

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

**Přírodovědecká fakulta**

**Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geochemie



**Bc. Filip Podolský**

Rtuť v půdách z důlních a hutních oblastí Zambie a Namibie

Mercury in soils from mining and smelting districts in Zambia and Namibia

Diplomová práce

Vedoucí závěrečné práce: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha, 2014

**Prohlášení:**

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

V Rychnově nad Kněžnou, 03.05. 2014

Podpis:

## PODĚKOVÁNÍ

Ve druhém ročníku studia se mi dostal do ruky první vědecký článek a ten se zabýval problematikou dynamiky rtuti v životním prostředí. Téma mě oslovilo natolik, že jsem u něj zůstal celé své studium. Nakonec jsem se svou diplomovou prací pokusil přispět a rozšířit tuto problematiku. Poděkování patří všem, bez kterých by tato práce nevznikla – to znamená všichni účastníci projektu GAČR P210/12/1413, kteří se podíleli na odběru vzorků, jmenovitě: doc. RNDr. Bohdan Kříbek, DrSc. a RNDr. Vladimír Majer, CSc. z České geologické služby, doc. RNDr. Aleš Vaněk, Ph.D. a Ing. Vít Penížek, Ph.D. z České zemědělské univerzity v Praze, prof. Ing. Ondřej Šráček, Ph.D., M.Sc. z Univerzity Palackého v Olomouci, prof. Imasiku A. Nyambe z University of Zambia, MSc., Bsc. Fred Kamona, Ph.D., Dr. Benjamin Siyowi Mapani z University of Namibia, a z Univerzity Karlovy v Praze prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc. a mého školitele, doc. RNDr. Vojtěcha Ettlera, bez jehož nápadů a aktivit v oblasti environmentální geochemie by tato práce jen těžko vznikala. Nezbývá než doufat, že čas strávený konzultacemi byl prospěšný nám oběma. Vzorky prachů z aktivních hutí a z odkališť byly získány díky laskavému přístupu Hanse Nolteho (Tsumeb, Namibia Custom Smelters, Dundee Precious Metals) a Tony Gonzálese (Mufulira smelter). Významná byla také pomoc doc. RNDr. Josefa Ježka CSc. s vytvořením regresních modelů. Výše zmíněné by mi stále nestačilo, kdyby neexistovaly Laboratoře geologických ústavů na PřF UK. Jmenovitě RNDr. Ondřej Šebek s laborantkami paní Lenkou Jílkovou a Ing. Věrou Vonáskovou. Správné zacházení s přístroji a měření skutečných hodnot je základem všech analytických prací, a dalo jim všem dost práce, než mě v tomto odvětví naučili spolehlivé samostatnosti. V pořadí poslední, ale naprosto nepostradatelná, byla podpora rodiny a kamarádů, kteří mi vytvořili jedinečné podmínky k tvorbě této práce a umožnili mi tak ukončit studium bez zbytečných průtahů.

## ABSTRAKT

Diplomová práce, která je součástí projektu IGCP No. 594: „Assessment of impact of mining and mineral processing on the environment and human health in Africa.“, měla za cíl stanovit a porovnat koncentrace Hg v 91 půdních vzorcích z hutních a důlních oblastí severní Namibie a 68 půdních vzorcích z důlní provincie Copperbelt v Zambii. Nejvyšší koncentrace Hg v půdách byly zjištěny v okolí namibijské huti Tsumeb (maximum 4,39 mg Hg kg<sup>-1</sup>). V Zambii byly koncentrace výrazně nižší (maximum 0,39 mg Hg kg<sup>-1</sup>). Na obou lokalitách byla potvrzena klesající kontaminace půd se vzdáleností od zdroje znečištění. Pro zjištění možného zdroje kontaminace bylo odebráno 23 vzorků z hutních procesů a odpadů. Nejvyšší koncentrace Hg byly zjištěny v Tsumebu a to 219 mg Hg kg<sup>-1</sup> v prachu z rukávových filtrů a 3,5 mg Hg kg<sup>-1</sup> v úpravárenských odpadech na odkalištích. Při studiu mobility Hg v půdách s využitím lineární korelace, byla zjištěna závislost obsahu Hg na obsahu organického uhlíku ( $C_{org}$ ) a síry ( $S_{tot}$ ), tedy obsahu organické hmoty. Z kovů a metaloidů byla nejvýznamnější korelace Hg zjištěna pro Cu, As, Sb, Pb a Zn. Protože je Hg v současnosti studována hlavně v souvislosti s domorodou těžbou zlata, nebývá při studiu kontaminace způsobené těžbou a metalurgií barevných kovů často vůbec měřena a interpretována. Z tohoto důvodu byla získaná data využita k vytvoření regresního modelu, pomocí kterého může být na těchto lokalitách z koncentrací ostatních polutantů vypočtena koncentrace Hg.

## SUMMARY

This master thesis is a part of project IGCP No. 594: "Assessment of Impact of Mining and Mineral Processing on the Environment and Human Health in Africa" and its goal is to determine and compare mercury content in 91 soil samples from mining and smelting areas in northern Namibia and 68 soil samples from the Copperbelt province in Zambia. Highest mercury concentrations in soils (with maximum  $4.39 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ ) were found near the Tsumeb copper smelter in Namibia, whereas Hg concentrations were significantly lower in the Zambian Copperbelt (up to  $0.392 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ ). Decreasing concentration of contamination corresponding to distance from the source of pollution has been confirmed at both localities. For an estimation of a possible source of contamination, 26 samples from smelting processes and waste were also taken. Highest concentrations of Hg were observed in Tsumeb again ( $219 \text{ mg Hg kg}^{-1}$  in bag-house residue and  $3,5 \text{ mg Hg kg}^{-1}$  in processing wastes on tailing dams). Studies of mercury mobility in soil profile by correlation coefficients has shown Hg dependent on the content of sulfur and organic carbon, which indicates a dependence on the content of organic matter. Among metals and metalloids best correlations between Hg and Cu, As, Sb, Pb, and Zn were calculated. Because mercury is currently intensively studied in relation to an artisanal and small-scale gold mining, it is usually not analyzed and interpreted by studying pollution caused by smelting of non-ferrous metals. For this reason our data was used for the construction of regression analysis models, which, based on concentrations of other contaminants, could predict mercury concentrations in soils for both areas.

## OBSAH:

1. ÚVOD	1
2. GEOCHEMIE RTUTI	2
<b>2.1 Rtuť – základní informace</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Využití rtuti</b>	<b>2</b>
<b>2.3 Dynamika rtuti v životním prostředí</b>	<b>3</b>
<b>2.4 Volatilizace a loužení rtuti</b>	<b>4</b>
<b>2.5 Toxicita rtuti</b>	<b>5</b>
<b>2.6 Faktor obohacení</b>	<b>6</b>
<b>2.7 Původ rtuti v globálním koloběhu</b>	<b>7</b>
<b>2.8 Antropogenní emise rtuti</b>	<b>8</b>
<b>2.9 Rtuť v půdách</b>	<b>10</b>
2.9.1 Půdy	10
2.9.2 Zdroje kontaminace půd	10
2.9.3 Distribuce Hg v půdách	11
2.9.4 Půdy v lesích mírného pásu	13
2.9.5 Půdy v tropických oblastech	14
2.9.6 Mobilita Hg v půdním profilu	15
3. MATERIÁL A METODIKA	16
<b>3.1 Namibie</b>	<b>16</b>
3.1.1 Základní informace	16
3.1.2 Geologie	17
3.1.3 Ložisko Kombat [Cu-Pb (-Ag)]	17
3.1.4 Ložisko Tsumeb [Pb-Zn-Cu]	17
3.1.5 Ložisko Berg Aukas [Pb-Zn-V]	19
<b>3.2 Zambie</b>	<b>20</b>
3.2.1 Základní informace	20
3.2.2 Geologie	21
3.2.3 Nkana [Co-Cu]	21
3.2.4 Mufulira [Cu-Co]	22
3.2.5 Chambishi [Cu-Co]	23
<b>3.3 Odběr a zpracování vzorků půd</b>	<b>24</b>
<b>3.4 Analytická stanovení</b>	<b>26</b>
3.3.1 Stanovení celkových koncentrací stopových prvků	26
3.5.3 Stanovení koncentrací uhlíku a síry	26
3.5.4 Stanovení celkové koncentrace rtuti	27
3.5.5 Kontrola přesnosti měření	29
3.5.6 Zpracování dat	29
4. VÝSLEDKY	30
<b>4.1 pH a KVK</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Koncentrace organického uhlíku a síry</b>	<b>31</b>
<b>4.3 Rtuť</b>	<b>31</b>
<b>4.4 Další kovy a polokovy</b>	<b>36</b>
<b>4.5 Koncepce Hg v odpadech – možných zdrojích kontaminace</b>	<b>37</b>
5. DISKUSE	38
6. ZÁVĚR	43
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
8. PŘÍLOHY	51

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Procesy přeměn Hg v zemských sférách (Liu a kol., 2011).	4
Obr. 3 Globální distribuce antropogenních emisí v roce 2010 [ $\text{g km}^{-2}$ ] (Steenhuisen, 2013).	8
Obr. 4. Faktor obohacení svrchní vrstvy půdy Co a Hg v Zambijském Copperbeltu (Křibek a kol., 2010).	11
Obr. 5. Model současného uložení emisí Hg uložené v půdách (vlevo, [ $\text{mg m}^{-2}$ ]) a půdních emisí Hg (vpravo [ $\mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ ]) (Smith-Downey a kol., 2010).	12
Obr. 6. Mapa Namibie s vyznačenými lokalitami (modře) a hlavním městem Windhoek (překresleno podle Google Earth, Google Inc.).	16
Obr. 7. Hut' s odkališti flotačních odpadů překrytými struskou (vlevo) a skládka strusky (vpravo) na lokalitě Tsumeb. Foto V. Ettler.	18
Obr. 8. Mapa Zambie s vyznačenými lokalitami (modře) a velkými městy (černě) (překresleno podle Google Earth, Google Inc.).	20
Obr. 9. Pohled od severu na hut' Nkana (vlevo) a historickou skládku strusky (1930 – 2009), v pozadí drtírna rud (obrázek vpravo). Foto M. Mihaljevič.	22
Obr. 10. Schéma principu měření na přístroji ELTRA CS 530 (modifikováno dle Eltra user manual).	27
Obr. 11. Schematické znázornění principu CVAAS - AMA 254, není v měřítku (modifikováno dle AMA 254 user manual).	28
Obr. 12. Krabicové grafy porovnávající obsah organického uhlíku ( $C_{\text{org}}$ ) a obsahu síry ( $S_{\text{tot}}$ ) na obou lokalitách.	30
Obr. 13. Krabicové grafy ukazují srovnání hodnot pH, kationtové výměné kapacity (KVK) na obou lokalitách.	31
Obr. 14. Krabicové grafy pro koncentrace Rtuti v závislosti na hloubce, porovnání Namibie a Zambie [ $\text{mg/kg}$ ].	32
Obr. 15. Grafické znázornění korelačních koeficientů na lokalitách Namibie, logaritmická škála. Autor J. Ježek.	33
Obr. 16. Grafické znázornění korelačních koeficientů na lokalitách Zambie, logaritmická škála. Autor J. Ježek.	34
Obr. 17. Grafické zobrazení vícenásobné regresní analýzy pro výpočet koncentrace Hg [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] na obou lokalitách.	35
Obr. 18. Krabicové grafy znázorňující srovnání koncentrací kovů a polokovů na obou lokalitách.	36
Obr. 19. Histogramy logaritmického rozdělení přirozených hodnot a podprahových hodnot.	40
Obr. 20. Porovnání krabicových grafů celkových koncentrací Hg (hodnoty vyšší než $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ nebyly vykresleny) a podprahových hodnot na obou lokalitách.	41

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Srovnání odhadů antropogenních emisí Hg [t rok <sup>-1</sup> ] z prací Pacyna a kol, 2006*, 2010** a Pirrone a kol., 2010†.	9
Tab. 2: Souhrn průměrných hodnot Hg v půdách (dle prací Tack a kol, 2005 a Santos-Francés a kol, 2011)	12
Tab. 3. Lokalizace a popis půdních sond v Namibii a Zambii.	25
Tab. 4. Odhadované a skutečné hodnoty koncentrace Hg se směrodatnými odchylkami.	29
Tab. 5. Přehled použitých referenčních materiálů – certifikované a měřené hodnoty, *standard byl ředěn.	29
Tab. 6. Korelace Hg s ostatními prvky, pH a KVK. Hladina významnosti $p < 0,1$ je označena *, $p < 0,001$ označena **.	33
Tab. 7. Vzorčky hutních odpadů a kalů, tučně zvýrazněny hodnoty větší než 1 (* převzato z Kříbek a kol. (2010).	37
Tab. 8. Základní hodnoty Hg v půdách Namibie a Zambie v [mg Hg kg <sup>-1</sup> ].	40



## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1. Spodní trojúhelníky Pearsonových korelačních matic. Hladina významnosti  $p < 0,1$  je označena \*,  $p < 0,01$  je označena \*\*.

Příloha 4. Statistické informace o datových souborech pro Namibii a Zambii. **Error! Bookmark not defined.**

Příloha 5. Průměrné hodnoty koncentrací a parametrů podle jednotlivých profilů. Tučně jsou zvýrazněny maximální hodnoty každého datasetu.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ASGM	Artisanal and Small-scale Mining, domorodá těžba zlata
CEC	Cationt Exchange Capacity, Kationtová výměnná kapacita
C <sub>org</sub>	obsah organického uhlíku
HSAB	Pearsonova teorie silných a slabých kyselin a zásad
Kt	1 000 tun
KVK	Kationtová výměnná kapacita
Mt	10 <sup>6</sup> tun
MVT	ložisko typu Mississippi Valley Type
PLS	metoda nejmenších čtverců
S <sub>tot</sub>	celkový obsah síry
SEDEX	Sedimentárně exhalační sulfidická ložiska
T <sub>t</sub>	teplota tání
T <sub>v</sub>	teplota varu

## 1. ÚVOD

Těžba a zpracování kovů byla zejména v minulosti spjata se zvýšeným množstvím antropogenních emisí kovů a síry, které narušily jak vyváženost půdních ekosystémů, tak i přirozený koloběh látek, který se na naší planetě utvářel po miliony let. Ačkoli jsou v současné době ve vyspělých zemích instalována zařízení na čištění spalin a minimalizaci dopadu metalurgie na životní prostředí, nebylo tomu tak vždy, a neděje se tak často ani dnes, např. v rozvojových zemích. Nezachycená kontaminace je potom deponována zejména ve svrchní vrstvě půd (< 10 cm) (Ettler a kol., 2014; Chrastný a kol., 2012; Kříbek a kol., 2010; Li a kol., 2011). Kontaminanty mohou následně vertikálně migrovat v půdním profilu a jejich geochemické chování je závislé na mnoha faktorech, jako je obsah kontaminantů, fyzikálně-chemické parametry půd nebo klimatické podmínky. Kontaminace půd může narušit jejich chemické i fyzikální parametry, na kterých je závislá biologická aktivita a jejich úrodnost. Dalším nebezpečím je přenos těžkých kovů do lidského organismu, který může být způsoben přímo konzumací kontaminovaných rostlin anebo nepřímo konzumací živočišných produktů ze zvířat, která kontaminované rostliny spásala (Allen a kol., 1995).

Podle posledních odhadů (AMAP/UNEP, 2013) je odvětvím lidské činnosti nejvíce zatěžujícím životní prostředí rtuť domorodá těžba zlata, která se rozmáhá v rovníkových oblastech Jižní Ameriky, Afriky a Jihovýchodní Asie. Vzhledem k tomu, že ještě nejsou známy všechny oblasti, kde tento typ těžby probíhá, bude jejich podíl pravděpodobně ještě vyšší (UNEP 2013). Poslední odhady globálních antropogenních emisí z roku 2006 přisuzují Africe 18 % podíl, což je druhý nejvyšší podíl po Asii, která se podílí z 54 % (Pacyna a kol., 2006; Almás a Manoko, 2012; Lusilao-Makiese a kol., 2013). Z tohoto důvodu je dopad těžby zlata na životní prostředí intenzivně studován a emise rtuť z dalších industriálních metalurgických procesů jsou často neprávem přehlíženy - ačkoli se jejich podíl na antropogenním znečištění odhaduje na 13 % (Pirrone a kol., 2010). Posouzení podílu metalurgie barevných kovů na globálním a lokálním znečištění stále není mnoho, tím spíše v afrických zemích. Environmentální studie byly většinou zaměřeny na Cu, Pb, Zn, Co a As a pouze několik se zabývalo také problematikou rtuť (Kříbek a kol., 2010). Tato práce navazuje na předchozí screeningové studie Kříbka a kol. (2010) a Ettlera a kol. (2014), a zabývá se vertikální mobilitou rtuť v tropických půdách Afriky, konkrétně na území severní Namibie a střední Zambie, kde má těžba a zpracování rud barevných kovů (Cu-Pb-Zn-Co-As) více než staletou tradici.

Cílem této diplomové práce je proměřit koncentrace Hg jako minoritního kontaminantu ve 159 vzorcích půd z těchto důlních a hutních oblastí a aplikovat statistické metody (zejména pak lineární regresní analýzu) pro vytvoření modelů závislosti koncentrace rtuť v půdním profilu na půdních parametrech a koncentraci ostatních kovů.

## 2. GEOCHEMIE RTUTI

### 2.1 Rtuť – základní informace

Elementární rtuť ( $\text{Hg}^0$ ) je chalkofilní kov, který se díky slabým atomovým vazbám za pokojové teploty a atmosferického tlaku nachází v kapalném stavu ( $T_f = -38\text{ °C}$ ,  $T_v = 357\text{ °C}$ ), a tvoří monoatomické páry. Její elektronová konfigurace se zaplněnými orbitaly f a d ( $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$ ) se svojí stabilitou podobá pouze skupině vzácných plynů.  $\text{Hg}^0$  se vyskytuje v kapalných, plynných i rozpuštěných fázích. Dále se v přírodě běžně vyskytují anorganické oxidované formy rtuťného ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), rtuťnatého ( $\text{Hg}^{2+}$ ) iontu a jejich sloučenin. V půdním a sedimentárním prostředí může být rtuť redukována díky činnosti železo- (FeRB) či sulfát-redukujících (SRB) bakterií, kterými je  $\text{Hg}^{2+}$  methylována do organické formy. Ta je díky pevné kovalentní vazbě C-Hg velmi stabilní, navíc v porovnání se rtutí anorganickou mnohem toxičtější. Nejhojnější formou organické rtuti je monomethylrtuť  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ , v literatuře také označována jako methylrtuť, MMHg nebo MeHg. Tato forma má zároveň nejvyšší schopnost bioakumulace. V hlubokých vodách se potom vyskytuje dimethylrtuť  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  (DMHg) (Liu a kol., 2011). Rtuť vytváří 7 stabilních izotopů:  $^{196}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{204}\text{Hg}$  s relativním hmotnostním rozdílem 4 %. V přírodě je známých 88 minerálů obsahujících rtuť, ekonomicky využívaná jsou hlavně ložiska tvořená cinabaritem ( $\text{HgS}$ ). Pokud nezahrnujeme ložiskové akumulace, jsou koncentrace Hg ve svrchní, střední a spodní kůře Země variabilní (0,05; 0,0079; 0,14  $\text{mg kg}^{-1}$ ), průměrná hodnota odpovídá 0,05  $\text{mg kg}^{-1}$ . Průměrná koncentrace Hg v oceánských vodách je menší než  $5 \times 10^{-7} \text{ mg kg}^{-1}$  (Hazen, 2012).

### 2.2 Využití rtuti

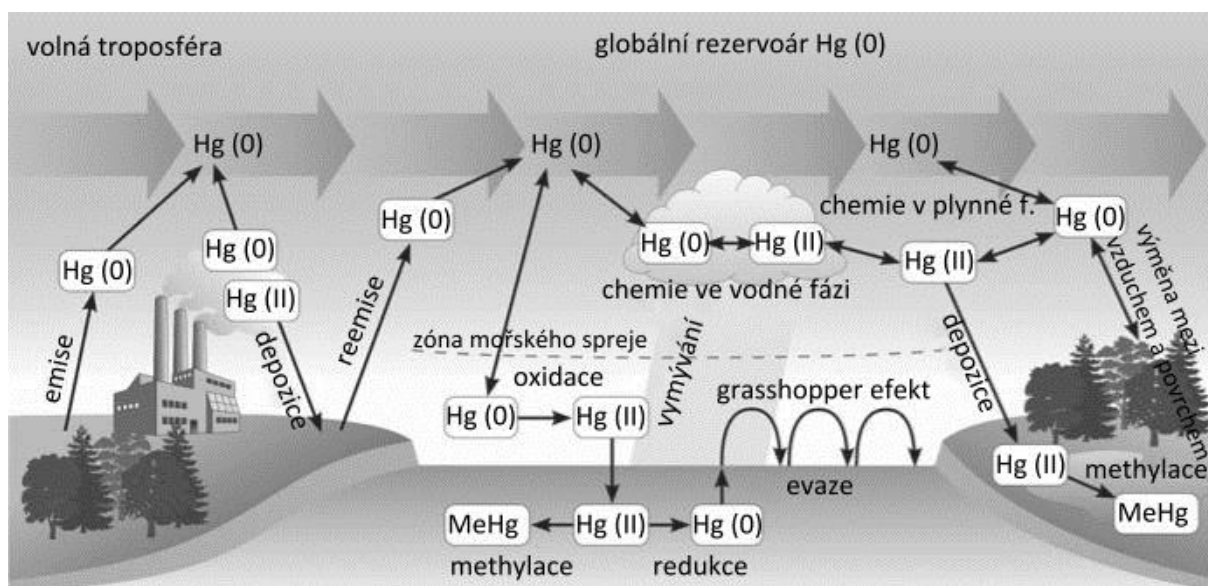
Ačkoli se ze strany EPA (Environmental Protection Agency) a UNEP (United Nations Environmental Protection) projevují snahy o omezení průmyslového využití anorganické rtuti, stále je využívána k amalgamací zlata, při výrobě chloru, hydroxidu sodného a PVC. Dále je obsažena v bateriích, přepínačích, měřicích zařízeních, zubních amalgamech a zářivkovém osvětlení. Úsporné osvětlení je také jediným výrobním odvětvím, kde spotřeba rtuti v současnosti narůstá. Organická rtuť je využívána jako fungicid v zemědělství, katalyzátor chemických reakcí a při výrobě papíru či barev (Bortman a kol., 2003).

