around Rouyn-Noranda, Québec. Geochem.: Explor. Env. Anal., 6: 203-214

Konečný, L., 2011. Mobilita anorganických polutantů a jejich toxicita v půdních profilech v oblasti hutě Mufulira (Copperbelt, Zambie). Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta UK, Praha. 59 stran.

Kříbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Nyambe, I., 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *J. Geochem. 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 Poll.*, 223: 3619-3641

Li, X., Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.*, 16: 1693-1706

Mantha N.M., Schindler, M., Murayama, M., Hochella Jr., M.F., 2012. Silica- and sulfate-bearing rock coatings in smelter areas: Products of chemical weathering and atmospheric pollution I. Formation and mineralogical composition. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 85: 254-274

Meter, S.L., Formenti, P., Piketh, S.J., Annegarn, H.J., Kneen, M.A., 1999. PIXE investigation of aerosol composition over Zambian Copperbelt. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 150: 433-438

Piatak, N.M., Seal II, R.R., 2010. Mineralogy and release of trace elements from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). *Appl. Geochem.*, 25: 302-320

Quevauviller, Ph., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TRAC - Trends Anal. Chem.*, 17: 289-298

Raghavan, V., 2006. Cu-Fe-S (copper-iron-sulphur). *J.Phase. Equilib. Diff.*, 27: 290-291

Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1: 57-61

Rauret, G., López-Sánchez, J.-F., Sahuquillo, A., Baranina, E., Lachova, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lueck, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph., 2000. Application of modified BCR sequential extraction (tree-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.*, 2: 228-233

Rieuwerts, J.S., 2007. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 19: 75-85

Sobanska, S., Ledésert, B., Deneele, D., Laboudigue, A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences*, 331: 271-278

Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, P and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 454: 249-257

Tembo, B.D., Sichilongo, K., Czernak, J., 2006. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere*, 63: 497-501

Tessier, A., Cambell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851

USGS, 2010. U.S. Geological Survey Minerals Information, copper and cobalt (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>)

Vítková, M., Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2010. Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. *Mineral. Mag.*, 74: 581-600

Vítková, M., Ettler, V., Hyks, J., Astrup, T., Kříbek, B., 2011. Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Appl. Geochem.*, 26: 263-266

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

**Příloha I.** Výsledky chemické frakcionace kontaminantů

Frakce mg/kg	Vyměnitelná		Redukovatelná		Oxidovatelná		Reziduální		Suma
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	
<b>Co</b>									
E1	6,47	0,27	6,96	0,56	3,27	0,69	6,26	0,74	23,0
F1	11,2	1,48	7,87	1,45	6,39	0,18	17,0	5,16	42,4
F4	0,20	0,00	3,02	0,28	0,25	0,00	3,39	0,09	6,86
A1	1,65	0,13	5,17	0,02	5,86	0,31	16,8	0,28	29,4
A4	0,25	0,05	0,20	0,00	0,89	0,08	9,26	0,17	10,6
O1	8,77	0,03	4,81	0,28	4,28	0,76	8,15	0,71	26,0
H1	1,03	0,05	0,20	0,00	0,25	0,00	2,56	0,07	4,04
G1	0,91	0,08	0,45	0,02	0,25	0,00	1,94	0,12	3,55
<b>Cu</b>									
E1	559	9,80	1430	83,6	886	26,3	91,1	7,75	2970
F1	4430	774	5800	920	1970	355	384	126	12600
F4	25,0	0,38	27,3	1,71	17,0	0,40	14,4	0,37	83,8
A1	1140	6,80	2520	26,6	2580,	30,8	777	3,50	7010
A4	19,3	0,27	26,2	0,01	18,5	0,87	27,0	0,09	90,9
O1	986	10,2	1580	47,6	1010	94,5	198	20,9	3780
H1	6,98	0,14	14,5	0,98	21,5	1,39	10,8	0,23	53,8
G1	2,97	0,03	14,2	0,43	20,6	0,76	12,2	0,28	50,0
<b>Pb</b>									
E1	0,27	0,00	14,3	0,47	3,28	0,52	4,39	0,35	22,3
F1	2,50	0,23	23,5	4,09	4,40	0,22	4,77	1,20	35,2
F4	0,27	0,00	3,19	1,59	0,45	0,00	8,44	0,11	12,4
A1	0,84	0,08	22,0	0,25	12,3	0,02	5,44	0,63	40,6
A4	0,27	0,00	2,51	0,26	1,99	0,39	0,95	0,03	5,71
O1	1,30	0,08	13,0	0,53	2,43	0,37	1,10	0,05	17,8
H1	0,27	0,00	1,87	0,07	0,45	0,00	0,00	0,00	2,58
G1	0,27	0,00	2,60	0,03	0,45	0,00	0,71	0,09	4,03
<b>Zn</b>									
E1	18,4	0,91	11,7	1,22	8,78	0,21	15,2	1,31	54,0
F1	12,6	1,16	10,9	1,62	7,86	0,07	15,9	3,64	47,3
F4	0,02	0,01	0,39	0,01	2,57	0,10	26,2	0,37	29,2
A1	3,50	0,09	12,6	0,09	16,4	0,37	32,7	0,02	65,2
A4	0,03	0,00	0,16	0,00	1,69	0,09	24,8	0,39	26,7
O1	10,2	0,09	7,22	0,34	6,70	0,77	16,6	0,62	40,7
H1	1,54	0,13	0,94	0,06	1,24	0,13	6,70	0,04	10,4
G1	6,02	0,02	2,58	0,13	2,27	0,14	7,37	0,08	18,2