### 2.3 Dynamika rtuti v životním prostředí

Dynamika rtuti na planetě Zemi je řízena atmosferickým transportem, kde se Hg vyskytuje ve třech hlavních formách:

- × Plynná elementární rtuť ( $\text{Hg}^0$ , GEM = Gaseous Elemental Mercury) je nejhojnější (95 %) formou Hg v atmosféře. Díky vysokému párovému tlaku, nízké rozpustnosti a pomalému stupni oxidace je předurčena k troposferickému transportu na dlouhé vzdálenosti od původního zdroje. Doba setrvání v atmosféře se odhaduje na  $1,1 \pm 0,3$  roku (Sellin a kol., 2008).
- × Reaktivní plynná rtuť ( $\text{Hg}^{2+}$ , RGM = Reactive Gaseous Mercury) je oxidovaný stav (např. v typické sloučenině  $\text{HgCl}_2$ ), charakterizovaný nízkým párovým tlakem a vyšší rozpustností ve vodě, což snižuje její dobu setrvání na hodiny až dny, poté je deponována na povrch v mokré/suché formě. Je tedy zdrojem lokálního až regionálního znečištění.
- × Rtuť v oxidovaném stavu sorbovaná na částice ( $\text{Hg}^p$ , TPM = Total Particulate Mercury) má nízký párový tlak a je lépe rozpustná ve vodě, což vede ke krátké době jejího setrvání v atmosféře, a je tak nejvýznamnějším zdrojem lokálního znečištění (AMAP/UNEP, 2008; Liu a kol., 2011).

Chemické procesy oxidace a redukce rtuti dosud nejsou beze zbytku prozkoumány. Oxidace  $\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+}$  probíhá díky působení ozonu ( $\text{O}_3$ ), iontů  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a dusíkových ( $\text{NO}_3^-$ ) nebo kyslíkatých ( $\text{OH}^-$ ) radikálů. Naopak redukce je způsobena oxidy síry ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), perhydroxylovými radikály ( $\text{HO}_2$ ) a nebo slunečním zářením (= fotoredukce zejména forem  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  a  $\text{HgS}_2^{2-}$ ). Z toho vyplývá, že depozice rtuti je řízena její oxidací a reemise jsou způsobovány její redukcí (Liu a kol., 2011). Pokaždé ale může být rtuť pomocí tzv. „grasshopper efektu“ (opakující se cyklus transport-depozice-reemise) uvolněna zpět do atmosféry, což činí i  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^p$  deponované původně blízko zdroje znečištění náchylnými k transportu na větší vzdálenosti (AMAP/UNEP, 2008). Schematické znázornění procesů přeměn Hg v životním prostředí je znázorněno na Obr. 1. Ve vodním prostředí představuje rozpuštěná  $\text{Hg}^0$  asi 30 % veškerých specií. Methylrtuť se obvykle vyskytuje ve stopových koncentracích, a methylace probíhá buď v sedimentech anebo na otevřeném moři v hloubkách mezi 0,2 a 1 km. V půdních prostředích obvykle nepřesahuje organická Hg 3% objemový podíl, ve vodních prostředích je tento podíl vyšší, a sice 10 %. Většina znečištění mořské vody rtutí se ale nachází v hloubce do 0,1 km. Odnos Hg z hydrosféry je možný dvěma způsoby - pokud je anorganická rtuť redukována na  $\text{Hg}^0$ , může být reemitována do atmosféry; druhým způsobem je pohřbení v mořských sedimentech, což je prakticky jediný způsob odnosu rtuti z biologicky aktivního prostředí (UNEP, 2013).



Obr. 1. Procesy přeměn Hg v zemských sférách (Liu a kol., 2011).

## 2.4 Volatilizace a loužení rtuti

Časté nabohacení Hg v povrchové vrstvě půdy proti hlubším půdním horizontům bohatší obsahem organické hmoty má dva hlavní důvody: (1) opad listů a jehličí nabohacených zachycenou atmosferickou Hg a (2) zachycení volatilizované Hg z hlubších půdních horizontů vlivem půdní difuze (Johnson a kol., 2003). Remobilizace Hg k povrchu je ovlivněna povrchovým odtokem, erozí, obsahem rozpuštěných látek a narušením půdní struktury. Na reemise má potom největší vliv denní cyklus (sluneční svit stimuluje volatilizaci  $\text{Hg}^0$  v půdním profilu směrem nahoru a zároveň snižuje její atmosferickou depozici), fotoredukce, teplota a vlhkost půdy (vyšší hodnoty volatilizace po dešti), půdní propustnost a gradient koncentrace Hg v půdním a atmosferickém vzduchu (Obrist a kol., 2014). Volatilizace může být zvýšena v redukčních podmínkách a poklesem adsorpce (Gabriel a Williamson, 2004). Tok Hg v půdách s nízkým obsahem ( $1,7 \pm 1,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) řízen koncentrací Hg ve vzduchu a slunečním zářením. U koncentrací vyšších ( $8,2 \pm 2,2 \text{ ng m}^{-3}$ ) závisel tok na pH a obsahu organické hmoty (Xin a Gustin, 2007). Munthe a kol. (2007) ve své studii ze Švédska dokázal vliv odlesňování na vyluhování MeHg z lesního prostředí, které je v boreálních prostředích největším zdrojem MeHg v povrchových vodách. V zalesněných oblastech byl medián koeficientu loužení  $0,12 \text{ ng L}^{-1}$  pro MeHg a  $4,1 \text{ ng L}^{-1}$  pro Hg. V odlesněných oblastech byl pozorován významný nárůst u MeHg na  $0,51 \text{ ng L}^{-1}$ , nárůst se projevil i u anorganické Hg  $7,5 \text{ ng L}^{-1}$ . Rozdíl je vysvětlen teplejším a vlhčím mikroklimatem v důsledku snížení evapotranspirace v odlesněných oblastech. Vliv má také zvýšení množství dopadajícího slunečního záření a v případě průmyslové těžby dřeva i narušení povrchové vrstvy půdy a usnadněním odtoku vody.

## 2.5 Toxicita rtuti

Z toxikologického hlediska se rozlišují tři formy Hg:

- × anorganické soli - rozpustné ve vodě, při intoxikaci lidského organismu způsobují podráždění střev a poškození ledvin. Sloučeniny obsahující  $\text{Hg}^{2+}$  jsou více rozpustné a toxické než  $\text{Hg}^{1+}$ .
- × organické sloučeniny – rozpustné v tucích, mohou pronikat hemoencefalitickou bariérou do mozku a způsobovat neurologické poruchy vedoucí až ke smrti.
- × elementární forma – díky nízkému párovému tlaku (0,002 mm Hg při 25 °C) se vypařuje stokrát rychleji, než by bylo bezpečné, a vdechované páry jsou pro člověka biodostupné ze 100 %. Hg se ukládají v mozku, způsobují třes, deprese a změny v chování. Požití elementární Hg v kapalném stavu nepředstavuje významné zdravotní riziko, protože její biodostupnost je nižší než 0,01 % (Langford a Ferner, 1999).

Protože je organická rtuť rozpustná v tucích, přednostně vstupuje do potravního řetězce, kde dochází k její akumulaci a vylučuje to její odbourání z koloběhu. Platí, že mořští predátoři na vrcholu potravního řetězce (tuňák, mečoun, žralok) obsahují nejvyšší koncentrace Hg (0,15 mg kg<sup>-1</sup> v nekontaminovaných vodách; až 1,5 mg kg<sup>-1</sup> v kontaminovaných vodách, v extrémně kontaminovaných vodách jsou známy hodnoty až 50 mg kg<sup>-1</sup>). Methylrtuť se u ryb na rozdíl od lidí akumuluje v bílkovině svalů a její biologický poločas se odhaduje na jeden až tři roky (Bortman a kol., 2003). Toxicita methyl rtuti v organismu je způsobena její vazbou na pozice síry u klíčových aminokyselin, čímž narušuje tak látkovou výměnu. Tyto thiolové sloučeniny s Hg jsou známy jako merkaptany. Afinita Hg k tvorbě pevných vazeb se sírou je vysvětlována pearsonovou teorií HSAB (Pearson 1968), podle které je síra slabou zásadou a rtuť slabou kyselinou. Nejznámější případ otravy rtutí se odehrál roku 1956 v japonské zátocě Minamata, kde se hromadila odpadní Hg z výroby acetaldehydu a ve vodním prostředí byla methylována. Otrava u lidí byla způsobena konzumací intoxikovaných ryb. Celkem byla u 2262 lidí diagnostikována otrava methylrtutí, z toho jich na následky 1289 zemřelo (Hutchinson a Atwood, 2003).

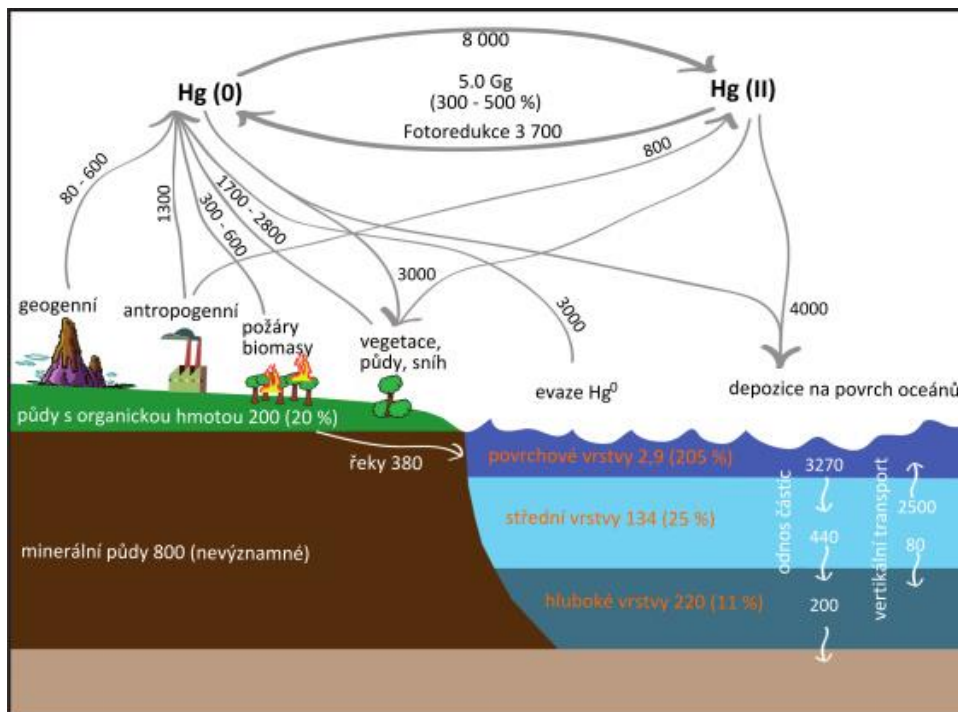
## 2.6 Faktor obohacení

Lidská činnost má bezesporu významný vliv na globální koloběh rtuti. Množství ruti v přírodních rezervoárech v době před průmyslovou revolucí sice není přesně známo, ale odhaduje se, že jeho množství bylo proti dnešku 3 – 5 x nižší. Faktor obohacení, vycházející z měření koncentrací Hg v geochemických archivech (nejčastěji jezerních sedimentech), porovnává předindustriální období (starší než 1840) se současností (po roce 2000). Model, který vytvořil Selin a kol. (2008) škálováním 2-14 označil za oblasti s nejvyšší změnou JV Asii (10), JV Afriku (8), JV Austrálii (7) a Evropu (5) (Selin a kol., 2008). Tyto výpočty jsou v souladu např. s prací Swain(a) a kol. (1992), kteří v oblasti Velkých Jezer v Minnesotě porovnávali koncentrace Hg v jezerních sedimentech. Sedimenty ze spodní části staré 140 let obsahovaly 3,7  $\mu\text{g Hg m}^{-2}$ , zatímco recentní sedimenty obsahovaly 12,7  $\mu\text{g Hg m}^{-2}$ . Porovnáním vychází faktor obohacení 3,4. Engstrom a kol. (2007) ve stejné oblasti porovnávali vrtná jádra z 55 jezer, kde u většiny rostla koncentrace Hg od nízkého (předindustriální doba do r. 1860) směrem nahoru. Rtuť koreluje se současnou akumulací sedimentů ( $r = 0,85$ ) a antikoreluje s hloubkou ( $r = -0,72$ ). Hodnota akumulace koreluje s tokem hliníku (Al), který slouží jako stopovač půdní eroze. Průměrné faktory obohacení Hg současnosti (mladší než 1994) s minulostí (starší než 1860) se v jednotlivých oblastech pohybovaly mezi 3,6 a 9,8. Vyšší koncentrace byly zjištěny v okolí průmyslových oblastí a v krajině s intenzivním zemědělským využitím (Engstrom a kol., 2007). Souhrnná práce Fitzgeralda a kol. (1998) považuje za nejrelevantnější faktor obohacení  $2,7 \pm 0,9$  pro oblast hranice USA a Kanady, 2,0 až 2,6 pro skandinávské země. Recentní studie Amos a kol. (2013) udává, že globální faktor obohacení v obdobích před rokem 1840 a po roce 2012 je roven 3. Avšak při porovnání vlivu celkových emisí způsobených člověkem, je současná atmosféra v porovnání s přirozeným pozadím obohacena faktorem 7, povrchová vrstva oceánů faktorem 6 a hluboké oceány faktorem 2. Přibližně 60 % dnešní atmosferické depozice Hg pochází z remobilizovaných povrchových rezervoárů (Amos a kol., 2013).



## 2.7 Původ rtuti v globálním koloběhu

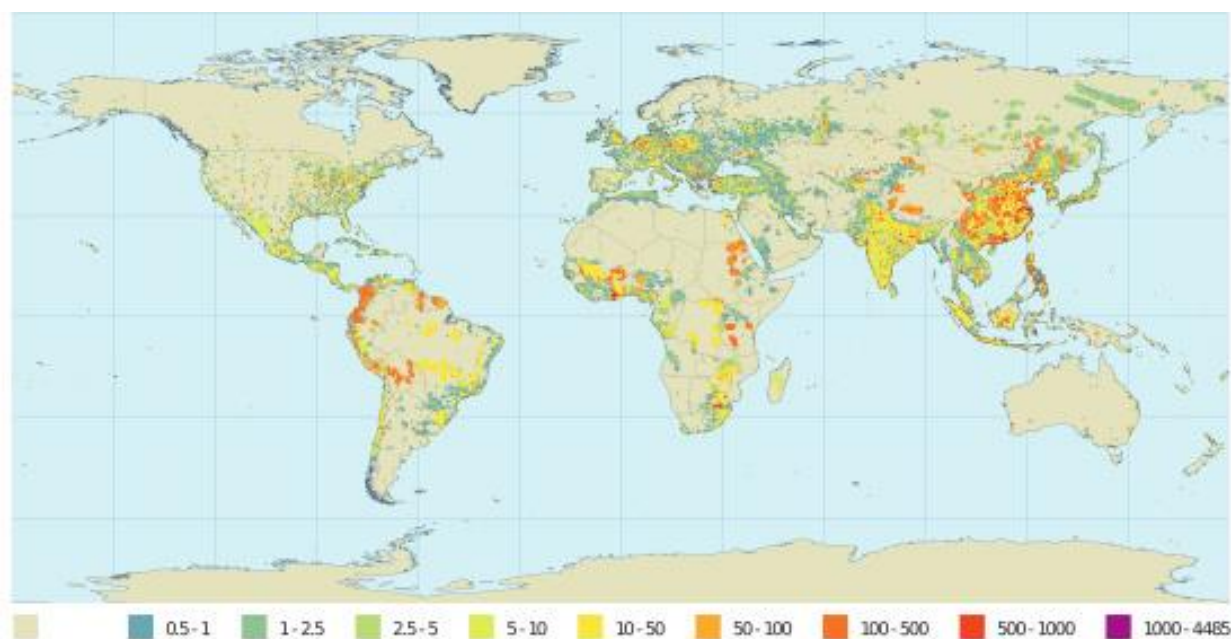
Pro určení množství emisí Hg je důležité odlišovat jejich primární a sekundární zdroje. Primární zdroje, jak přírodní tak antropogenní, převádí rtuť z litosféry do atmosféry, ze které je Hg deponována na povrch půd nebo vodních ploch. Cyklus Hg od její emise z litosféry do jejího zpětného pohřbení trvá přibližně 3 000 let (Sellin, 2009). Za sekundární zdroje jsou označovány reemise čerstvě deponované Hg, která je k reemisím náchylná zvláště v prvních dnech až měsících po depozici. Pevné navázání do prostředí pak může trvat až 1,6 roku. Primární zdroje tedy zvyšují množství Hg v globálním cyklu, a sekundární zdroje tuto Hg přemísťují buď v rámci jednoho a nebo mezi jednotlivými ekosystémy (Driscoll a kol., 2013; Sellin a kol., 2008). Rtuť je do ovzduší přirozeně nejvíce emitována vulkanickou a geotermální činností, volatilizována ze zemské kůry (půd a rostlinstva) nebo vodních ploch (oceány, řeky, jezera) a zvětráváním. Mezi antropogenní činnosti nejvíce ovlivňující emise Hg jsou spalování fosilních paliv, domorodá těžba zlata a metalurgie barevných kovů. Určit původ reemitované Hg je prakticky nemožné, ale předpokládá se, že od dob průmyslové revoluce převažuje podíl Hg emitované antropogenní cestou. Současné rozložení globálních emisí rtuti je pravděpodobně následující: 13 % přírodní zdroje; 27 % antropogenní zdroje; 60 % reemise (Amos a kol., 2013). Reemise jsou na souši způsobeny změnami ve využívání krajiny, požáry a rostoucí teplotou. Ve vodním prostředí mohou být reemise způsobeny odnosem půd nebo sedimentů při povodních či bouřích (UNEP, 2013). Obr. 2. znázorňuje předpokládané zásoby a koloběhy Hg na Zemi.



Obr. 2. Koloběh Hg na planetě Zemi. Zásoby [kt], toky [ $\text{t rok}^{-1}$ ], antropogenní obohacení [%] (Driscoll a kol., 2013).

## 2.8 Antropogenní emise rtuti

Lidstvo narušilo přírodní cyklus Hg už před pěti tisíci lety, kdy začalo dobývat první rudy a energetické suroviny. Streets a kol. (2011) kvantifikoval množství Hg emisí v různých odvětvích primární produkce od počátku civilizace do roku 2008 – celková množství emisí odhadli na 352 kt Hg. Zajímavá je také informace, že téměř poloviční, tedy největší podíl (146 kt) je spojen s těžbou stříbra. Kvantifikaci současného objemu Hg v globálním koloběhu se zabývají mnozí autoři. Kvůli odlišným vstupním datům je však složité jejich přímé srovnání. Nejvyšší hodnotu celkových emisí Hg modelovali Sellin a kol. (2008), kteří se v prostorovém modelu GEOS-Chem zaměřil hlavně na rezervoáry a reemise deponované rtuti, které se podle těchto autorů pohybují mezi 5 a 40 % na povrchu půd nebo až 60 % při depozici na povrch sněhové vrstvy. Model přisuzuje předindustriální době celkovou roční depozici Hg 3 700 t a současnou roční depozici 11 200 t. Pro současnost vycházejí roční antropogenní emise na 3 400 t (z toho je 2 300 t  $\text{Hg}^0$ , 940 t  $\text{Hg}^{2+}$ , 250 t  $\text{Hg}^{\text{P}}$ ), kde je zahrnuto i 450 t Hg z domorodé těžby zlata (ASGM). Půdní emise, stejně jako evapotranspirace, ročně volatilizují každá asi 559 t Hg, reemise a lesní požáry mobilizují každá okolo 600 t Hg ročně. Na Obr. 3. lze vidět poslední odhad antropogenních emisí provedených pro rok 2010. Nejvyšší hodnoty do značné míry kopírují oblasti ASGM.



Obr. 3 Globální distribuce antropogenních emisí v roce 2010 [ $\text{g km}^{-2}$ ] (Steenhuisen, 2013).

Pirrone a kol. (2010) odhadují roční emise Hg na 7 527 t. Na tomto množství se podílí přírodní zdroje asi 5 207 t, a v tomto množství jsou zahrnuty i reemise, které způsobil člověk. Přímé antropogenní emise vykazují hodnotu 2 320 t. Pacyna a kol. (2006) se zaměřili zejména na antropogenní emise. Na základě objemu spotřeby nerostných surovin, objemu výroby, emisních faktorů a účinnosti filtrů spalin pro rok 2000 vypracovali odhad antropogenních emisí o objemu přibližně 2190 t Hg. Na tomto množství se nejvíce podílelo spalování fosilních paliv (65 %), průmyslová těžba zlata (8 %), metalurgie barevných kovů (7 %), výroba cementu (6 %) a domorodá těžba zlata (3 %). Jejich odhady pro rok 2005 (Pacyna a kol., 2010) vykazují celkový pokles emisí a odhadují antropogenní emise na 1930 t. Nejvíce zastoupené zůstává spalování fosilních paliv (46 %, 880 t), ale následuje domorodá těžba zlata (18 %), výroba cementu (10 %), metalurgie barevných kovů (7 %), spalování odpadů (7 %) a průmyslová těžba zlata (6 %). Srovnání těchto dvou prací ukazuje na trend snižování (- 19 %) emisí způsobených spalováním uhlí, a to zejména díky instalaci prachových a elektrostatických filtrů v průmyslových pecích a uhelných elektrárnách, které v roce 2004 celosvětově produkovaly více než 40 % elektrické energie (Mukherjee a kol., 2008). Naopak prudce roste podíl rtuti z domorodé těžby zlata (+ 15 %). Nejnovější informace (UNEP, 2013) tento trend potvrzují s tím, že ASGM emise byly dříve podhodnoceny díky tomu, že je tato činnost nelegální a je provozována ve špatně dostupných oblastech JV Asie, J Ameriky a Střední Afriky, a tak není znám její skutečný rozsah. Tento trend představuje potenciálně značné nebezpečí, protože Hg se po amalgamací dostává přímo do redukčního prostředí a může být účinněji methylována. Porovnání těchto tří prací je provedeno v Tab. 1.

Tab. 1. Srovnání odhadů antropogenních emisí Hg [t rok<sup>-1</sup>] z prací Pacyna a kol, 2006\*, 2010\*\* a Pirrone a kol., 2010†.

<b>Antropogenní</b>	<b>rok 2000*</b>	<b>rok 2005**</b>	<b>rok 2005†</b>	<b>Přírodní †</b>	
spalování fosilních paliv	1422,4	880,2	810	oceánská evaze	2682
domorodá těžba zlata	70,7	350	400	požáry biomasy	675
metalurgie barevných kovů	148,6	132	310	pouštní a kontaminované zóny	546
výroba cementu	140,4	189	236	ostatní půdy	448
spalování odpadů	66,4	131,1	187	lesy	342
výroba NaOH	65,1	46,8	163	území po těžbě rtuti	200
nezařazeno	44,6	-	65	zemědělské oblasti	128
výroba Hg	23,1	8,8	50	jezera	96
výroba železa a oceli	31,3	54,8	43	vulkanická a geotermální aktivita	90
požáry uhelných slojí	-	-	32		
výroba PVC	-	-	24		
průmyslová výroba zlata	177,3	111,3			
dentální amalgamy	-	26			
<b>CELKEM:</b>	<b>2 190 t</b>	<b>1 930 t</b>	<b>2 320 t</b>		<b>5 207 t</b>

Z geografického hlediska se na antropogenních emisích Hg nejvíce podílí Asie (67%). Hlavním zdrojem znečištění jsou ve většině případů uhelné elektrárny, výjimky tvoří Brazílie, Indonésie, Kolumbie a některé další státy, kde má největší zastoupení domorodá těžba zlata (Pacyna a kol., 2010).

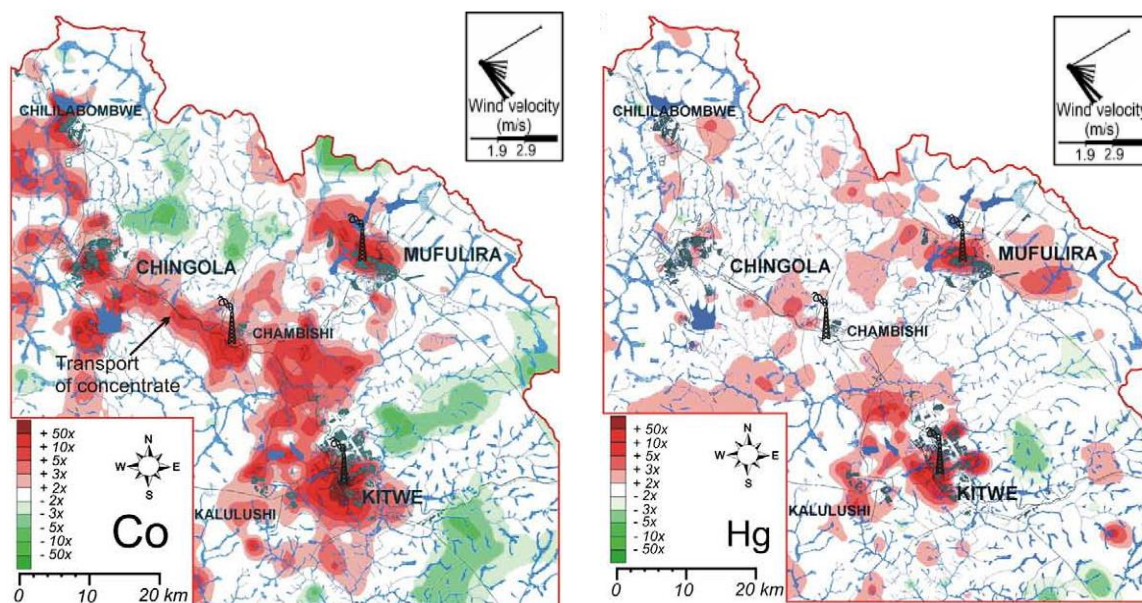
## 2.9 Rtuť v půdách

### 2.9.1 Půdy

Půdy a sedimenty tvoří rozhraní mezi litosférou, atmosférou, biosférou a hydrosférou. Díky pórovité textuře, zvětrávání a činnosti organismů dochází v těchto prostředích k výměně živin i přenosu polutantů z litosféry do biosféry, kde jsou navázány do rostlinných pletiv, živočišných tkání nebo podzemních vod, kterými mohou být transportovány na velké vzdálenosti do potoků, řek a oceánů (Selley a kol., 2005). Obecně půdy vznikají na úkor hornin a jsou tvořeny relikty původních minerálů, minerály novotvořenými, vodou, vzduchem a organickou hmotou. Zastoupení těchto komponent se může lišit dle půdního typu a stupně vývoje. Ideální půda obsahuje 50 % minerálních komponent, 25 % vody a 25 % vzduchu. Pro vývoj půdy jsou hlavními faktory složení matečné horniny, topografie terénu, klimatické podmínky, aktivita edafonu a čas (Bortman a kol., 2003).

### 2.9.2 Zdroje kontaminace půd

Půdy mohou být kontaminovány např. chemickými provozy, loužením skládek odpadů, kyselými dešti, produkty zemědělské činnosti a nebo depozicemi těžkých kovů pocházející ze spalování fosilních paliv v elektrárnách či hutích. Již řadu let je potvrzeno, že emise spojené s pyrometalurgií barevných kovů obsahují taková množství kovů a metaloidů (např. As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) které mohou následně kontaminovat okolí hutí, a představují tak environmentální riziko (Ettler a kol., 2011, 2014; Kříbek a kol., 2010, 2014; Pugh a kol. 2002, Yin a kol., 2009). V důlních a hutních oblastech jsou hlavním zdrojem kontaminace zejména prachové částice emitované při těžbě a metalurgickém zpracování rud, jejich transportu, drcení a následném skladování hlušiny, důlních a metalurgických odpadů (kaly, strusky). (Kříbek a kol., 2010, 2014; Mapani a kol., 2010). Nezachycená kontaminace z hutí se šíří převážně ve směru proudění větru a koncentrace prvků klesá se vzdáleností od jejího zdroje. Následně je deponovaná hlavně v povrchové vrstvě půd (< 10 cm) (Ettler a kol., 2014; Kříbek a kol., 2010). Podle odhadů AMAP/UNEP (2008) mělo zpracování rud barevných kovů v roce 2005 nejvyšší hodnoty emisního faktoru ve vztahu k Hg, konkrétně 3 g Hg t<sup>-1</sup> vyprodukovaného olova, 5 g Hg t<sup>-1</sup> vyprodukované mědi a 7 g Hg t<sup>-1</sup> vyprodukovaného zinku. Pro srovnání emisní faktor spalování uhlí v elektrárnách je 0,1 – 0,3 g Hg t<sup>-1</sup> uhlí, výjimku tvoří pouze primární výroba rtuti, která produkuje až 200 g Hg t<sup>-1</sup> vytěžené rudy (Pacyna a kol., 2010). V zambijském Copperbeltu byla provedena rozsáhlá studie (Kříbek a kol., 2010) zjišťující plošnou distribuci kontaminace a její původ. Na základě 719 vzorů svrchního půdního horizontu (hloubka 0 - 5 cm) a 129 vorků podloží (z hloubky 80 – 90 cm), bylo rozhodováno, které prvky se v půdách vyskytují přirozeně, a které byly navýšeny antropogenní činností v oblasti. Na základě výsledků byly prvky rozděleny na (1) emitované hutněním (S<sub>tot</sub>, Cu, Co, Hg), které byly obohaceny zejména v povrchové vrstvě půd, (2) obsažené ve struskách (Zn, Pb, Cr, As), kdy byl nárůst koncentrace pozorován v okolí hutí a ve směru převládajícího větru, (3) obohacené z podložní série Katanga (Fe, Cr, Ni, V) narůstají směrem do podloží (Kříbek a kol., 2010). Příklad distribuce na Obr. 4.



Obr. 4. Faktor obohacení svrchní vrstvy půdy Co a Hg v Zambijském Copperbeltu (Křibek a kol., 2010).

Karczewska (1996) se zaměřila na znečištění v okolí Cu hutí v JZ Polsku. V šesti profilech byla vzorkována povrchová a podpovrchová vrstva. Chování kovů bylo závislé jak na jejich původu, tak i půdních parametrech (zejména obsahu organické hmoty a jílu). Výsledky ukázaly, že litogenní prvky (Al, Fe, Cr, Ni) se vyskytují v půdách převážně ve stabilní fázi vázané na oxidy železa. Kovy antropogenního původu (Cu, Pb) se ve větším množství nacházely ve vyměnitelné formě a jejich podíl byl vyšší v povrchové vrstvě. To ukazuje, že antropogenní znečištění je náchylné k vyloužení. Studium kontaminace těžkými kovy v Zambii se zabýval Ikenaka a kol., (2010). Na základě 47 vzorků povrchové vrstvy půdy a sedimentů řeky Kafue rozdělil znečištění v Zambii následovně: (1) v okolí Kabwe jsou navýšeny koncentrace Pb, Zn, Cu, Cd a As (2) v oblasti Copperbeltu je navýšeno množství Cu a Co (3) v Lusace a okolí byly zjištěny kontaminace Zn ( $777 \text{ mg kg}^{-1}$ ) a Pb ( $133 \text{ mg kg}^{-1}$ ) v okolí silnic. Analýzou sedimentů zjistil, že jsou kovy transportovány z Copperbeltu řekou po proudu dolů.

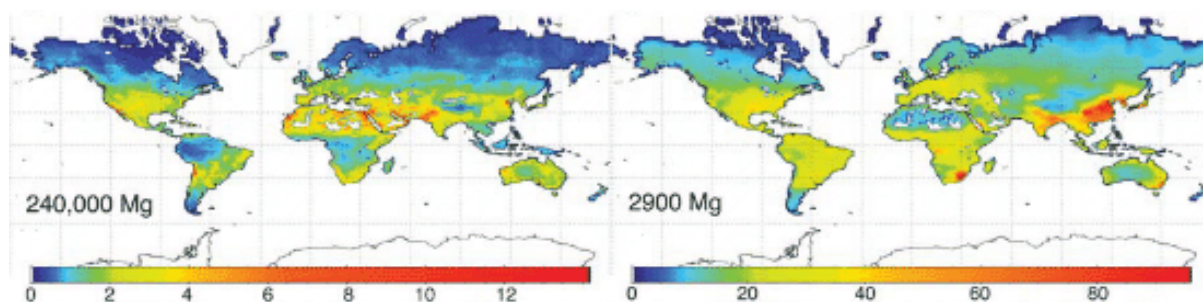
### 2.9.3 Distribuce Hg v půdách

Distribuce Hg na planetě Zemi je velmi nerovnoměrná. Nejvyšší vzdušné koncentrace se nachází v oblastech s rtuťnou mineralizací a nebo vysokým tepelným tokem. Elementární Hg vykazuje vyšší tok suché depozice v polárních oblastech a  $\text{Hg}^{2+}$  má vyšší tok v oblasti zemských obrotníků (Sellin a kol., 2008). Průměrná koncentrace rtuti ve studovaných půdách se pohybuje mezi  $0,0008 \text{ mg kg}^{-1}$  na Floridě a  $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$  v Japonsku (Tab. 2.).

Tab. 2: Souhrn průměrných hodnot Hg v půdách (dle prací Tack a kol, 2005 a Santos-Francés a kol, 2011)

Oblast	hodnota	Hg [mg/kg]	Oblast	hodnota	Hg [mg/kg]
Anglie	průměrná	0,03	Německo	průměrná	0,09
Brazílie	průměrná	0,077	Ohio	medián	0,06
Česko	pozaďová	0,12 - 0,19	Slovensko	medián	0,06 - 0,013
Čína	pozaďová	0,2 - 0,3	Španělsko	průměrná	0,0327
Čína	průměrná	0,065	Švédsko	průměrná	0,06
Florida	základní	0,0008 - 0,03	Svět	pozaďová	< 0,4
Japonsko	průměrná	0,28	Svět	průměrná	0,06
Kanada	průměrná	0,06	Tapajós River	průměrná	0,05 - 0,21
Korea	neznečištěné půdy	0,045	USA	průměrná	0,17
Negrlo Negro	průměrná	0,17	Vlámsko	základní	0,1

Porovnáním dostupných modelů pro globální koloběh rtuti a uhlíku Smith-Downey a kol. (2010) ukazují, že většina (1 Mt) rtuti v půdách byla v minulosti vázána na minerální, nikoli organickou, hmotu (0,2 Mt). Na Obr. 5 je znázorněna modelová předpověď množství Hg v půdách a jejich emisí. Emise do značné míry kopírují oblasti výrazněji ovlivněné antropogenní činností. Relativně nízké koncentrace Hg v půdách polárních a boreálních oblastí jsou dány především nízkou depozicí (0,8 g m<sup>-2</sup> ročně), naopak vysoká koncentrace v pouštních oblastech je dána kombinací vyššího stupně depozice (1,4 g m<sup>-2</sup> ročně) a velmi pomalé výměny mezi půdou a atmosférou (1 748 let proti 126 rokům v deštných lesích). V současnosti je 90 % Hg vázáno v rezistentních, 9 % v pomalých, 1 % v rychlých a 0,5 % ve středně rychlých rezervoárech (Smith-Downey a kol., 2010).



Obr. 5. Model současného uložení emisí Hg uložené v půdách (vlevo, [mg m<sup>-2</sup>]) a půdních emisí Hg (vpravo [μg m<sup>-2</sup> rok<sup>-1</sup>]) (Smith-Downey a kol., 2010).

#### 2.9.4 Půdy v lesích mírného pásu

V lesích ČR v okolí Příbrami zatížených emisemi z hutnění Pb byla provedena studie vlivu lesního porostu na depozici polutantů. Půdní profily měly proti obdělávaným půdám kyselejší pH (3,58), více organické hmoty (30,5 %) a vyšší hodnoty KVK díky organické hmotě a amorfním oxidům železa a hliníku. Obsahy síry byly vyšší v lese, protože stromy mají vyšší schopnost intercepce. Nejvyšší koncentrace Hg byly v horizontu Ah, nikoli povrchovém O. To může být způsobeno buď vertikální migrací, anebo nižším stupněm kontaminace v současné době. Všechny lokality jsou prokázány jako znečištěné antropogenní činností. Na stejných lokalitách byly zemědělské půdy asi desetkrát méně kontaminované Hg než lesní (Ettler a kol., 2007). Komplexní studii provedl Navrátil a kol. (2014), který se zabýval distribucí Hg na pěti dlouhodobě studovaných lokalitách v České Republice. Studovaná území jsou pokryta jehličnatými lesy a jejich kontaminace má původ v kyselých deštích spjatých s masivním spalováním uhlí elektrárnami ve druhé polovině dvacátého století. Výrazně vyšší koncentrace Hg (277 - 393  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) byly v organickém horizontu v porovnání s horizontem minerálním (22 - 95  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). Vůbec nejvyšší koncentrace Hg (379 - 477  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) byly pozorovány ve spodním organickém horizontu Oa, který obsahuje již rozložený humus. Za účelem bližšího poznání distribuce Hg v půdním profilu byly porovnány stechiometrické poměry Hg s C, N a S. Nárůst Hg/C s hloubkou (vyšší retence Hg v hlubších půdních horizontech) je přisuzován vyššímu stupni mineralizace organické hmoty a částečně také větší reakční ploše humifikované organické hmoty v minerálním horizontu. Poměr Hg/C rostl od  $\sim 0,5 \mu\text{g Hg g}^{-1}$  v půdním horizontu C do  $\sim 5 \mu\text{g Hg g}^{-1}$  v horizontu Oi. Nárůst Hg/C byl spojen s poklesem C/S, což dokazuje vazbu Hg na funkční skupiny síry v půdní organické hmotě.

Významným faktorem ovlivňujícím množství Hg v temperátních lesích mohou být lesní požáry. Kvantifikaci emisí Hg z lesních požárů se vědci zabývají hlavně v jehličnatých lesích boreálních oblastí, kde je deponováno relativně více Hg než v ostatních porostech. Wiedinmeyer a Friedli (2007) kvantifikovali emise Hg z lesních požárů na území USA na 43 tun Hg ročně, což je pouhých 30 % odhadů U.S. EPA pro rok 2002. Největší nejistotou odhadů disponuje Aljaška, pro kterou se odhady pro jednotlivé roky pohybují mezi 1 a 32 tunami Hg ročně. Friedli a kol. (2007) studií z Kanady potvrzuje vyšší koncentrace Hg v organickém půdním horizontu proti minerálnímu, což znamená, že při lesním požáru může být Hg snadno volatilizována. Změřil také koncentrace Hg v organické hmotě v  $\text{ng L}^{-1}$ : mech (90-110), listy (8), jehličí (10), kůra (16-38), lišejníky (30-227), dřevní hmota (2); organický půdní horizont (120-300). V boreálních a temperátních lesích se více než 90 % uvolnitelné Hg nachází v organickém půdním horizontu. Rtuť je při požáru primárně emitována ve formě plynné elementární rtuti, do 15 % potom ve formě  $\text{Hg}^{\text{p}}$  (Friedli a kol. 2003). Amirbahman a kol. (2004) popisuje vliv lesních požárů na odnos Hg z prostředí z dlouhodobého hlediska, kdy má na uvolnění Hg vliv redukce zásob uhlíku spolu s mineralizací organické hmoty. To v kombinaci s nedostatkem vegetace vede k vyššímu odnosu Hg z prostředí v řádu desítek let po požáru.

### 2.9.5 Půdy v tropických oblastech

Studiem jednotlivých půdních typů v tropických oblastech ve vztahu k mobilitě Hg se zabývali mnozí autoři. Většina studií je zaměřena na oblast Amazonie, kde dochází k zachytávání atmosferické Hg, a v současnosti se tato oblast potýká s domorodou těžbou zlata. Brabo a kol. (2003) studoval jihoperuánské latosoly kontaminované těžbou zlata, a zjistil, že vlivem lateritického zvětrávání se Hg namísto propadání remobilizuje a koncentruje v povrchové vrstvě, kde je vázána zejména na oxidy železa. Průměrné koncentrace v tamních půdách dosahovaly  $0,196 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $0,060$  až  $0,410 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Podrobným studiem distribuce Hg v Brazílii se na základě předchozích studií o znečištění Hg zabýval Cesar a kol. (2011). Na území s blíže nespecifikovaným druhem půd probíhala v první polovině 19. st. těžba zlata. Neutrální pH a nízký obsah organické hmoty. Zn a Cu závisely na chování Fe a Al, což indikuje jejich sorpci na povrch oxyhydroxidů železa a hliníku. Hg se vyskytovala v prachovo jílové frakci, a to převážně v elementární formě, která může být snadno volatilizována. Koncentrace Hg v půdách se pohybovaly mezi  $0,274$  a  $13,45 \text{ mg kg}^{-1}$ . Grimaldi a kol. (2008) ve Francouzské Guayaně porovnával chování Hg v půdních typech Ferralsol a Acrisol, které nebyly nijak znečištěny. Obsah Hg ve Ferralsolech ( $300 - 800 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) je asi 10 x vyšší než v acrisolech ( $30 - 300 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), v obou strmě klesá do hloubky jednoho metru. Dále potvrzuje, že mobilita antropogenní Hg v půdním profilu je funkcí transportních procesů, a antropogenní Hg je výrazně mobilnější než litogenní Hg, která je funkcí zvětrávání podložních hornin. Guedron a kol. (2009) porovnával taktéž tropické půdy ve Francouzské Guayaně znečištěné průmyslovou těžbou zlata. Podíl litogenní Hg v půdě byl menší než  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  a hlavním zdrojem v půdě byla atmosferická Hg  $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kontaminace Hg byla nejvíce koncentrována v půdním typu Ferralsol, následovaném Acrisol a nejméně Hg bylo nakoncentrováno v typu Gleysol. V nekontaminovaných půdách byla Hg vázána na thiolové skupiny organické hmoty, v nekontaminovaných na jílovou frakci ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Koncentrace vždy klesala směrem do podloží, a celkový obsah Hg koreloval s  $S_{\text{tot}}$  a  $C_{\text{tot}}$ . Ve vztahu k prvkům byla prokázána korelace Hg s Si, K, Fe, Au.



### 2.9.6 Mobilita Hg v půdním profilu

Mobilita Hg v půdním profilu je závislá na mnoha faktorech. Mezi ty hlavní patří: složení podloží, obsah organické hmoty, stupeň vyžralosti půdy, klima a stupeň antropogenní činnosti (Cortizas a kol., 2003). Rtuť se v půdách nejčastěji vyskytuje ve vazbě na organickou hmotu nebo minerály. Speciace Hg v půdách je variabilní, Santos-Francés a kol. (2011) ve studovaných půdách z Venezuely zjistili, že přibližně 90 % Hg se nachází ve formě elementární. Boszke a kol. (2008) v polských půdách zjistil, že asi jen 20-30 % Hg je vázáno na organickou hmotu, respektive na funkční skupiny se sírou (S) jako jsou thioly, sulfidy; případně na aminové skupiny, tedy funkční skupiny dusíku (N), nikoli přímo na atomy uhlíku (Xia a kol., 1999; Šípková a kol., 2013).

Půdy s vyšším obsahem organické hmoty a jílových minerálů mají vyšší tendenci zachytávat atmosferickou Hg. Konkrétně elementární Hg je v porovnání s ostatními půdními sorbenty adsorbována ze vzduchu v největším množství kaolinitem, montmorillonitem a goethitem (Xin a Gustin, 2007). Adsorbce Hg na povrch těchto fází je způsobena velkým specifickým povrchem (sk. kaolinitu  $10 - 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  < sk. illitu  $50 - 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  < sk. montmorillonitu  $250 - 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), který disponuje negativním nábojem. Neutrální až zásadité půdy vykazují silnější adsorbci na minerální komponenty, a v kyselém prostředí se Hg účinněji váže na organickou hmotu, respektive v ní obsažené skupiny S a  $\text{NH}_3$ . Převládající formy výskytu Hg v oxidických podmínkách půd jsou  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{HgS}$  a  $\text{HgO}^-$ , v podmínkách redukčních převládají vazby  $\text{HgSH}^+$ ,  $\text{HgOHSH}$  a  $\text{HgClSH}$  (Fiorentino a kol., 2011). V oblastech s vegetačním pokryvem je dominantní cestou vstupu Hg do půd její intercepce na listy rostlin, ve kterých je během vegetačního období akumulována, a po jejich opadu je organická hmota i Hg v ní obsažená uložena do povrchové vrstvy půdy. Rtuť zachycená v pletivech listů je vázána pevně a je odolná vůči fotoredukci (Ericksen a kol., 2003).

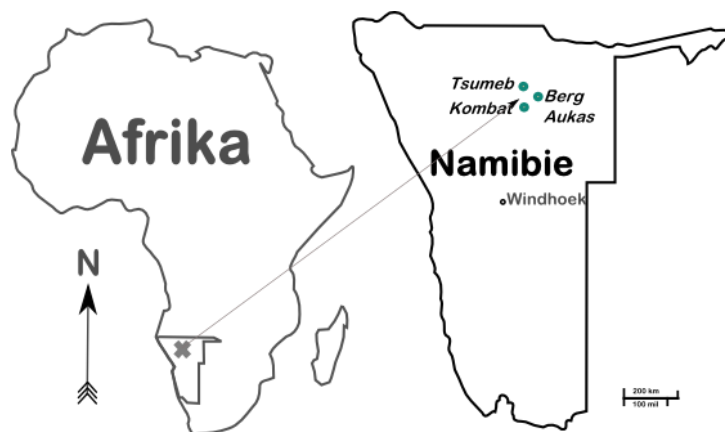
### 3. MATERIÁL A METODIKA

Půdní vzorky pochází ze dvou odlišných lokalit v jižní části afrického kontinentu. První se nachází v zambijské provincii Copperbelt, která je zatížena dlouhotrvající těžbou a zpracováním rud mědi a kobaltu, což způsobilo rozsáhlé znečištění v okolí dolů a hutí. Druhá lokalita se nachází v severní Namibii v okolí ložiska Tsumeb, kde má těžba a zpracování rud olova, arzenu, zinku a mědi více než staletou tradici a znečištění je tak zejména historické.

#### 3.1 Namibie

##### 3.1.1 Základní informace

Namibie je stát na jihovýchodním pobřeží afrického kontinentu, jehož plocha 824 292 km<sup>2</sup> (10,5 násobek rozlohy ČR) se rozprostírá přibližně v rozmezí 12° - 25° v.d. a 17° - 29° j.š. Na severu sousedí s Angolou a Zambií, na východě a jihu s Botswanou a JAR, západní hranice je tvořena Atlantickým oceánem. Populaci v roce 2011 tvořilo přes dva miliony obyvatel, což z Namibie činí druhý nejlidnatější osídlený stát na světě, a hlavním městem je Windhoek ležící v centrální části (Obr. 6.). Namibie je známá především těžbou diamantů (30 % světové produkce) z rozsypů transportovaných řekou Orange z JAR, ve vnitrozemí je navíc prozkoumáno na 60 výskytů kimberlitů. Ekonomika je dále závislá na těžbě uranu, v minulosti se ale těžily hlavně mineralizace typu Cu-Pb-Zn(Ag) a to konkrétně na ložiscích Tsumeb (dnes uzavřeno), Kombat (dnes uzavřeno) a Rosh Pinah (Schlüter, 2008, ústní sdělení V. Ettler, 16.04.2014). Z klimatického hlediska je západní pobřeží ochlazováno chladným mořským proudem Benguela a srážky obvykle nepřesahují 50 mm ročně. Centrální plató a Kalahari jsou charakterizovány výraznými denními teplotními rozdíly (30°C v létě a 10°C v zimě). Průměrná teplota v prosinci je 24 °C, roční průměrné maximum 31°C. V červnu se teplota pohybuje mezi průměrnými 13 - 20 °C. Vlhkost je minimální, srážkový úhrn dosahuje 250 mm v jižní a 500 mm v severní části země. V oblasti Otavi Mountains je úhrn srážek nejvyšší, a sice 600 mm ročně. Avšak období dešťů je variabilní, a mohou nastat i mnohaletá období sucha (britannica.com).



Obr. 6. Mapa Namibie s vyznačenými lokalitami (modře) a hlavním městem Windhoek (překresleno podle Google Earth, Google Inc.).

### 3.1.2 Geologie

Horniny na území státu jsou paleozoického až třetihorního stáří. Přibližně 46 % povrchu je odkryto na podložní horninu, zbytek je překryt recentními sedimenty pouští Kalahari a Namib. Z geologického hlediska lze Namibii rozdělit na dvě části: severní, tvořenou metasedimenty neoproterozoického orogenního pásma Damara a jižní, tvořenou nemetamorfovanými a relativně neporušenými sedimenty skupiny Nama kambrického stáří (Schlüter, 2008).

### 3.1.3 Ložisko Kombat [Cu-Pb (-Ag)]

Ložisko a stejnojmenná hornická osada se nachází 37 km východně od města Otavi na okraji Damarského orogénu uvnitř severní synklinály Otavi Valley (ta je tvořena fylity formace Kombat a podložními dolomitickými horninami série Hüttenberg). Oblast vznikla ve svrchním proterozoiku během Panafrické kolize tří hlavních kratonů (Konžského, Kalaharského, San Franciského), ve spodním paleozoiku byla vyzdvižena, došlo k jejímu rozpínání a frakturaci. Na křížení reaktivovaných zlomů během druhého damarské deformace (D2) pronikly orogenní solanky, které metasomatózou a vyplněním puklin vytvořily v karbonátech syntektonické stratabound ložisko Cu-Pb(-Ag). Stáří ložiska je 562 Ma. Mineralizaci tvoří masivní/semimasivní sulfidy: chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), galenit ( $\text{PbS}$ ) a sfalerit ( $\text{ZnS}$ ). Kovnatost vytěžených rud (27 Mt): Pb 2 %, Cu 2,5 %, Ag 22 g t<sup>-1</sup> (Minz, 2008; Vaněk a kol., 2013, USGS [1]). Mineralizace v oblasti Kombatu byla poprvé objevena v roce 1851, obsahuje sedm rudních poloh. Těžba probíhala od 1911 do 1925, kdy byl důl zaplaven (hladina podzemní vody 80 m, třetí patro), s různými přestávkami byl provoz naposledy ukončen v roce 2008 kvůli nízkým cenám kovů a přítokům podzemní vody. Dnes jsou na místě tři šachty do hloubky 0,8 km, mlýny na úpravu rud a odpady z flotačních nádrží. Srážky v Kombatu odpovídají přibližně 610 mm ročně, hlavně od prosince do května. (Changara, 2009; kombatcopper.com) Na místě byly vykopány půdní sondy P2, P3, P4, P5, P10, P11, P12, P13, z nichž bylo odebráno 42 vzorků, plus jeden vzorek kalu.

### 3.1.4 Ložisko Tsumeb [Pb-Zn-Cu]

Město Tsumeb se nachází 100 km severně od Kombatu. Stejnojmenné ložisko geneze typu Mississippi Valley vzniklo během panafrické orogeneze intruzí orogenních fluid. Minerální asociaci tvoří Pb-Zn-Cu(-As-Cd-Ge-Ag), přičemž obsah Pb převažuje nad Cu i Zn a celková kovatost činí 3,5 %. Ložisko je známé také díky výskytu množství světově unikátních sekundárních minerálů (zejména germanáty a arsenáty) (Kamona a Günzel, 2007; Minz, 2008). Rudní těleso (530 Ma) má tvar eliptického (15 – 120 m) brekciovitého pně a nachází se v neoproterozoických horninách systému Otavi tvořených vápenci a dolomity. Díky puklinám D2 do ložiska vnikala meteorická voda a vytvořila tak hydrotermální alterace rozpouštěním uhličitánů v původní dolomitické hornině (Minz, 2008). Do hloubky 600 m je těleso konkordantně vloženo v okolních brachysynklinálně deformovaných dolomitech, odtud do hloubky přes 1 500 m seče horniny vrchní části podskupiny Tsumeb diskordantně. Primární mineralizaci tvoří galenit

(PbS), sfalerit (ZnS) (0,001 – 0,02 % Ga), tennantit ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ), enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), wurtzit ( $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ ), digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), germanit ( $\text{Cu}_{26}\text{Ge}_4\text{Fe}_4\text{S}_{26}$ ), renierit ( $(\text{Cu},\text{Zn})_{11}(\text{Ge},\text{As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ ) s kovatostí 2,2 % Cu a 15,7 % Pb. Ruda oxidačního pásma obsahuje hlavně malachit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), azurit ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), cerusit ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ), smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ), olivenit ( $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ ), mimetezit ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ). Tato ruda je vyvinuta do hloubky 280 m, obsahuje 11,4 % Cu, 24,4 % Zn. Podél zlomů a krasových dutin vznikají minerální oxidační zóny od 880 m do hloubky přes 1 000 m; obsahují 9,8 % Cu, 7,1 % Zn a 3,3 % Pb (Vaněček, 1995). Obsah železa je vzhledem k ostatním prvkům poměrně nízký, což se odráží v nízkém obsahu pyritu (Hughes, 1987). Ložisko bylo otevřeno jak povrchovým, tak i hlubinným způsobem (7 šachet, 44 pater, hloubka 1 500 m). Těžba probíhala od roku 1905 do 1996. Za dobu provozu se vytěžilo 31,1 Mt rud s průměrnou kovatostí 10 % Pb; 4,3% Cu; 3,5% Zn a Ag  $100 \text{ g t}^{-1}$  (USGS [2]); Minz, 2008). Na místě se nyní nachází aktivní huť (Obr. 7.) na výrobu oxidu arseničného ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) a mědi (s čistotou 98,5 % Cu) (dundeeprecious.com). Ettler a kol. (2009) odhaduje, že v blízkém okolí huti je deponováno asi 0,2 Mt strusek na skládkách a 10 Mt kalů na odkalištích. Na místě byly vykopány půdní sondy P1, P6, P7, P14, z nichž bylo odebráno 43 vorků. Dále bylo odebráno 7 vzorků odpadů, 1 vzorek černého uhlí a 5 vzorků kalů.



Obr. 7. Huť s odkališti flotačních odpadů překrytými struskou (vlevo) a skládka strusky (vpravo) na lokalitě Tsumeb. Foto V. Ettler.

### 3.1.5 Ložisko Berg Aukas [Pb-Zn-V]

Hlubinný důl Berg Aukas se nachází asi 20 km severovýchodně od města Grootfontein ve zvrásněných dolomitech podskupiny Abenab a spodní části Tsumeb, v severní větvi Berg-Aukasské synklinály. Tu tvoří dolomity, vápence a břidlice formace Berg Aukas. Ložisko je geneticky starší než Tsumeb (635 – 750 Ma) a je tvořeno stratiformními čočkami a diskordantními brekciemi. Geneze ložiska patří pravděpodobně k typu Mississippi Valley (MVT) spjatém s Panafrickou orogenezí s fluidy pocházejícími z pánevních solanek (Minz, 2008). Hlavní rudní minerály známé z ložiska jsou: sfalerit (ZnS), galenit (PbS), pyrit (FeS<sub>2</sub>), descloizit ((Pb,Zn)<sub>2</sub>(OH)VO<sub>4</sub>); méně zastoupené jsou potom mottramit (PbCu(VO<sub>4</sub>)(OH)) a vanadinit (Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl). Ložisko bylo objeveno v roce 1913, těžba začala v roce 1920, a po naražení hladiny podzemní vody byla po osmi letech opět ukončena. Mezi lety 1950 - 1978 byla těžba obnovena za účelem těžby a pražení rud s obsahem vanadinitu a sulfidů (Mapani a kol., 2010). Za dobu provozu bylo vytěženo 3,73 Mt rudy s kovatostmi Zn 19 %, Pb 5,1 %, Ag 10 g t<sup>-1</sup>, 0,86 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (USGS [3]). Zásoby v době definitivního uzavření byly vypočteny následovně: 1,65 Mt rudy o obsahu 0,6 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5 % Pb a 17 % Zn. V místě se dnes nachází skládka hlušiny o objemu 91 680 m<sup>3</sup>, struska z kalcinace (pražírny) byla lokálně využívána k výstavbě silnic, zbytek je deponován taktéž v areálu dolu. Severně od areálu se nachází dvě odkaliště, jejichž objem je 343 500 m<sup>3</sup>. Část materiálu již byla odnesena občasnými toky a větrem do okolí (Mapani a kol., 2010). Na místě byly vykopány půdní sondy P8 a P9, z nichž bylo odebráno 6 vorků. Dále odebrány dva vzorky kalů a jeden vzorek z pražírny rud.

## 3.2 Zambie

### 3.2.1 Základní informace

Zambie se nachází na náhorní plošině v jižní Africe a je pojmenována podle řeky Zambezi. Její plocha 742 618 km<sup>2</sup> (9,5 násobek rozlohy ČR) se rozprostírá přibližně mezi 22 - 34° v.d. a 8 - 18° j.š. Západní hranici má společnou s Angolou, severní hranici s Demokratickou Republikou Kongo a Tanzánií, na východě s Malawi, a na jihu Mosambikem, Botswanou, Zimbabwe a Namibií. Hustota zalidnění je velmi nerovnoměrná - nejvyšší je podél železnice spojující provincii Copperbelt s městem Livingstone, v jejímž středu leží hlavní město Lusaka (Obr. 8.). V roce 2007 v zemi žilo přes 11 milionů obyvatel (Schlüter, 2008).

Tropické klima je charakterizováno třemi periodami:

- × chladná a suchá zima se zanedbatelnými srážkami od května do začátku srpna
- × teplé a suché období během září a října
- × teplé období bohaté na srážky (a tropické bouře) od listopadu do dubna

V severní části území (zahrnující Copperbelt) je srážkami nejbohatší s ročním úhrnem mezi 1 100 a 1 400 mm. Jižní část Zambie je na srážky chudší, roční úhrn mezi 600 a 1 100 mm s častým výskytem období sucha (CSO, 2009). Přesněji je průměrný roční úhrn srážek 1320 mm v Kitwe, 1270 mm v Mufulire, většina spadne v období dešťů. Území je odvodňováno řekou Kafue, jejíž maximální (květen) a minimální (říjen) průtok se liší až o dva řády. Od března do listopadu převládá JV větrné proudění a během ledna, února, listopadu a prosince převládá mírné severovýchodní proudění (Šráček a kol., 2010).



Obr. 8. Mapa Zambie s vyznačenými lokalitami (modře) a velkými městy (černě) (překresleno podle Google Earth, Google Inc.).

### 3.2.2 Geologie

Zambijský Copperbelt leží na JV konci 800 km dlouhého Lufilianského zlomového pásma. Jeho geologické podloží je tvořeno bazálním komplexem složeným ze tří hlavních nadskupin - Muva, Katanga (skupiny Roan, Mwashu, Kundelungu) a Karoo. Místním názvem jsou souhrnně označovány jako systém Lufubu. V provincii Copperbeltu je těžba mědi omezena hlavně na spodní část skupiny Roan. Těžba tohoto ložiska byla až do roku 1970 nejdůležitějším bodem zambijské ekonomiky. Změna nastala po prudkém poklesu cen mědi na světových trzích. Nyní je hlavním vývozním artiklem původně kobalt, který byl dříve pouze vedlejším produktem (Schlüter, 2008). Centrální část Zambijského Copperbeltu je tvořena neoproterozoickými stratiformními ložisky v sedimentech (arkózový kvarcit, břidlice, dolomit). Plošně zaujímají plochu přibližně 700 x 150 km. Zásoby jsou vypočteny na více než 140 Mt mědi a 6 Mt kobaltu, což jej řadí k ložiskům světového významu (Cailteux a kol., 2005). Mineralizace je situována v Katanžské superskupině, respektive na spodu série Mine. Ložiska jsou tvořena sedimentárními rudami konformními a diskordantními čočkami s jemně rozptýlenou sulfidickou mineralizací, tvořenou zejména chalkopyritem ( $\text{CuFeS}_2$ ), kobaltem bohatým pyritem ( $\text{Fe}(\text{Co})\text{S}_2$ ), bornitem ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) a carrolitem  $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$ ). Kovnatost v těžené části je průměrně 3 % Cu a 0,18 % Co (Kříbek a kol., 2010). V kalech ze zpracovacího procesu byla extrahována stopová množství Au, Pt a Ag. Od roku 1930 bylo vytěženo přibližně 30 Mt čisté mědi (Kříbek a kol., 2010). V roce 2008 bylo vytěženo 569 891 tun Cu, 5 275 tun Co, 17 tun Se, 8 tun Ag spolu s malým množstvím platinových kovů. Rudy jsou po namletí zpracovávány pomocí flotace v Kitwe, Chingole, Chililabombwe, Chambishi, Chibulumě a Mufuliře; metalurgické zpracování donedávna tavení probíhalo pouze v Mufuliře, Kitwe a Chambishi, dnes jsou již uvedeny do provozu nové hutě (huť Nkana v Kitwe byla odstavena v roce 2009) (Šrámek a kol., 2010).

### 3.2.3 Nkana [Co-Cu]

Ložisko Nkana se nachází SV od města Kitwe ( $12^\circ 49' 12''$  j.š. a  $29^\circ 09'$  v.d.) na jihozápadním okraji antiklinály Kafue. Mineralizace se nachází ve spodní části skupiny Roan, která je tvořena klastiky s vloženými polohami argilitu a lokálně se vyskytujícícm anhydritem ( $\text{CaSO}_4$ ). Stáří ložiska je 900 Ma. V roce 1999 byly zásoby přepočítány na 117 Mt o obsahu 2,3 % Cu a 0,11 % Co (datametallogenica.com; USGS [4]). Samotné rudní těleso je tvořeno třemi typy mineralizace: stratabound rozptýlené mineralizace v černých břidlicích; stratabound masivní sulfidické mineralizace na hranici mezi černými břidlicemi a pískovci/slepenci podložní série Mine (spodní č. skupiny Roan); sekundární sulfidické mineralizace jsou vytvořeny ve střížné zóně (Šrámek a kol., 2010). Hlavní rudní minerály jsou chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), malachit ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), chalkozín ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), carrollit ( $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$ ) ± kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), libethenit ( $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ ) a ryzí měď (Cu). V mineralizaci těžené

povrchovým dolem je dominantní malachit a chrysokol ( $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Současná roční produkce činí přibližně 300 kt Cu (Mihaljevič a kol., 2011; GAA, 2011). Ložisko bylo otevřeno povrchově v roce 1931 (těženo dodnes), později rozfáráno šachtami (v závorce uvedena roční produkce rud v Mt rok<sup>-1</sup>, 2001: jižní (1,3), centrální (1,6), Mindolo I (2,02), Mindolo II (3,67), severní (1,1), subvertikální (2,83). Vedle klasické hlubinné těžby se na jižní části ložiska Nkana (SOB) používá také kyselá loužení (Šráček a kol., 2010). Měděná huť ve Nkaně, poblíž města Kitwe je nejstarší metalurgická továrna v zambijském Copperbeltu (Obr. 9.). V provozu byla mezi lety 1931 a 2009. Produkce za první rok dosáhla 6 kt čisté mědi, nejvyšší produkce byla v roce 1971 (330 kt Cu). Mezi lety 1993 a 2006 se výroba pohybovala mezi 100 kt a 125 kt ročně (Ettler a kol., 2011). Dnes je na místě společností Mopani provozován podzemní důl a provoz na separaci kobaltu (Co) (GAA, 2011). Ve Nkaně byl vykopán půdní profil Z, ze kterého bylo odebráno 13 půdních vzorků, dále byl odebrán jeden vzorek prachu emitovaného hutí.



Obr. 9. Pohled od severu na huť Nkana (vlevo) a historickou skládku strusky (1930 – 2009), v pozadí drtírna rud (obrázek vpravo). Foto M. Mihaljevič.

#### 3.2.4 Mufulira [Cu-Co]

Mufulira je čtvrté největší zambijské město a nachází se asi 50 km severně od Kitwe (12°31'22"S, 28°14'10"E). Ložisko staré 900 Ma je situováno v karbonátových drobách skupiny Mine. Na ložisku se nachází tři hlavní rudní tělesa, mineralizaci tvoří z 60 % chalkopyrit a ze 40 % bornit, méně zastoupeny jsou carrollit, tennantit a kobaltin. Obsah Cu je 3,36 % (USGS [5], GAA, 2011). V roce 1970 došlo k propadu odkalovací nádrže a částečnému zaplavení dolu (Miningsafe.com). Jedná se o největší hlubinně těžené ložisko na africkém kontinentu. Důl byl zprovozněn v roce 1955, huť pak v roce 1957. Na povrchu jsou rudy upravovány pomocí drtiček, flotačních bazénů, elektrolýzy a hutnění. Huť v Mufulire je nyní hlavním zpracovatelským závodem, který zpracovává koncentráty jak z Nkany tak i Mufuliry (GAA, 2011). V Mufulire a jejím okolí byly vykopány půdní sondy A, O, E, F, G, H a dále odebráno po vzorku prachu z textilních filtrů a drtírny rud.



### 3.2.5 Chambishi [Cu-Co]

Ložisko Chambishi (12°40'40"S, 28°2'45"E) se nachází v metamorfovaných jílových břidlicích (argilitech) skupiny Mine (sp. Roan) Původní povrchový důl byl nahrazen hlubinnou těžbou, kterou dnes provozuje Non Ferrous Metals (NFC) Africa Mining Plc. (Šrámek a kol., 2010). Stáří ložiska je 900 Ma. Hlavní mineralizaci tvoří chalkopyrit, pyrotin, pyrit, dále carrollit, kobaltem bohatý pentlandit a bornit. Obsah Cu je 2,87 % (USGS [6]). Huť v Chambishi znovuzpracovává staré strusky z Kitwe, které jsou stále bohaté obsahem Cu a Co (Křibek a kol., 2010). Na lokalitě byly odebrány dva vzorky prachů z filtrů a jeden vzorek z drtírny rud.

### 3.3 Odběr a zpracování vzorků půd

Půdní vzorky byly odebrány v celkem třech kampaních v období července a srpna.. První z nich se uskutečnila do Zambie v roce 2008, kdy byl v Kitwe ovzorkován metalurgii silně kontaminovaný profil Z. Na odběru vzorků se podíleli prof. Mihaljevič, prof. Šrámek, doc. Kříbek a doc Ettler. V následujícím roce 2009, byly odebrány vzorky z šesti profilů v okolí sousední huti v Mufuliře kolektivem prof. Mihaljevič, doc. Kříbek, doc Vaněk, doc. Ettler a Ing. Penížek. Zatím poslední vzorkovací kampaň se uskutečnila v roce 2012 a byla zaměřena na lokality v severní Namibii, konkrétně v okolí ložisek Tsumeb, Kombat a Berg Aukas. Postupně bylo ovzorkováno 14 profilů se zaměřením na znečištění životního prostředí vlivem nezabezpečených odkališť a hutních emisí. Na odběru vzorků se podíleli prof. Mihaljevič, doc. Kříbek, doc Vaněk, doc. Ettler, Dr. Mapani, Dr. Kamona a Ing. Penížek. Z celého popsaného procesu se tato práce podílela pouze na stanovení obsahu  $C_{org}$ ,  $S_{tot}$  ve vzorcích z Namibie, a stanovení obsahu Hg ve všech půdních (159) a odpadních (23) vzorcích. Ostatní data jsou převzata z již publikovaných prací (Ettler, 2014; Kříbek, 2010) a některých dosud nepublikovaných dat.

Převládajícími půdními typy v Zambii byly Ferralsoly a Plinthosoly. Ferralsoly jsou červené až žluté hluboce zvětralé tropické půdy s vysokým obsahem seskvioxidů a nízkoaktivních jílu (s převažujícím kaolinitem). Zbarvení je způsobeno buď goethitem (nažloutlé) nebo hematitem (načervenalé). Kationtová výměnná kapacita je nízká, a objem všech živin je nakoncentrován v organické hmotě. Ze všech půdních typů vyskytujících se v tropických oblastech jsou Ferralsoly nejodolnější vůči erozi. Pokrývají přibližně 5 % souše. Plinthosoly jsou půdy obsahující plintit, petroplint nebo pisolit. Plintit je slabě humózní směs kaolinitického jílu s křemenem, která je obohacena železem či manganem. Zbylé dva typy se derivují z plintitu vysycháním a tvrdnutím. Plinthosoly pokrývají asi 0,4 % souše.

V Namibii převládaly Luvisoly, Regosoly a Černozemě. Luvisoly jsou charakteristické tím, že v důsledku pedogenetických procesů (hlavně migrace jílu) se nejvyšší obsah jílových minerálů nachází v podpovrchovém horizontu. Obsažené jíly jsou vysokoaktivní v celém argilickém horizontu a v určitých hloubkách jsou nasyceny bazickými kationty. Tento půdní typ pokrývá mezi 3,4 a 4,0 % souše. Regosoly jsou slabě vyvinuté minerální půdy obsahující nezpevněný materiál, často jsou velmi mělké a mohou obsahovat štěrk, písek nebo fluvialní sedimenty. Vyskytují se v aridních a horských územích, kde je vysoký stupeň eroze. Pokrývají asi 1,75 % souše. Černozemě jsou známé svým mocným černě zbarveným svrchním horizontem, který je bohatý na organickou hmotu, a pokrývají asi 1,5 % souše (IUSS, 2007). Všechny údaje týkající se půdních sond jsou zobrazeny v přehledové Tab. 3.

Tab. 3. Lokalizace a popis půdních sond v Namibii a Zambii.

hloubka [cm]	n	vzorkováno dle	kontaminace	vzdálenost [km]	lokality	popis	půdní typ (IUSS 2006)	police (ARC1950-Zambia), GPS	
70	9	hloubky	kontaminace Cu,Co	8	Mufulira, SZ	travnatá bažinatá půda (typ dambo), ve směru větru od huti	Haplic Plinthosol Eutric	35L 626926 E	UTM 8617534 N
70	9	hloubky	kontaminace Cu,Co	8	Mufulira, SZ	zalesněná půda, ve směru větru od huti	Haplic Ferralsol Xanthic	35L 627026 E	UTM 8617821 N
110	13	hloubky	silná kontaminace Cu, Co	0	Kitwe	pole v sousedství huti Kitwe	Rhodic Haplustox	S 12,83606	E 28,19528
70+	10	hloubky	silná kontaminace Cu, Co	3,6	Mufulira	zalesněná půda, ve směru větru od huti	Haplic Ferralsol Eutric	35L 631199 E	UTM 8616335 N
70	9	hloubky	silná kontaminace Cu, Co	3,6	Mufulira	travnatá půda, ve směru větru od huti	Haplic Ferralsol Eutric	35L 631162 E	UTM 8616365 N
70	9	hloubky	referenční profil	24	Mufulira, JV	travnatá bažinatá půda (typ dambo), proti směru větru od	Stagnic Plinthosol Eutric	35L 652940 E	UTM 8599220 N
70	9	hloubky	referenční profil	24	Mufulira, JV	zalesněná půda, proti směru větru od huti	Haplic Ferralsol Dystric	35L 653002 E	UTM 8599145 N

hloubka [cm]	n	vzorkováno dle	kontaminace	vzdálenost [km]	lokality	popis	půdní typ (WRB)	police (GPS)	
120	8	hloubky	kontaminace- Pb, Zn, Cu	1,2 Z	Tsumeb	tráva	Haplic Regosol	S 19,22625	E 17,71449
140	7	hloubky	kontaminace - Cu, Pb	2,0 JV	Kombat	tráva, zavlažováno	Cutanic Luvisol	S 19,72426	E 17,71463
60	3	hloubky	kontaminace - Cu, Pb	2,3 JV	Kombat	tráva, zavlažováno	Petrocalcic Chernozem	S 19,722087	E 17,719764
120	6	hloubky	kontaminace - Cu, Pb	3,7 V	Kombat	tráva, zavlažováno	Cutanic Luvisol	S 19,71335	E 17,7377
180	12	hloubky	kontaminace - Cu, Pb	2,4 JV	Kombat	tráva, nezavlažováno	Cutanic Luvisol	S 19,72817	E 17,71146
160	16	hloubky	kontaminace - Pb, Zn, Cu	1,2 Z	Tsumeb	les, po havárii odkaliště	Spolic Technosol Calcaric Arenic	S 19,22466	E 17,71378
90	8	hloubky	nekontaminováno	15 JV	Tsumeb	tráva	Arenosol	S 19,22466	E 18,03472
45	3	horizontů	kontaminace - Pb, Zn, V	1,0 SV	Berg Aukas	tráva, pod hrází odkaliště	Epileptic Calcic Kastanozem Arenic	S 19,51154	E 18,26176
60	3	horizontů	kontaminace - Pb, Zn, V	1,0 JZ	Berg Aukas	tráva, halda strusky z kalcinace	Haplic Plithosol	S 19,51154	E 18,26176
100	5	horizontů	nekontaminováno	7,6 JV	Kombat	les, nezavlažováno	Cutanic Luvisol Chromic	S 19,76325	E 17,74544
70	3	horizontů	nekontaminováno	5,7 J	Kombat	les, nezavlažováno	Calcic Chernozem Pachic Siltic	S 19,76004	E 17,71282
75	3	horizontů	nekontaminováno	6,7 JV	Kombat	les, nezavlažováno	Calcic Cutanic Luvisol Clayic	S 19,76397	E 17,73137
60+	3	horizontů	nekontaminováno	6,7 JV	Kombat	tráva, nezavlažováno	Haplic Regosol Humic Eutric	S 19,76395	E 17,73090
140	11	hloubky	kontaminováno	1,8 JZ	Tsumeb	pod stromy u benzínové pumpy	Technosol	S 19,237653	E 17,710620

Všechny půdní profily v Zambii byly popsány dle „World reference base for soil resources“ (IUSS Working Group WRB 2006), vzorky byly odebírány směrem do hloubky. Půdní vzorky byly po odebrání a přesítování přes polyethylenovou tkaninu uloženy do polyetylenových (PE) sáčků, vysušeny při pokojové teplotě a následně síťovány na < 2 mm (Retsch, Germany). Z podsítné frakce bylo změřeno pH, zrnitost a kationtová výměnná kapacita (CEC). Alikvotní část 20 g od každého vzorku byla namleta v achátové misce (Fritsch Pulverisette, Germany) na analytickou jemnost a následně použita pro chemickou analýzu. Vzorky z odkališť byly usušeny, namlety v achátových miskách a následně chemicky rozloženy (Ettler a kol., 2014).

Popis půd a stanovení základních chemických parametrů bylo provedeno Ing. V. Penížkem a doc. A. Vaňkem z České Zemědělské Univerzity v Praze. Půdní pH bylo měřeno pH metrem Schott Handylab vybaveným elektrodou BlueLine 28 pH (Schott, Germany) v roztoku 1:5 (hmotnost:objem) s deionizovanou vodou po hodině míchání. Zrnitostní distribuce vzorků byla měřena sedimentačně (hydrometrickou metodou). Kationtová výměnná kapacita (KVK) byla stanovena jako suma bazických kationtů a Al extrahovaného 0,1 M roztokem BaCl<sub>2</sub> a vyměnitelná acidita (titrací pomocí 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaOH do pH 8,1). Bazické a hlinité kationty ve výluhu byly měřeny pomocí AAS (plamenná atomová absorpční spektrometrie)(Varian SpectrAA 280 FS, Australia).

### **3.4 Analytická stanovení**

#### **3.3.1 Stanovení celkových koncentrací stopových prvků**

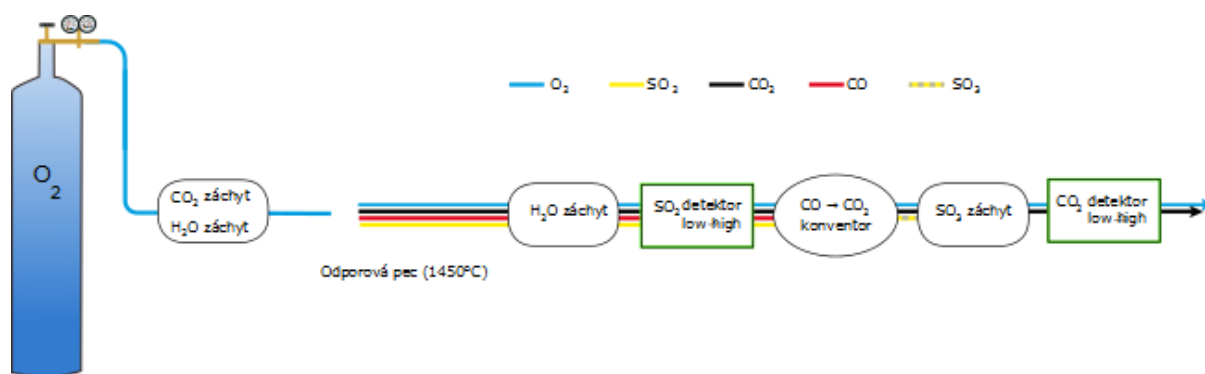
Pro stanovení obsahu kovů byly vzorky půd o navážce 0,2 g v platinových miskách rozpuštěny v 10 mL HF a 0,5 mL HClO<sub>4</sub> a následně odpařeny do sucha. Kvůli odstranění veškerého křemíku z mineralizátu byl proces opakován v 5 mL HF a 0,5 mL HClO<sub>4</sub> a roztok byl opět odpařen do vlhkého zbytku. Produkt rozpouštění byl rozpuštěn ve 2 mL HNO<sub>3</sub> a zředěn deionizovanou vodou na 100 mL. Po mineralizaci byly všechny roztoky naředěny 2 % (v/v) HNO<sub>3</sub>, a analyzovány na obsah Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn (Ettler 2014 Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Mo, Pb, Sn, Sb, V a Zn) optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; ThermoScientific iCAP 6500, USA), As byl stanoven na kvadrupolovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS; ThermoScientific Xseries II, USA)(Ettler a kol., 2011).

#### **3.5.3 Stanovení koncentrací uhlíku a síry**

Ke stanovení koncentrací uhlíku a síry bylo využito analyzátorů značky ELTRA (ELTRA GmbH, Německo) patřících do vybavení Laboratoří geologických ústavů (LGÚ) na Přírodovědecké fakultě UK. Měření celkové koncentrace uhlíku (C<sub>tot</sub>) a síry (S<sub>tot</sub>) ve vzorku probíhá současně na přístroji typu ELTRA CS 530, a sice spalováním vzorku naváženém (průměrná hmotnost vzorku 200 mg) v keramické lodičce uvnitř odporové pece za teploty přibližně 1 450 °C v proudu kyslíku o čistotě 99,5 %. Veškeré nečistoty jsou odstraněny při průchodu filtrační trubicí, která je z vrchní poloviny naplněná hydroxidem

sodným (NaOH), který absorbuje CO<sub>2</sub>, a dolní polovina je vyplněna chloristanem hořečnatým (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), který zachycuje vlhkost. Během spalování jsou částice uhlíku a síry obsažené ve vzorku oxidovány do formy SO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, plyn je znovu čištěn, vysušen a následně transportován do celkem 4 měřicích infračervených cel, které následně vysílají signály odpovídající koncentraci SO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v plynné směsi (Obr. 10.). Ty jsou následně integrovány, děleny hmotností vzorku a zobrazeny jako hodnoty % koncentrace. Za detekční limit metody bylo považováno 50 ppm.

Zásadní rozdíl v měření karbonátového uhlíku (C<sub>carb</sub>) na přístroji ELTRA CS 500 TIC spočívá pouze v rozkladu vzorku, který je proveden namísto pyrolýzy kyselinovým rozkladem pomocí H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> v Erlenmayerově baňce za zvýšené teploty a stálého míchání. Průměrná hmotnost navážky byla 500 mg. Tato procedura uvolní z karbonátů uhlík ve formě CO<sub>2</sub>, který následně prochází stejným procesem čištění a měření (ELTRA CS 500 user manual). Odečtením hodnoty karbonátového uhlíku od hodnoty celkového uhlíku bylo vypočteno množství organického uhlíku:  $C_{org} = C_{tot} - C_{carb}$ .

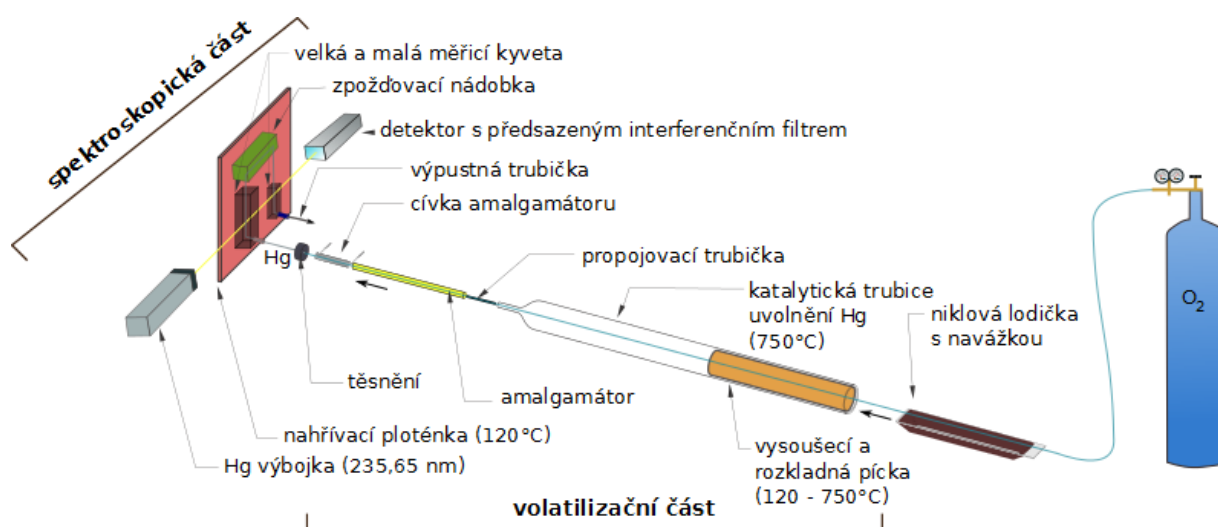


Obr. 10. Schéma principu měření na přístroji ELTRA CS 530 (modifikováno dle Eltra user manual).

### 3.5.4 Stanovení celkové koncentrace rtuti

Stanovení koncentrace Hg v půdních vzorcích, bylo provedeno pomocí atomového absorpčního spektrofotometru s generováním studených par typu AMA 254 (LECO, U.S.) umístěném v Laboratořích geologických ústavů (LGÚ) na PřF UK. Výhodou tohoto analyzátoru proti jiným konvenčním analytickým přístrojům (CV-AAS nebo ICP-MS) je měření vzorku bez nutnosti kyselinového rozkladu a krátký čas analýzy (5 minut) se zachovanou přesností analýzy. Rychlost je dána uspořádáním měřicích kyvet v sérii, které umožňuje měření vzorku ve dvou různých koncentracích. Kalibrace přístroje byla prováděna ve dvou krocích: (1) slepým vzorkem s Hg roztoky o koncentracích 0,01 a 0,5 μg kg<sup>-1</sup> a (2) pomocí certifikovaných referenčních materiálů. Jejich přehled a měřené hodnoty se nachází v Tab. 5.

Vzorek o hmotnosti 15 mg nesený v niklové lodičce je zaveden do spalovací trubice, kde je v proudu kyslíku vysušen a rozložen za teploty okolo 850°C. Produkty tohoto spalování dále prochází katalytickou trubicí (700°C), kde se zachytí oxidy dusíku, síry a jiné příměsi. Rtuť je dále zachycena na zlatý amalgamátor. Pro ultra nízké koncentrace může být rtuť z jednoho vzorku extrahována až 10 x. Po zachycení Hg na amalgamátoru je Hg termálně uvolněna a transportována do měřicích cel, kde je měřena absorbance atomů rtuti zářením emitovaným Hg výbojkou ( $\lambda = 253,65 \text{ nm}$ ). Absorbance je následně vyhodnocena fotospektrometrickým detektorem (Obr. 11). Vzhledem k relativním objemům měřicích kyvet, může být obsah rtuti měřen přes dva řády koncentrace.



Obr. 11. Schematické znázornění principu CVAAS - AMA 254, není v měřítku (modifikováno dle AMA 254 user manual).

Tato metoda byla zvolena především díky její citlivosti (detekční limit metody = 0,01 ng Hg) a přesnosti měření. Pokud jsou koncentrace Hg ve vzorcích vyšší než 1 ppm, dojde ke kontaminaci měřicích cel. Aby nebyly další výsledky kontaminací ovlivněny, musí být cely vyplachovány do prázdného stavu, což může zabrat velmi dlouhou dobu. Proto byl při měření kontinuálních profilů zvolen sled vzorků od podloží, kde se předpokládaly nejnižší koncentrace, k povrchu. V případě měření kontaminovaných hutních odpadů musely být provedeny nejprve „odhady“ koncentrací Hg na jednom měření od každého vzorku z ultranízké hmotnosti navážky (100 - 200  $\mu\text{g}$ ). Při tomto testu byla potvrzena zmiňovaná přesnost. Výsledky jsou zobrazeny v Tab. 4. Vyšší hodnoty směrodatné odchylky se projeví zejména u vysokých koncentrací Hg, což nejspíš souvisí s nemožností při tak nízké hmotnosti navážít chemicky homogenní vzorek.

Tab. 4. Odhadované a skutečné hodnoty koncentrace Hg se směrodatnými odchylkami.

vzorek	odhad	obsah Hg		vzorek	odhad	obsah Hg	
	Hg[mg/kg]	[mg/kg]	sd		Hg[mg/kg]	[mg/kg]	sd
B13	0,125	0,116	0,00677	T10	0,541	0,628	0,0615
KAL-1	1,79	1,96	0,116	T16	236	219	11,9
KAL-2	1,98	1,67	0,219	T19	0,212	0,193	0,0135
KO-1	0,319	0,302	0,0116	T20	0,383	0,334	0,0348
T2	0,363	0,421	0,0410	T21	0,322	0,306	0,0109
T4	0,992	0,844	0,105	T22	1,41	1,51	0,0757
T7	4,31	3,33	0,689	T23	2,09	1,98	0,0768
T8	39,6	44,0	3,12	T24	2,60	3,51	0,643
T9	98,4	68,4	21,2				

### 3.5.5 Kontrola přesnosti měření

Přesnost stanovení obsahu kovů v půdních vzorcích byla kontrolována jednak paralelními rozklady stejných vzorků a také analýzou certifikovaného referenčního materiálu NIST 2710 – Montana II soil. Standardní referenční materiál NIST 1643 (trace elements in water) byl použit ke kontrole správnosti měření mineralizátů a extraktů měřených ICP-MS. Pro kontrolu obsahu uhlíku byl použit referenční materiál NIST 1646a a pro vyšší hodnoty JSO-1. Přesnost měření Hg byla ve většině případů kontrolována pomocí referenčního materiálu NIST 1633b (Coal Fly Ash), pro velmi vysoké koncentrace byl za referenční materiál zvolen NIST 2711, který musel být kvůli vysokému obsahu Hg 10 x zředěn. To způsobilo vyšší hodnotu směrodatné odchylky.

Tab. 5. Přehled použitých referenčních materiálů – certifikované a měřené hodnoty, \*standard byl ředěn.

označení	popis	statut	prvek	certifikovaná hodnota	měřený Sd		Rsd	Počet
					průměr [mg/kg]	[mg/kg]	[%]	
NIST 1633b	Constituent	certifikováno	Hg	0,1431 ± 0,0018 mg/kg	0,148	0,00545	3,68	21
NIST 2711*	Elements in Coal	certifikováno	Hg	6,25 ± 0,19 mg/kg	6,26	0,0383	6,11	2
JSO-1	Montana Soil Rock	certifikováno	S	0,2 ± 0,01 %	0,125	0,0213	17,1	4
NIST 1646a	Estuarine Sediment	certifikováno	S	0,352 ± 0,004 %	0,368	0,0587	15,9	8
NIST 2702	Inorganics in	informační hodnota	S	1,5 ± 0,023 %	1,75	0,404	23,1	5
Eltra	Marine Sediment	informační hodnota	C	1,72 ± 0,03 %	1,68	0,190	11,3	19
JSO-1	- Rock	certifikováno	C	8,91 ± 0,09 %	8,26	0,617	7,47	4
NIST 2702	Inorganics in Marine Sediment	informační hodnota	C	3,36 ± 0,113 %	3,48	0,297	8,52	5

### 3.5.6 Zpracování dat

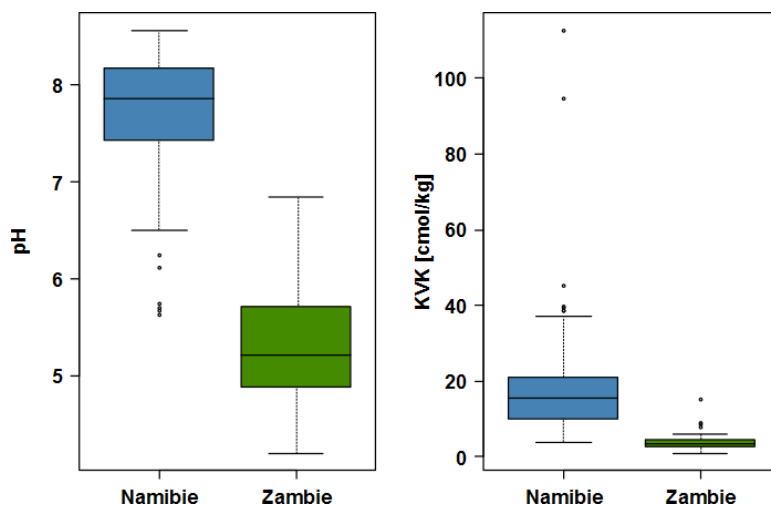
Základní statistika dat byla provedena v programu MS Excel, Microsoft (2013). Statistické vyhodnocení bylo provedeno s použitím softwarů R, Matlab a jeho statistického balíku.

## 4. VÝSLEDKY

Hlavním úkolem této práce bylo změřit koncentrace Hg ve všech jedenadvaceti půdních profilech (celkem 159 vzorků). Dále bylo provedeno porovnání obsahů kovů, metaloidů a půdních vlastností na obou lokalitách. Pro vyhodnocení mobility Hg byly vytvořeny dvě korelační matice, které shrnují Pearsonovy korelační koeficienty mezi jednotlivými parametry a koncentracemi prvků z půd Namibie, a půd Zambie se nachází v Příloze 1.

### 4.1 pH a KVK

Na namibijských lokalitách bylo zjištěno mírně zásadité pH v rozmezí 5,63 – 8,57 (medián = 7,86), což je v souladu s geologickým podložím tvořeným karbonátovými horninami (vápenci, dolomity). Vysoce významné záporné korelační koeficienty závislosti na pH byly zjištěny pro Cr (- 0,48), Al (- 0,50), V (- 0,52), Ni (- 0,54) a Fe (- 0,64). Kationtová výměnná kapacita (KVK) udává počet kationtů v miliequivalentech na 100g hmoty, které lze uvolnit ze sorpčních míst jílových minerálů, organické hmoty, oxidů a hydroxidů Fe, Mn, Al. V Namibii vykazovala KVK hodnoty v rozmezí 3,75 – 112 meq 100g<sup>-1</sup> (medián = 15,5 meq 100g<sup>-1</sup>). U většiny profilů narůstala do hloubky, výjimkou jsou profily P6, P11, P14 (Tsumeb) a P9 (Berg Aukas), kde KVK směrem do hloubky klesá. Vysoce významná korelace byla pozorována mezi KVK a S<sub>tot</sub> (0,67) a Sb (0,41). Naproti tomu lokality v Zambii vykazují pH kyselé v rozmezí 4,2 – 6,85 (medián = 5,21). Vysoce významné záporné korelační koeficienty závislosti pH byly zjištěny pro Al (-0,56) a hloubku (-0,42), což odpovídá souhrnnému poklesu pH směrem do hloubky. Vysoce významné korelační koeficienty pH byly zjištěny pro KVK (0,52), Mn (0,68), Cd (0,53) a Sb (0,48). Kationtová výměnná kapacita je proti Namibii nižší v rozsahu 0,92 – 15,06 meq 100g<sup>-1</sup> (medián = 3,36 meq 100 g<sup>-1</sup>). Na KVK se v Zambii ukázaly vysoko významně závislé hodnoty s pH (0,52), C<sub>org</sub> (0,52) a Mn (0,60). Korelace KVK s obsahem organického uhlíku (C<sub>org</sub>) potvrzuje sorpční schopnosti organické hmoty. Porovnání koncentrací je vyobrazeno na Obr. 12.

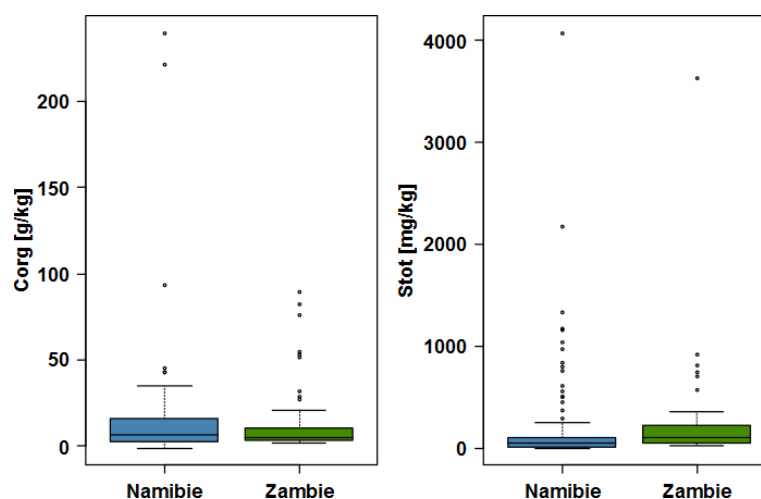


Obr. 12. Krabicové grafy porovnávající obsah organického uhlíku (C<sub>org</sub>) a obsahu síry (S<sub>tot</sub>) na obou lokalitách.



## 4.2 Koncentrace organického uhlíku a síry

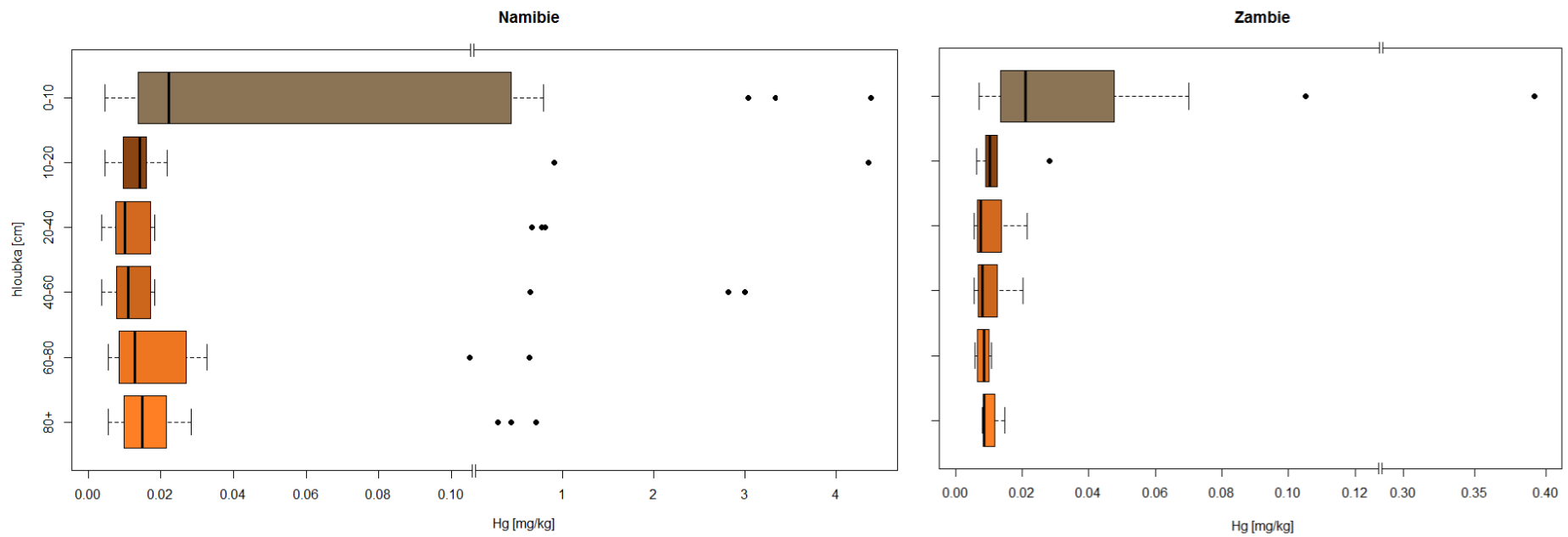
V Zambii je obsah organického uhlíku velmi nízký (medián = 4,88 mg kg<sup>-1</sup>). V obsahu síry se projevuje obsah sulfidů ve zpracovávaných rudách (medián = 104 mg kg<sup>-1</sup>), povrchová koncentrace síry lineárně klesá se vzdáleností od hutí. V Namibii byl obsah organického uhlíku o tři řády vyšší (medián = 6 644 mg kg<sup>-1</sup>), obsah síry (medián = 46,3 mg kg<sup>-1</sup>) je poměrně nízký. Na lokalitě Tsumeb v Namibii byly zjištěny nejvyšší koncentrace C<sub>org</sub> a S<sub>tot</sub> (240 000 mg kg<sup>-1</sup> a 4 070 mg kg<sup>-1</sup>). C<sub>org</sub> v Namibii koreloval spolu s As (0,49), Pb (0,52), Hg (0,56), Sb (0,66), KVK (0,72) a S<sub>tot</sub> (0,73). V namibijských půdách koreloval C<sub>org</sub> nejvýznamněji s Hg (0,48), Cu (0,52) a S<sub>tot</sub> (0,83). Celkový obsah síry S<sub>tot</sub> koreloval vysoce významně s Hg (0,66), CEC (0,67), C<sub>org</sub> (0,83) a Sb (0,88), významně s Pb (0,56). V zambijských půdách koreloval C<sub>org</sub> vysoce významně pouze s KVK (0,52), Hg (0,62) a S<sub>tot</sub> (0,64). Celkový obsah síry S<sub>tot</sub> vykazuje mnohem lepší korelace proti Namibii, a sice C<sub>org</sub> (0,64), Fe (0,48), Co (0,95), Zn (0,90), As (0,88), Cu (0,97) a Hg (0,97) a Pb (0,82). Porovnání koncentrací je vyobrazeno na Obr. 13.



Obr. 13. Krabicové grafy ukazují srovnání hodnot pH, kationtové výměné kapacity (KVK) na obou lokalitách.

## 4.3 Rtuť

Koncentrace Hg byly výrazně vyšší v oblasti Namibie (0,038 – 4,39 mg Hg kg<sup>-1</sup>) než v Zambii (0,0055 – 0,39 mg Hg kg<sup>-1</sup>). Nejvyšší koncentrace Hg byly zjištěny v půdách Tsumebu (P6 a P14). Profil P6 (0,01 – 4,39 mg Hg kg<sup>-1</sup>) leží v zóně kontaminované havárií odkaliště, profil P14 (0,29 – 1,08 mg Hg kg<sup>-1</sup>) se pak nachází přímo v Tsumebu. Oba půdní typy jsou klasifikovány jako Technosoly. Referenční profil P7 ve vzdálenosti 15 km od Tsumebu vykazuje naopak jedny z nejnižších koncentrací (0,004 – 0,009 mg Hg kg<sup>-1</sup>). V Zambii byla zjištěna nejvýznamnější kontaminace v profilu Z (0,01 – 0,39 mg Hg kg<sup>-1</sup>) ve Nkaně. Porovnávání koncentrací Hg v jednotlivých profilech by nebylo kvůli nejednotné metodice vzorkování příliš reprezentativní. Proto byl vytvořen diagram (Obr. 14.), který zobrazuje sumární hloubkovou distribuci Hg na obou lokalitách. Nejvyšší koncentrace jsou v obou případech v povrchové vrstvě (0 - 10 cm) půdy, kdy je medián v Namibii přibližně 5 x vyšší než v Zambii. Odlehle hodnoty vyšší než 1 mg Hg kg<sup>-1</sup> jsou způsobeny kontaminovanými profilem v P6 a P14 v Namibii.



Obr. 14. Krabicové grafy pro koncentrace rtuti v závislosti na hloubce, porovnání Namibie a Zambie [mg/kg].

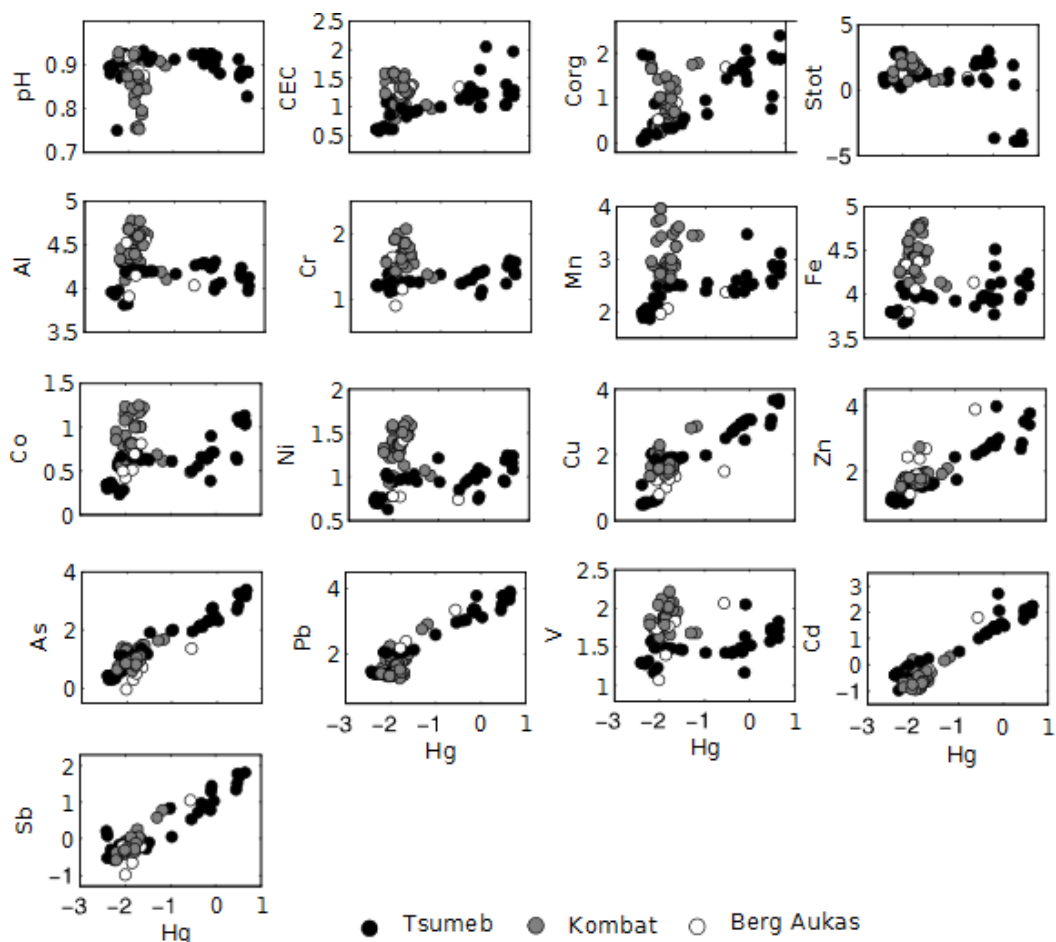
Přehled korelací Hg s chemickými vlastnostmi půd a ostatními kovy a polokovy se nachází v Tab. 6. Grafické zobrazení korelace Hg s ostatními prvky v Namibii jsou na Obr. 15, pro Zambii jsou zobrazeny na Obr. 16. Výskyt Hg v půdních profilech z Namibie je vysoce významně závislý na obsahu  $C_{org}$  (0,48),  $S_{tot}$  (0,66), Cu (0,93), Zn (0,55), As (0,95), Cd (0,56), Pb (0,90) a Cd (0,56). V Zambii je nejvýznamnější závislost mezi Hg a  $C_{org}$  (0,48),  $S_{tot}$  (0,66), Cu (0,93), Zn (0,55), As (0,95), Sb (0,95), Pb (0,90). Lepší korelace s kovy a metaloidy byla vždy pozorována na lokalitě, která byla daným prvkem znečištěna více.

Tab. 6. Korelace Hg s ostatními prvky, pH a KVK. Hladina významnosti  $p < 0,1$  je označena \*,  $p < 0,001$  označena \*\*.

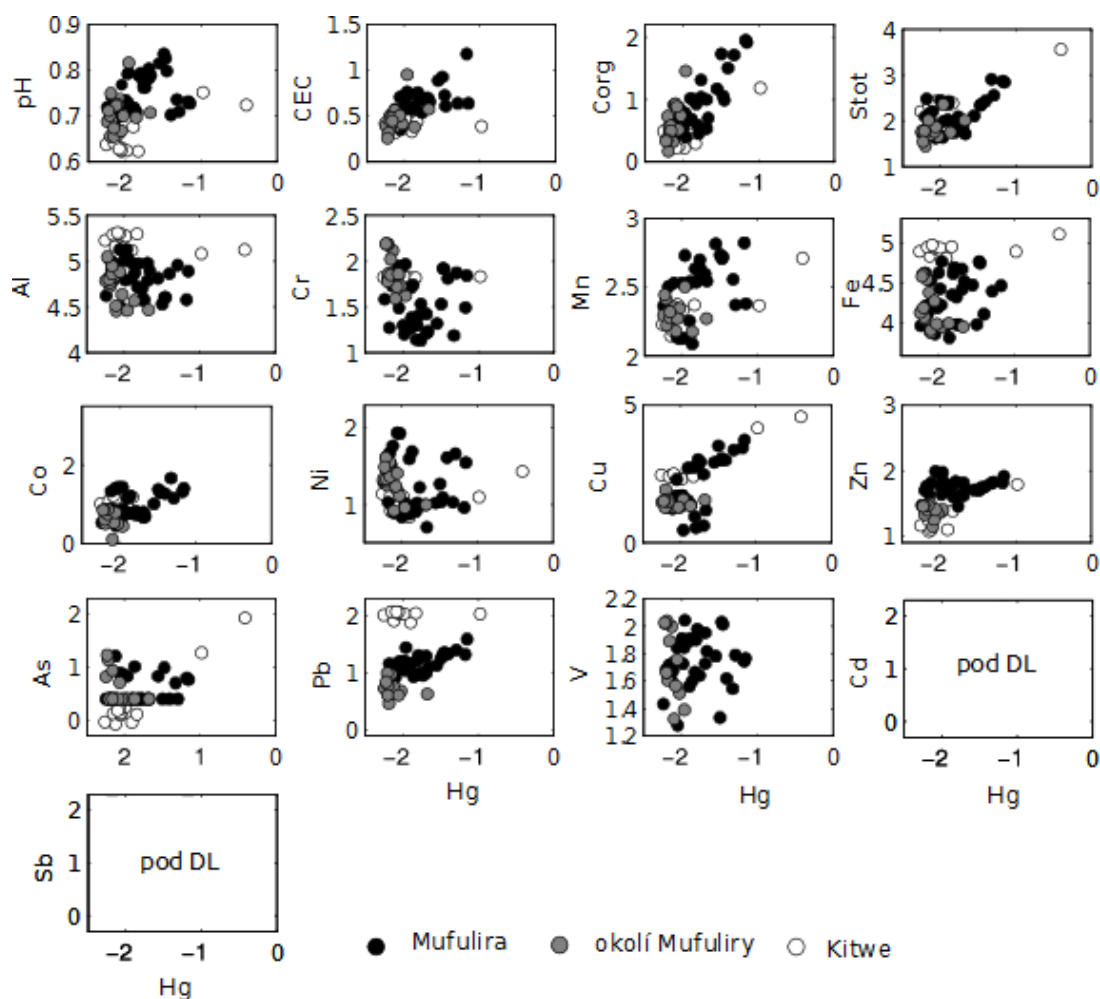
	hloubka	pH	CEC	Corg	Stot	Al	Cr	Mn	Fe
Namibie	-0,258**	-0,015**	0,280**	0,482**	0,655**	-0,309**	-0,140**	-0,082**	-0,191**
Zambie	-0,290**	0,107**	-0,020**	0,618**	0,974**	0,051**	0,067**	0,325**	0,416**

	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb	V
Namibie	0,179**	-0,163**	0,930**	0,549**	0,945**	0,560**	0,946**	0,902**	-0,089**
Zambie	0,970*	0,004**	0,973*	0,928**	0,918**	-0,032**	0,518**	0,774**	0,008**



Obr. 15. Grafické znázornění korelačních koeficientů na lokalitách Namibie, logaritmičká škála. Autor J. Ježek.



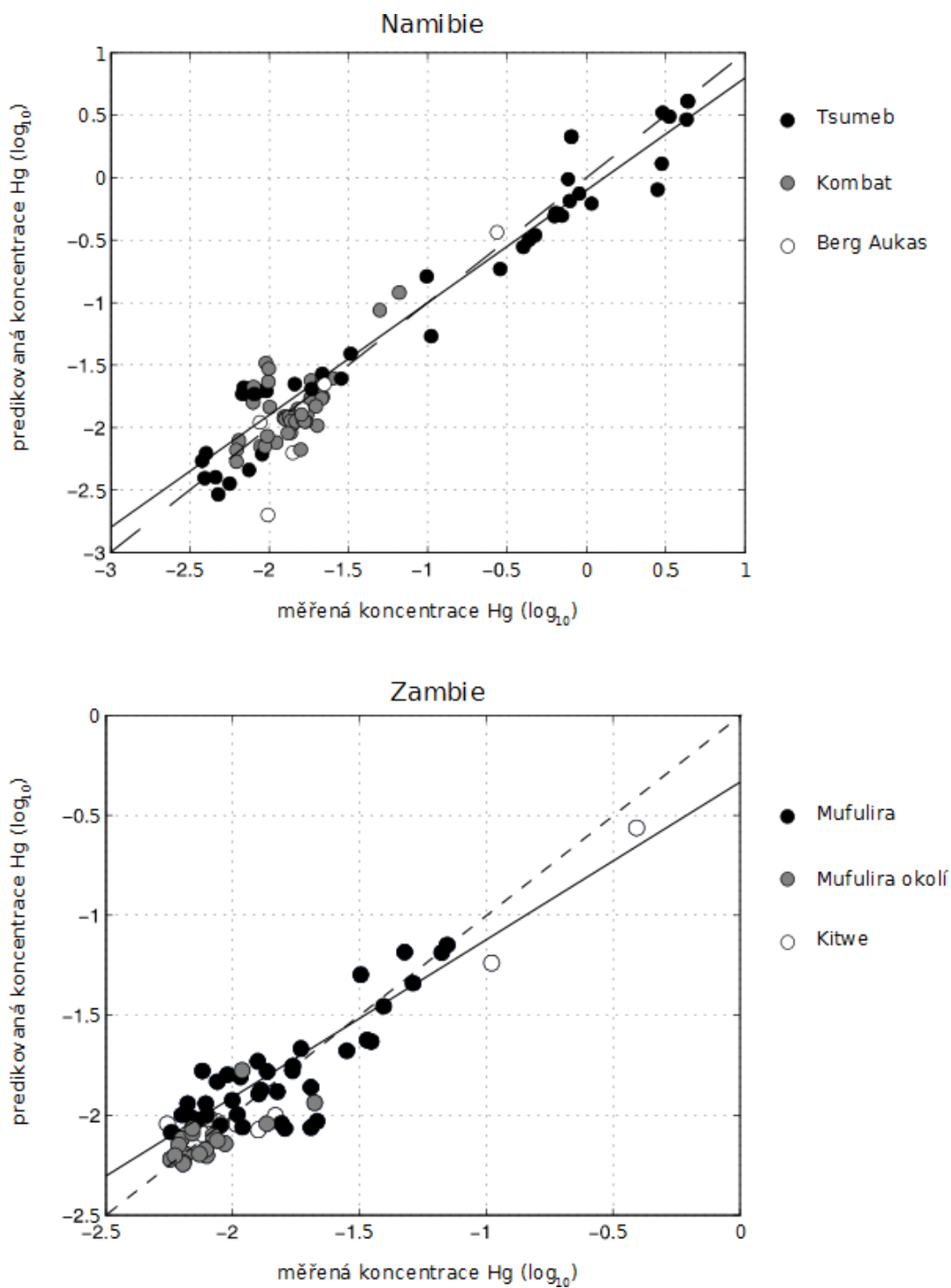
Obr. 16. Grafické znázornění korelačních koeficientů na lokalitách Zambie, logaritmická škála. Autor J. Ježek.

Protože se Hg v hutních oblastech obvykle nevyskytuje v mineralizaci přímo ale jen jako příměs, je považována za minoritní kontaminant, a často není vůbec analyzována. Z tohoto důvodu byla využita data získaná v této práci k vytvoření regresního modelu (Obr. 17.) pomocí metody nejmenších čtverců (PLS). Ten může být užitečný k výpočtu koncentrace Hg na těchto lokalitách. Vstupními daty pro výpočet jsou fyzikálně-chemické parametry půd a obsah ostatních kontaminantů. V Namibii byly pro výpočet obsahu Hg použity korelující prvky a sice: Cu, Zn, As, Cd, Sb a Pb (viz Obr. 15). Zápis výsledné rovnice regresního modelu je:

$$[\text{Hg}]_{\text{Namibie}} = -2,8437 + 0,1726 [\text{Cu}] + 0,1602 [\text{Zn}] + 0,1956 [\text{As}] + 0,2431 [\text{Cd}] + 0,1663 [\text{Sb}] + 0,1923 [\text{Pb}]$$

V Zambii byly pro výpočet využity korelace Hg s  $C_{\text{org}}$ ,  $S_{\text{tot}}$ , Co, Cu a Zn (Obr. 16.). Zápis výsledné rovnice regresního modelu je:

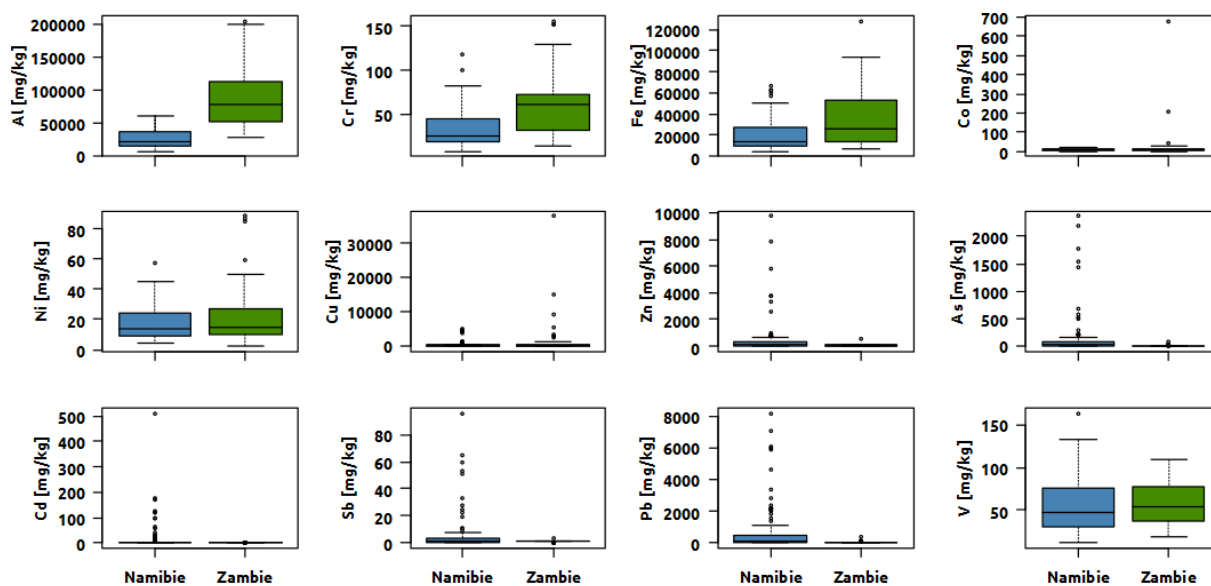
$$[\text{Hg}]_{\text{Zambie}} = -3,1442 + 0,3337 [C_{\text{org}}] + 0,1617 [S_{\text{tot}}] + 0,1640 [\text{Co}] + 0,0480 [\text{Cu}] + 0,2531 [\text{Zn}]$$



Obr. 17. Grafické zobrazení vícenásobné regresní analýzy pro výpočet koncentrace Hg [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] na obou lokalitách.

#### 4.4 Další kovy a polokovy

Znečištění půd odpovídá těžným mineralizací, tedy zejména Cu-Co v Zambii a Pb-Zn-Cu-V(-As) v Namibii. V zambijských půdách jsou to extrémně vysoké koncentrace Cu (medián = 49,9 mg kg<sup>-1</sup>), zvýšené množství Co (medián = 7,04 mg kg<sup>-1</sup>), kdy nejkontaminovanějším profilem byl zjištěn profil Z v sousedství huti Nkana. V oblasti Zambie byly dále zjištěny vyšší koncentrace Al (medián = 77 400 mg kg<sup>-1</sup>), Cr (medián = 61,1 mg kg<sup>-1</sup>), Fe (medián = 25 700 mg kg<sup>-1</sup>) a Ni (medián = 14,6 mg kg<sup>-1</sup>). Namibijské půdy vykazují vyšší koncentrace Pb (medián = 81,7 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (medián = 67,7 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (medián = 72,4 mg kg<sup>-1</sup>), As (medián = 13,6 mg kg<sup>-1</sup>), Sb (medián = 0,835 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (medián = 0,495 mg kg<sup>-1</sup>), Hg (medián = 0,0158 mg kg<sup>-1</sup>) a V (medián = 47,8 mg kg<sup>-1</sup>). Koncentrace jsou pro lepší přehlednost zobrazeny v krabicových grafech na Obr. 18. Podrobnější statistické výsledky porovnání dvou lokalit se nachází v Příloze 2. V Příloze 3. se nachází průměrné koncentrace prvků podle jednotlivých profilů.



Obr. 18. Krabicové grafy znázorňující srovnání koncentrací kovů a polokovů na obou lokalitách.

#### 4.5 Koncepce Hg v odpadech – možných zdrojích kontaminace

Za účelem zjištění možného původu kontaminace půd byly ovzorkovány hutní odpady v okolí vzorkovaných profilů. V hutích byly vzorkovány prachy z procesu drcení rud, záchytných zařízení pro čištění spalin nebo přímo v hutích. V těchto vzorcích byly zjištěny velmi vysoké koncentrace Hg. Dále byla vzorkována odkaliště, která jsou hlavním zdrojem prašnosti na obou lokalitách. Celkově byl obsah Hg vyšší ve vzorcích z Namibie. Všechny výsledky jsou zobrazeny v Tab. 7.

Tab. 7. Vzorky hutních odpadů a kalů, tučně zvýrazněny hodnoty větší než 1 (\* převzato z Kříbek a kol. (2010)).

Namibie	lokalita	Hg [mg/kg]	Zambie	Lokalita	Hg [mg/kg]
prach z pražírny Zn rud	Berg Aukas	0,116	prach z EPS	Mufulira	0,464
prach ze strusek	Tsumeb	0,421	prach z úpravny	Mufulira	0,001
prach ze strusek	Tsumeb	0,844	prach z drtírny rud	Chambishi	0,038
arseničný prach	Tsumeb	<b>3,330</b>	prach ze spalin	Chambishi	0,455
prach z kotle	Tsumeb	<b>44,000</b>	prach ze spalin	Chambishi	0,508
zbytek z chlazení spalin	Tsumeb	<b>68,400</b>	prach	Nkana	0,213
rukávový filtr	Tsumeb	<b>219,000</b>	prach ze spalin huti *	Kitwe	0,009
strusky oddělené flotací	Tsumeb	0,193	struska *	Kitwe	0,007
černé uhlí	Tsumeb	0,628	struska *	Mufulira	0,007
kal	Berg Aukas	<b>1,960</b>	kal *	Nchanga	0,005
kal	Berg Aukas	<b>1,670</b>	kal *	Kitwe	0,041
kal	Kombat	0,302	drtírna *	Kitwe	0,099
kal	Tsumeb	0,334	drtírna *	Kitwe	0,064
kal	Tsumeb	0,306	drtírna *	Mufulira	0,027
kal	Tsumeb	<b>1,510</b>	kal *	Mufulira	0,005
kal	Tsumeb	<b>1,980</b>	kal *	Chambishi	0,005
kal	Tsumeb	<b>3,510</b>	kal *	Chingola	0,005

## 5. DISKUSE

Rtuť je v současnosti studována zejména v souvislosti s domorodou těžbou zlata. V souvislosti s těžbou a zpracováním barevných kovů jsou vypracovány mnohé kvantifikace emisí, nicméně reálné studie Hg jako polutantu nejsou v literatuře časté. Rtuť je totiž na řadě polymetalických ložisek pouze minoritní kontaminant. Na území Zambie se těží a zpracovávají sedimentární ložiska Cu-Co světového významu, a proto je její území zatíženo značným množstvím metalurgických emisí. Také proto jsou na jejím území provedeny mnohé studie mapující plošnou distribuci kontaminace těžkými kovy, případně i jejich chemické formy a mineralogii (např. Ikenaka a kol., 2010; Křibek a kol., 2010; Vítková a kol., 2010). V Namibii dosud byly studie zaměřeny zejména na znečištění území v okolí skládek důlních odpadů (Mapani a kol., 2009, 2010, Křibek a kol., 2014), a to s ohledem na zdravotní rizika této kontaminace.

Půdy na studovaných lokalitách podléhají tropickému klimatu se střídajícími se obdobími sucha a dešťů. V tropických oblastech se půdy od půd mírného pásu obecně liší vyšším zastoupením nízkoaktivních jílových minerálů, nízkým obsahem organické hmoty, nižším pH a vyšším množstvím oxyhydroxidů železa. Z jílových minerálů převládá kaolinit, jehož sorpční schopnosti jsou v porovnání s ostatními minerály jílové skupiny velmi malé. Stejně tak oxyhydroxidy železa, zde tvořené převážně hematitem ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mají nižší specifický povrch ve srovnání s hydratovanými oxidy železa (např. goethitem ( $\text{FeO}(\text{OH})$ )) (Rieuwerts, 2007).

Z těchto vlastností vyplývá, že nízký obsah organického uhlíku a jílových minerálů na studovaných lokalitách snižuje odolnost prvků vůči zvětrávání minerálů, eolickému transportu a nebo loužení. Kontaminanty včetně Hg proto mohou být náchylné odnosu z povrchové vrstvy (Dudka a kol., 1995). V tropických půdách nejsou vhodné podmínky k retenci organické hmoty, na kterou se Hg v půdách obvykle váže a může tak být potenciálně náchylná k odnosu z prostředí.

Na lokalitách zkoumaných v této práci byla kontaminace rtuťí pozorována hlavně ve svrchním půdním horizontu ( $< 10$  cm). Výjimku tvořily pouze profily v zóně havarovaného odkaliště, které nemají zachovaný přirozeně vyvinutý sled. Nejvyšší koncentrace se nacházely v hloubce 0,5 m. Ke zjištění vazebných mechanismů a distribuce Hg v půdách v závislosti na jejich fyzikálně-chemických parametrech byly zjišťovány Pearsonovy korelační koeficienty mezi jednotlivými soubory vzorků.

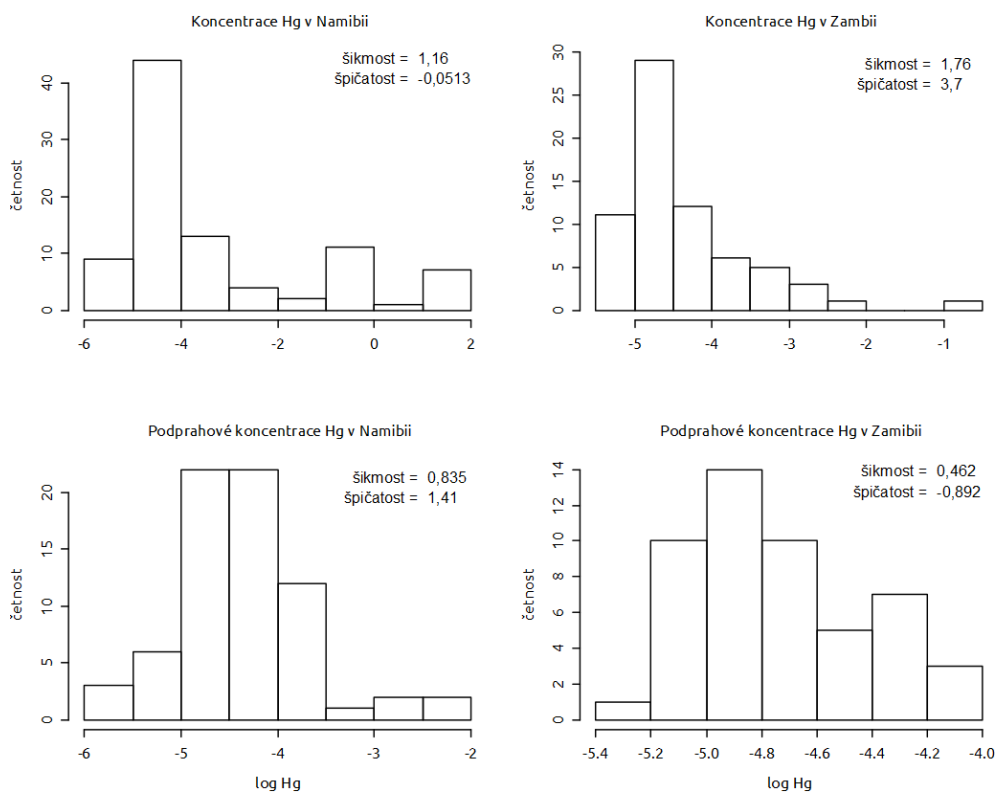
Nejvyšší hodnoty korelace Hg byly zjištěny u organického uhlíku ( $C_{\text{org}}$ ) a celkového obsahu síry ( $S_{\text{tot}}$ ), což ukazuje na vazbu Hg na organickou hmotu. Z kovů a metaloidů byla nejvýznamnější korelace Hg zjištěna pro Cu, As, Sb, Pb a Zn. Podle Goldschmidtovy klasifikace prvků jsou všechny tyto kovy a polokovy chalkofilní, a je tedy předpoklad, že se v daném geochemickém prostředí budou chovat stejně. Pro stanovené siderofilní prvky Mn, Fe, Co a Ni nebyla korelace prokázána. (White, 2013).



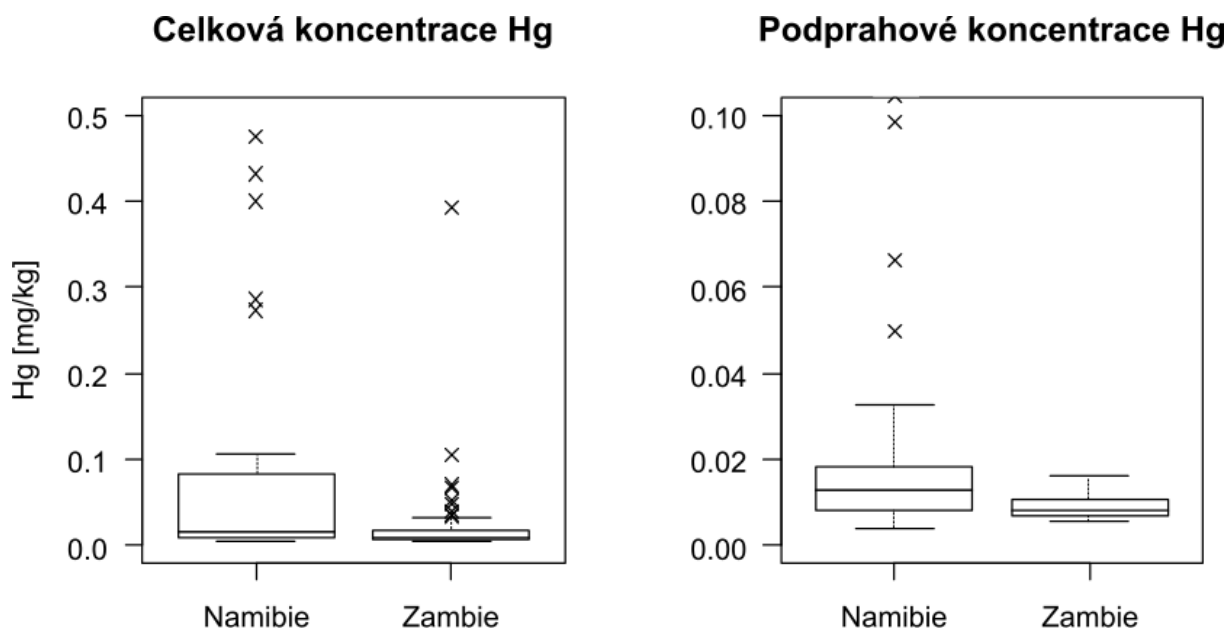
Od dob průmyslové revoluce ve druhé polovině 19. století jsou antropogenní činností významně narušeny přírodní toky látek v životním prostředí. Kvůli současné kontaminaci půd je nesnadné odhadnout jejich přirozené geochemické koncentrace v době před ovlivněním člověkem. Pro studium kontaminace se využívají geochemické základní hodnoty (anglicky baseline) (Dudka a kol., 1995, Chen a kol., 1999, Santos-Francés a kol., 2007). Ty reprezentují aktuální koncentraci prvků na dané lokalitě v přítomném čase. Výpočet se obvykle provádí z výběru 95 % percentilu souboru dat, které zajistí odebrání odlehlých hodnot. K popisu trendu a variace dat je využit aritmetický (AM), geometrický průměr (GM) a jejich směrodatné odchylky. Ze součtu aritmetického průměru a dvojnásobku jeho směrodatné odchylky je vypočítána tzv. prahová koncentrace (anglicky treshold point). Data pod touto hranicí by měla být nejbližší lognormálnímu rozdělení. Z tohoto datového souboru je vypočtena geochemická základní hodnota v rozmezí od  $GM \cdot GSD^{-2}$  do  $GM \cdot GSD^2$ . Dále lze vypočítat anomální prahovou koncentraci (1,5 násobek rozdílu prvního a třetího kvartilu, přičteného ke třetímu kvartilu), což je hodnota považovaná za hranici znečištění. Z výsledků v Tab. 8 vyplývá, že v Namibii jsou hodnoty Hg téměř dvakrát vyšší, než v Zambii (medián = 0,0130 a 0,00830 mg kg<sup>-1</sup>). V porovnání s celosvětovým průměrem 0,06 mg Hg kg<sup>-1</sup> jsou vypočítané koncentrace výrazně nižší. Jako hodnoty pro posouzení kontaminace byly vypočítány hodnoty 0,0329 mg Hg kg<sup>-1</sup> v Namibii a 0,0162 mg Hg kg<sup>-1</sup> v Zambii. Z odebraného souboru vzorků v obou státech tuto hodnotu přesahovalo asi 25 %. Výsledky výpočtu základních linií jsou v zobrazeny v Tab. 8. Na Obr. 19. jsou zobrazeny histogramy dat všech měřených vzorků a vzorků podprahovou koncentrací. Na histogramech celkových koncentrací s logaritmickou škálou lze vidět, že většina měřených hodnot je velmi nízká, a distribuci narušuje několik vysokých hodnot z kontaminovaných míst. To je zřejmé zejména z histogramu pro data z Namibie. Bylo zjištěno, že pro přesnější výpočet by bylo nutné použít data z 80 % percentilu původního datového souboru, což by zajistilo šikmost dat blízkou 0 (normálnímu rozdělení). V tom případě by bylo obtížné porovnávat výsledky s ostatními pracemi. Většina autorů postupuje podle práce Dudka a kol. (1995) s percentilem 95. Tack a kol. (2007) použil pro půdy v Belgii percentil 90 %, pro který mu vyšla nulová šikmost. Výpočty byly provedeny i pro obě lokality dohromady. Výsledná šikmost dat (-1,23) ale byla příliš velká na to, aby byly výsledky reprezentativní. To mimo jiné dokazuje, že jsou studované lokality navzájem natolik odlišné, že by při jejich sloučení do jednoho datového souboru vzniklé výsledky byly zatíženy se značnou chybou. Na Obr. 20. jsou v krabicových grafech zobrazeny pouze základní koncentrace Hg, které nepřevyšují základní hodnotu.

Tab. 8. Základní hodnoty Hg v půdách Namibie a Zambie v [mg Hg kg<sup>-1</sup>].

<b>BASELINE</b>	<b>Namibie</b>	<b>Zambie</b>
počet vzorků	91	68
rozsah koncentrací	0,0038-4,39	0,0055-0,39
percentil 95 %	3,01	0,0613
aritmetický průměr (AM)	0,184	0,0134
sd aritmetického průměru (ASD)	0,0193	0,0016
prahová koncentrace	0,223	0,0167
geometrický průměr (GM)	0,0128	0,00869
sd geometrického průměru (GSD)	1,94	1,34
GM/GSD2	0,00340	0,00480
GM*GSD2	0,0483	0,01571
základní hodnota	0,00340 - 0,0483	0,00480 - 0,0157
medián	0,0130	0,0083
Q1	0,0082	0,0069
Q3	0,0181	0,0106
anomální práh (Q3+1,5(Q3-Q1))	0,0329	0,0162
vzorků přesahujících anomální práh	19 (27%)	18 (26%)
první odlehlá hodnota >(Q3+1,5(Q3-Q1))	0,0329	0,0162
druhá odlehlá hodnota >(Q3+3(Q3-Q1))	0,0477	0,0218



Obr. 19. Histogramy logaritmickeho rozdeleni prirodzenych hodnot a podprahovych hodnot.



Obr. 20. Porovnání krabicových grafů celkových koncentrací Hg (hodnoty vyšší než  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  nebyly vykresleny) a podprahových hodnot na obou lokalitách.

Na základě vypočítaných prahových hodnot pro klasifikaci znečištěných půd byly porovnány koncentrace Hg v jednotlivých půdních profilech. V Namibii byly klasifikovány jako kontaminované svrchní půdní horizonty profilů P1 (10 cm), P5 (5 cm), P8 (5cm), P6 (70 cm) a profil P14 v celém rozsahu (0-140 cm). Poslední dva jmenované profily se nacházejí v zóně havarovaného odkaliště, kde byla vysoká kontaminace očekávána. Profil P1, s kontaminovanou povrchovou vrstvou, v hloubce 10-120 cm nepřesahuje základní hodnoty. Z toho lze usuzovat, že pokud se profil nachází v zóně postižené havárií odkaliště, kaly přes toto území pouze protekly a výrazně jej nekontaminovaly.

V Zambii vykazoval povrchovou kontaminaci profil A (0-10 cm), O (0-15 cm) a Z (0-5 cm). V profilech E a F pod zatravněným kontaminovaným územím se antropogenní kontaminace Hg projevuje do největších hloubek (30 cm, a 50 cm). Vyšší koncentrace kontaminantů právě na tomto území jsou v souladu s prací Ettlér a kol. (2014), která zdůvodňuje vyšší hodnoty znečištění kovy na zatravněném území depozicí kontaminantů během lesních požárů buší, ze kterých jsou kontaminanty revolatilizovány a deponovány právě v zatravněných oblastech. Důvodem k zadržení relativně většího množství Hg ve větší hloubce v porovnání s ostatními profily může být i půdní typ Ferralsol, který byl na studovaných lokalitách zastoupen už jen v referenčních profilech (G, H). Ferralsol je ze spektra studovaných půd nejodolnější vůči zvětrávání. Vyšší koncentrace Hg ve Ferralsolech je popsána z oblastí Amazonie v pracích Grimaldi a kol. (2008) a Guedron a kol. (2009). Ettlér a kol. (2007) pozoroval vysokou závislost Hg na oxyhydroxidech železa ve vzorcích z lesních půd České republiky. Profily G i H byly ověřeny jako referenční s hodnotami nepřesahujícími základní koncentrace. Kontaminace Hg se v žádném půdním profilu neprojevuje v hloubce větší než 0,5 m.

Vysoké koncentrace Hg v prachu z kotlů a rukávových filtrů poměrně jasně dokumentují, že Hg je do okolí hutí uvolňována právě metalurgickými procesy. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny v procesu čištění spalin, a sice v rukávovém filtru ( $219 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ ) a lapači jisker ( $68,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Ve zbytkovém prachu z vanové pece byly zjištěny koncentrace  $44 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ . Velké množství Hg je vysokými teplotami v peci vypařeno, nepředpokládá se výskyt žádné minerální fáze, která by byla odolná tavicím teplotám okolo  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rtuť v plynné fázi by mohla pocházet minimálně ze dvou zdrojů. První hypotézou je obsah Hg v těžené mineralizaci. V ložiscích typu Pb-Zn se Hg vyskytuje a způsobuje vysoký emisní faktor při jejich zpracování. Rtuť se nachází jako příměs ve sfaleritu, konkrétně ve formě pevného roztoku. Avšak ložiska typu MVT mají v porovnání s ložisky typu SEDEX, ve kterých se nachází většina světových zásob Pb-Zn, mnohem nižší obsahy Hg ( $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Rytuba, 2003). Dalším pravděpodobným zdrojem by mohlo být používané černé uhlí, které pochází z Jihoafrické Republiky. Černé uhlí těžené v Jihoafrické republice je obecně velmi málo kvalitní, a to i díky obsahu velkého množství Hg ( $0,01 - 1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ), což je v porovnání s průměrnou světovou koncentrací  $0,3 \text{ mg Hg kg}^{-1}$  černého uhlí obsah výrazně vyšší. Nízká kvalita uhlí je způsobena jeho malou výhřevností, vysokým obsahem popela ( $> 33 \%$ ) a množstvím stopových prvků (Al, Zn, Pb, Cu, Sb, Hg, Ni, Y, V, Th, Ge, U) (Mukherjee a kol., 2008). Výskyt stopových koncentrací Hg, Sb a As v uhlí byl publikován již dříve, např. Dai a kol. (2006) kteří zjistili zvýšené koncentrace Hg, As, Sb a Tl v uhlí z lokality Xingern v provincii Guizhou, Čína. V uhlí ze Spojených států jsou tyto koncentrace vyšší  $24 \text{ } \mu\text{g As g}^{-1}$ ,  $0,17 \text{ } \mu\text{g Hg g}^{-1}$ ,  $1,2 \text{ } \mu\text{g Sb g}^{-1}$  a  $1,2 \text{ } \mu\text{g Tl g}^{-1}$  (Finkelman, 1993). Odebraný vzorek jihoafrického černého uhlí používaného v huti Tsumeb obsahoval  $0,628 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ . Tato informace podporuje hypotézu, že rtuť je v oblasti mobilizována spolu s arsenem a antimonem z uhlí, které je zdrojem energie v hutních procesech. Možnost zdroje Hg v uhlí vyslovuje již Mapani a kol. (2010) ve své práci zabývající se zněčištěním v okolí Berg Aukasu. Sekundární kontaminaci potom způsobuje redepozice prachu z odkališť. Nejvyšší koncentrace Hg v prachu z materiálů odkališť jsou na lokalitách Tsumeb a Berg Aukas ( $3,51$  a  $1,96 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ ). Obsah Hg ve struskách a popílcích lze vysvětlit tím, že se horké spaliny používají na výrobu páry, a poté jsou před vstupem do rukávových filtrů ochlazeny na teplotu obvykle pod  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při této teplotě musí Hg zkondenzovat a následně je zachycena ve filtračním koláči. Popílký oddělené ze spalin byly pravděpodobně smíchány s vodou a přečerpány na odkaliště. Díky aridnímu klimatu jsou odkaliště po většinu roku vysušena a Hg kontaminace je eolicky transportována do okolí. V profilech okolí odkališť se nevyšší koncentrace Hg nacházejí ve svrchním půdním horizontu.

V sedimentárních ložiscích Zambie by se Hg mohla vyskytovat buď velmi vzácně jako cinabarit, anebo jako příměs ve sfaleritu (Rytuba, 2003), který z žádné lokality není popsán jako průmyslově těžný minerál. Z tohoto důvodu jsou pravděpodobně koncentrace Hg v půdách Zambie nižší. Pro spolehlivé určení původu Hg v těchto oblastech by bylo nutné spočítat hmotnostní toky Hg.

## 6. ZÁVĚR

Zjištěné koncentrace Hg byly výrazně vyšší v hutních oblastech severní Namibie než v zambijském Copperbeltu (4,39 vs. 0,39 mg kg<sup>-1</sup>). Při porovnání mobility Hg v půdním profilu na těchto dvou lokalitách bylo zjištěno, že Hg vykazuje podobnou mobilitu jako hlavní kontaminanty, to znamená Cu a Co v Zambii a Pb, Zn, Cu v Namibii. Vyšší koncentrace Hg ve vzorcích z okolí namibijského ložiska Tsumeb lze vysvětlit buď ložiskovým typem zpracovávaných rud a nebo potenciálně vyšším obsahem Hg v černém uhlí, které je v současnosti dováženo z JAR. Výsledky analýz odpadních materiálů z metalurgických procesů ukázaly extrémě vysoké koncentrace Hg (219 mg kg<sup>-1</sup> Hg) v prachu z rukávových filtrů instalovaných v huti za účelem čištění spalin. V materiálech odkališť na lokalitě Tsumeb byly hodnoty Hg taktéž vysoké (3,5 mg Hg kg<sup>-1</sup>). Rtuť byla ve zkoumaných půdách nakoncentrována ve svrchním půdním horizontu. Nejvyšší obsah Hg ve svrchním organickém horizontu půd je způsoben, mimo jiné, vyšším průměrným obsahem organické hmoty v tomto horizontu a aktivním zdrojem znečištění. Ve svrchní vrstvě půd ale může být zachycena také Hg, která je vlivem klimatu a eroze volatilizována z hlubších vrstev k povrchu. V zásaditém prostředí Namibie navíc nemohou vznikat rozpustné soli Hg, které by mohly být snadno odneseny povrchovým odtokem během období dešťů. V Zambii jsou obsahy Hg v půdách v porovnání s Namibií přibližně desetkrát nižší. Nižší jsou také hodnoty pH. Kyselé prostředí je způsobeno geologií podloží a zpracováním pyritické mineralizace, které produkuje větší množství oxidů síry. Emitované oxidy síry mohou způsobovat okyselení dešťů a tím zvýšit odtok Hg z prostředí. Ze získaných dat byly vytvořeny regresní modely, pomocí kterých lze z koncentrací hlavních polutantů a výsledků elementární analýzy vypočítat obsah Hg na těchto dvou lokalitách. Vzhledem k tomu, že regresní rovnice jsou na obou lokalitách závislé na odlišných parametrech, nelze předpokládat, že by bylo možné vytvořit obecnou rovnici pro výpočet obsahu Hg.

## 7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Allen H.E., Huang C.H.P., Bailey G.W., Bowersl A.R., 1995. *Metal speciation and contamination of soil*. CRC Press, 384 str.
- Almås Å.R., Manoko M.L.K., 2012. Trace element concentrations in soil, sediments and waters in the vicinity of Gheita gold mines and North Mara gold mines in northwest Tanzania: *Soil Cont.*, 21: 135–159.
- Amos H.M., Jacob D.J., Streets D.G., & Sunderland E.M., 2013. Legacy impacts of alltime anthropogenic emissions on the global mercury cycle. *Global Biogeochem. Cy.*, 27(2): 410-421.
- AMA 254 user manual (2011), LECO corporation.  
[http://www.onlinecas.com/index.php5?page=telechargement&fichier=doc\\_AMA](http://www.onlinecas.com/index.php5?page=telechargement&fichier=doc_AMA)
- AMAP/UNEP, 2013. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. vi + 263 str.
- AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment; Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemicals Branch. 159 str.  
[http://www.chem.unep.ch/mercury/Atmospheric\\_Emissions/Technical\\_background\\_report.pdf](http://www.chem.unep.ch/mercury/Atmospheric_Emissions/Technical_background_report.pdf)
- Amirbahman A., Ruck P.L., Fernandez I.J., Haines T.A., Kahl J.S., 2004. The effect of fire on mercury cycling in the soils of forested watersheds: Acadia National Park, Maine, USA. *Water Air Soil Pollut.*, 152(1-4): 315-331.
- Bortman M., Brimblecombe P., Cunningham M.A., Cunningham W.P., Freedman W., 2003. *Environmental Encyclopedia*, Third Edition. Gale, United States, 1675 str.
- Boszke L., Kowalski A., Astel A., Barański A., Gworek B., Siepak J., 2008. Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environ. Geol.*, 55: 1075–1087.
- Brabo E.S., Angélica R.S., Silva A.P., Faial K.R.F., Mascarenhas A.F.S., Santos E.C.O., Jesus I.M., Loureiro E.C.B., 2003. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre state in Brazilian Amazon. *Water Air Soil Pollut.*, 147: 61–77.
- Britannica Encyclopedia, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/402283/Namibia>, 24.04.2014.
- Cesar R., Egler S., Polivanov H., Castilhos Z., Rodrigues A.P., 2011. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environ. Earth Sci.*, 64(1): 211-222.
- 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(1): 134-158.

- Cortizas A.M., Gayoso E.G.R., Munoz J.C.N., Pombal X.P., Buurman P., Terribile F., 2003. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. *Geoderma*, 117: 215–224.
- CSO, Central Statistical Office (CSO), Ministry of Health (MOH), Tropical Diseases Research Centre (TDRC), University of Zambia, Macro International Inc., 2009. Zambia Demographic and Health Survey 2007. CSO and Macro International Inc., Calverton, Maryland, USA, 482 str.
- Dai S., Zeng R., Sun Y., 2006. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. *Int. J. Coal. Geol.*, 66: 217–226.
- datametallogenica.com :[http://www.datametallogenica.com/pages/minidisc/html/nkana\\_files/nkana-coreshack/page.html](http://www.datametallogenica.com/pages/minidisc/html/nkana_files/nkana-coreshack/page.html), 24.04.2014.
- Driscoll C.H.T., Mason R.P., Chan H.M., Jacob D.J., Pirrone N., 2013. Mercury as a Global pollutant: Sources, Pathways, and effects. *Environ. Sci. Technol.*, 47: 4967–4983.
- Dudka S., Ponce-Hernandez R., Hutchinson T.C., 1995. Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils. *Sci. Total. Environ.*, 162(2-3): 161–171.
- Dundee precious: <http://www.dundeeprecious.com>, 24.04.2014.
- Engstrom D.R., Balogh J.S., Swain E.B., 2007. History of mercury inputs to Minnesota lakes: Influences of watershed disturbance and localized atmospheric deposition. *Limnol. Oceanogr.*, 52(6): 2467–2483.
- Ericksen J.A., Gustin M.S., Schorran D.E., Johnson D.W., Lindberg S.E., Coleman J.S., 2003. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmos. Environ.*, 37: 1613–1622.
- Ettler V., Konečný L., Kovářová L., Mihaljevič M., Šebek O., Kříbek B., Majer V., Veselovský F., Penížek V., Vaněk A., Nyambe I., 2014. Surprisingly contrasting metal distribution and fractionation patterns in copper smelter-affected tropical soils in forested and grassland areas (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Sci. Tot. Environ.*, 473–474: 117–124.
- Ettler V., Mihaljevič M., Kříbek 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., Johan Z., Kříbek B., Šebek O., Mihaljevič M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.*, 24: 1–15.
- Ettler V., Rohovec J., Navrátil T., Mihaljevič M., 2007. Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting. *B. Environ. Cont. Tox.*, 78(1): 13–17.
- Finkelman R.B., 1993. *Trace and minor elements in coal*. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry*, Plenum, New York, 593–607.

- Fiorentino J.C., Enzweiler J., Angélica R.S., 2011. Geochemistry of Mercury Along a Soil Profile Compared to Other Elements and to the Parental Rock: Evidence of External Input. *Water Air Soil Pollut.*, 221: 63–75.
- Fitzgerald W.F., Engstrom D.R., Mason R.P., Nater E.A., 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1–7.
- Friedli H.R., Radke L.F., Payne N.J., McRae D.J., Lynham T.J., Blake T.W., 2007. Mercury in vegetation and organic soil at an upland boreal forest site in Prince Albert National Park, Saskatchewan, Canada. *J. Geophys. Res.*, 112(G1): 2156-2202.
- Friedli H.R., Radke L.F., Lu J.Y., Banic C.M., Leitch W.R., MacPherson J.I., 2003. Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. *Atmos. Environ.*, 37(2): 253-267.
- GAA, Golder Associates Africa (Pty) Ltd. 2011: *Independent technical reports: Mopani report*. Glencore International plc, Switzerland, 206 str.
- Gabriel M.C., Williamson D.G., 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. Hlth.*, 26: 421–434.
- Grimaldi C., Grimaldi M., Guedron S., 2008. Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes. *Sci. Total. Environ.*, 401: 121–129.
- Guedron S., Grangeon S., Lanson B., Grimaldi M., 2009. Mercury speciation in a tropical soil association: consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. *Geoderma*, 153: 331–346.
- Hazen R.M., Golden J., Downs R.T., Hystad G., Grew E.S., Azzolini D., Sverjensky D.A., 2012. Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. *Am. Mineral.*, 97: 1013–1042.
- Hughes M.J., 1987. *Tsumeb Ore Body, Namibia, and related Dolostone-Hosted base metal ore deposits of Central Africa*. MS diplomová práce, University of Namibia, 473 str.
- Hutchinson A.R., Atwood D.A., 2003. Mercury pollution and remediation: the chemist's response to a global crisis. *J. Chem. Crystallogr.*, 33(8): 631-645.
- Changara, 2009. Changara, L. (2009). The lithological and structural controls on mineralisation at Kombat Mines, Otavi Mountainland, northern Namibia: by Leonard Changara (Doktorská disertační práce, University of Namibia).
- Chen M., Ma L. Q., Harris W. G., 1999. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *J. Environ. Qual.*, 28(4): 1173-1181.



- Chrastný V., Vaněk A., Teper L., Cabala J., Procházka J., Pechar L., Drahota P., Penížek V., Komárek M., Novák M., 2012. Geochemical position of Pb, Zn and Cd in soils near the Olkusz mine/smelter, South Poland: effect of land use, type of contamination and distance from pollution source. *Environ. Moni. Assess.*, 184: 2517–36.
- Ikenaka Y., Nakayama S.M., Muzandu K., Choongo K., Teraoka H., Mizuno N., Ishizuka M., 2010. Heavy metal contamination of soil and sediment in Zambia. *Afric. J. Environ. Sci. Tech.*, 4(11): 729-739.
- IUSS Working Group WRB, 2007. *World Reference Base for Soil Resources 2006*, first update 2007. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, 128 str.
- Johnson D.W., Benesch J.A., Gustin M.S., Schorran D.S., Lindberg S.E., Coleman J.S., 2003. Experimental evidence against diffusion control of Hg evasion from soils. *Sci. Total. Environ.*, 304: 175–184.
- Kamona A.F. a Günzel A., 2007. Stratigraphy and base metal mineralization in the Otavi Mountain Land Northern Namibia—a review and regional interpretation. *Gondwana Res.*, 11: 396-413.
- Karczewska A. 1996. Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Appl. Geochem.*, 11: 35-42.
- Kombatcopper: <http://www.kombatcopper.com>, 24.04.2014.
- Křibek B., Majer V., Knésl I., Nyambe I., Mihaljevič M., Ettl V., Šráček O., 2014. Concentrations of arsenic, copper, cobalt, lead and zinc in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) growing on uncontaminated and contaminated soils of the Zambian Copperbelt. *J. Afr. Earth. Sci.*, article in press.
- Křibek B., Majer V., Veselovský F., Nyambe I., 2010: Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *J. Geochem. Explor.*, 104: 69-89.
- Langford L.J., Ferner R.E., 1999. Toxicity of mercury – review. *J. Hum. Hypertens.*, 13: 651–656.
- Li Z., Feng X., Li G., Bi X., Sun G., Zku J., Qin H., Wang J., 2011. Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province, China. *Appl. Geochem.*, 26: 160–166.
- Liu G., Cai Y., O’Driscoll N., 2011. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. First Edition. John Wiley & Sons, New Jersey, 448 str.
- Lusilao-Makiese J.G., Cukrowska E.M., Tessier E., Amouroux D., Weiersbye I., 2013. The impact of post gold mining on mercury pollution in the West Rand region, Gauteng, South Africa. *J. Geochem. Explor.*, 134: 111–119.

- Mapani B., Ellmies R., Kamona F., Křibek B., Majer V., Knésl I., Pašava J., Mufenda M., Mbingeneeko F., 2010. Potential human health risks associated with historic ore processing at Berg Aukas, Grootfontein area, Namibia. *J. Afr. Earth. Sci.*, 58(4): 634-647.
- Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Šráček O., Křibek B., Kyncl T., Majer V., Veselovský F., 2011. Lead Isotopic and Metallic Pollution Record in Tree Rings from the Copperbelt Mining–Smelting Area, Zambia. *Water Air Soil Pollut.*, 216: 657–668.
- Microsoft, 2013. Microsoft Excel. Computer Software Redmond, Washington.
- Miningsafe, 1999. 10(2): 1-12. [http://www.dmp.wa.gov.au/documents/Magazine/007\\_MineSafe.pdf](http://www.dmp.wa.gov.au/documents/Magazine/007_MineSafe.pdf), 24.04.2014.
- Minz F., 2008. The Kombat ore deposit, Otavi Mountainland (Northern Namibia). [http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Friederike\\_minz.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Friederike_minz.pdf), 24.04.2014.
- Mukherjee A.B., Zevenhoven R., Bhattacharya P., Sajwan K.S., Kikuchi R., 2008. Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective. *Resour. Conserv. Recy.*, 52: 571–591.
- Munthe J., Hellsten S., Zetterberg T., 2007. Mobilization of Mercury and Methylmercury from Forest Soils after a Severe Storm-Fell Event. *Ambio.*, 36(1): 111-113.
- Navrátil T., Shaney J., Rohovec J., Hojdová M., Penížek V., Buchtová J., 2014. Distribution and Pools of Mercury in Czech Forests Soils. *Water Air Soil Pollut.*, 225(3): 1-17.
- Obrist D., Pokharel A.K., Moore Ch., 2014. Vertical Profile Measurements of Soil Air Suggest Immobilization of Gaseous Elemental Mercury in Mineral Soil. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 2242–2252.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhusien F., Wilson S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.*, 40: 4048–4063.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen S., Maxson P., 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.*, 44: 2487–2499.
- Pearson R.G., 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *Phys. Inorg. Chem.*, 85(22): 3533-3530.
- Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A.B., Stratcher G.B., Streets D.G., Telmer K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(13): 5951-5964.
- Pugh R.E., Dick D.E., Fredeen L., 2002. Heavy Metal (Pb, Zn, Cd, Fe, and Cu) Contents of Plant Foliage near the Anvil Range Lead/Zinc Mine, Faro, Yukon Territory. *Ecotox. Environ. Safe.*, 52: 273- 279.

- R Development Core Team, 2008. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Rieuwerts J.S., 2007. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 19(2): 75-85.
- Rytuba J.J., 2003. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environ. Geol.*, 43(3), 326-338.
- Santos-Francés F., García-Sánchez A., Alonso-Rojo P., Contreras F., Adams M., 2011. Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela. *J. Environ. Manage.*, 92(4): 1268-1276.
- Schlüter T. 2008. *Geological Atlas of Africa*. Second Edition. Springer, 311 str.
- Selley R.C., Cocks L.R., Plimer I.R., 2005. *Encyclopedia of Geology*. First Edition. Elsevier Ltd.,UK, 2750 stran.
- Sellin N.E., 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: A Review. *Environ. Res.*, 34 (1): 43-63.
- Sellin N.E., Jacob D.J., Yantosca R.M., Strode S., Jaegle L., Sunderland E.M., 2008. Global 3-D land-ocean atmosphere model for mercury: present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Glob. Biogeochem. Cycles.*, 22: 1-13.
- Steenhuisen F., 2013.  
[http://www.amap.no/~amapno/uploads/images/MercuryEmission\\_2010\\_HgT\\_15feb2013.jpg](http://www.amap.no/~amapno/uploads/images/MercuryEmission_2010_HgT_15feb2013.jpg).
- Streets D.G., Devane M.K., Lu Z., Bond T.C., Sunderland E.M., Jacob D.J., 2011. All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 10485–10491.
- Smith-Downey N.V., Sunderland E.M., Jacob D.J., 2010, Anthropogenic impacts on global storage and emissions of mercury from terrestrial soils: Insights from a new global model, *J. Geophys. Res.*, 115, G03008.
- Swain E.B., Engstrom D.R., Bringham M.E., Henning T.A., Brezonik P.L., 1992. Increasing Rates of Atmospheric Mercury Deposition in Midcontinental North America. *Science*, 257: 784-787.
- Šípková A., Száková J., Tlustoš P., 2013. Affinity of Selected Elements to Individual Fractions of Soil Organic Matter. *Water Air Soil Pollut.*, 225(1): 1-11.
- Šráček O., Mihaljevič M., Kříbek B., Majer V., Veselovský F., 2010. Geochemistry and mineralogy of Cu and Co in mine tailings at the Copperbelt, Zambia. *J. Afr. Earth. Sci.*, 57: 14–30.
- Tack F.M.G., Vanhaesebroeck T., Verloo M.G., Van Rompaey K., Van Rast E., 2005. Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environ. Pollut.*, 134:173–179.

UNEP 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 44 str.

USGS, 30.04.2014.

[1] [http://mrdata.usgs.gov/sedznpb/show-sedznpb.php?rec\\_id=339](http://mrdata.usgs.gov/sedznpb/show-sedznpb.php?rec_id=339)

[2] [http://mrdata.usgs.gov/sedznpb/show-sedznpb.php?rec\\_id=343](http://mrdata.usgs.gov/sedznpb/show-sedznpb.php?rec_id=343)

[3] [http://mrdata.usgs.gov/sedexmvt/show-sedexmvt.php?rec\\_id=22](http://mrdata.usgs.gov/sedexmvt/show-sedexmvt.php?rec_id=22)

[4] [http://mrdata.usgs.gov/sedcu/show-sedcu.php?rec\\_id=69](http://mrdata.usgs.gov/sedcu/show-sedcu.php?rec_id=69)

[5] [http://mrdata.usgs.gov/sedcu/show-sedcu.php?rec\\_id=55](http://mrdata.usgs.gov/sedcu/show-sedcu.php?rec_id=55)

[6] [http://mrdata.usgs.gov/sedcu/show-sedcu.php?rec\\_id=61](http://mrdata.usgs.gov/sedcu/show-sedcu.php?rec_id=61)

Vaněček M., 1995. *Nerostné suroviny světa, Rudy a nerudy*. Academia, Praha 1995, 1. vydání, 543 str.

Vaněk A., Ettler V., Skipalová K., Novotný J., Penížek V., Mihaljevič M., Šráček O., Drábek O., Tejnecký V., Mapani B., 2013. Environmental stability of the processing waste from sulfide mining districts of Namibia — A model rhizosphere solution approach. *J. Geochem. Explor.*, (v tisku).

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(4): 581-600.

White W.M., 2013. *Geochemistry*. Wiley-Blackwell, 668 stran.

Wiedinmyer C., Friedli H., 2007. Mercury emission estimates from fires: an initial inventory for the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 41(23), 8092-8098.

Xia K., Skyllberg U.L., Bleam W.F., Bloom R.P., Nater E.A., Helmke, P.A., 1999. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 257–261.

Xin M., Gustin M.S., 2007. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. *Appl. Geochem.*, 22: 1451–1466.

Yin X., Yao CH., Song J., Li Z., Zhang Ch., Qian W., Bi D., Li CH., Teng Y., Wu L., Wan H., Luo Y., 2009. Mercury contamination in vicinity of secondary copper smelters in Fuyang, Zhejiang Province, China: Levels and contamination in topsoils. *Environ. Pollut.*, 157: 1787–1793.

## 8. PŘÍLOHY