

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Charles University, Faculty of Science
Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources

Studijní program: Aplikovaná geologie
Study programme: Applied Geology



Alice Jarošíková

Experimentální *in situ* transformace metalurgických odpadů
v půdních systémech

Experimental *in situ* transformation of smelting wastes
in soil systems

Autoreferát disertační práce/PhD thesis summary

Vedoucí závěrečné práce/Supervisor:
prof. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha/Prague, 2017

ABSTRAKT

Metalurgické provozy představují riziko kontaminace pro jednotlivé složky životního prostředí především při nevhodném zacházení s odpadními produkty obsahujícími směs různých potenciálně škodlivých prvků. Zejména půdy v blízkosti hutních provozů jsou hlavním cílovým rezervoárem pro takto emitované kontaminanty. Tato práce zkoumá reaktivitu popílků a strusek z hutního provozu na výrobu mědi ve vodním a půdním prostředí pomocí laboratorních i polních (*in situ*) experimentů.

Vzorky strusek vykazovaly vysoké koncentrace As (až 0,95 hm.%), Cu (až 2,4 hm.%), Pb (až 1,02 hm.%), Sb (až 0,37 hm.%) a Zn (až 2,45 hm.%). Hlavními fázemi s obsahem Cu a ostatních (polo)kovů byly sulfidy, zejména bornit, digenit, chalkozín a galenit. V popílku ze zachytu spalin v hutním provozu převládala rozpustná fáze As_2O_3 (arsenolit a claudetit), dále byl zastoupen sádrovec, galenit, křemen a covellin. Hlavním kontaminantem v popílku byl zejména As (53,3 hm.%), a dále Pb (3,41 hm.%), Sb (1,26 hm.%), Zn (1,41 hm.%), Cu (1,07 hm.%) a Bi (0,80 hm.%).

Loužicí testy provedené na těchto metalurgických odpadech v rozmezí pH 3–12 prokázaly silnou závislost uvolňování kovů/polokovů na pH. Při loužení v deionizované vodě dosahovalo množství uvolněného As až 42 mg/kg u strusek a až 52,6 g/kg u popílku; zejména v případě popílku tato koncentrace překračovala limitní hodnoty EU pro nebezpečné odpady.

Krátkodobá stabilita velmi reaktivního popílku v osmi kontrastních typech půd byla studována pomocí laboratorního nádobového experimentu probíhajícího po dobu 504 hodin, a u vybraných půd až 1008 hodin. Průměrný úbytek hmotnosti popílku po ukončení nádobového experimentu se pohyboval v rozmezí 18–44 % s největším hmotnostním úbytkem v půdách s nízkým pH. Půdy po inkubaci popílku vykazovaly koncentrace až 2570 mg/kg As a pórové vody až 1820 mg/l.

Tříletý polní zvětrávací experiment ukázal, že inkubace strusky v půdě nevedla k větším hmotnostním změnám tohoto materiálu, ani nezpůsobila kontaminaci půdy oproti pozadřovým hodnotám. Naopak transformace popílku byla velmi výrazná už při prvním vzorkování po 6 měsících, kdy míra rozpuštění dosáhla až 35 % a zvyšovala se s dobou jeho expozice (až 60 %). I přes vysokou rozpustnost představoval primární arsenolit převažující složku popílku i po inkubaci v půdách; z novotvořených minerálů částečně určující mobilitu As byly pozorovány například Pb-arseničnany, zejména mimetit. Dynamika uvolňování kovů/polokovů byla závislá na pH a typu půdy, ale svoji roli hrál také vodní režim a míra nasycení půdy ovlivněné přítomnou vegetací či obsahem jílové složky. Nejvyšší rozpustnost popílku byla zaznamenána v kyselé dystrické kambizemi vyvinuté pod bukovým porostem, kde bylo zjištěno až 980 mg/kg As v půdě a až 13,1 mg/l As v pórové vodě.

Výsledky provedených experimentů ukazují, že strusky jsou v půdách relativně stabilní i v dlouhodobém časovém horizontu, zatímco popílek vykazoval vysokou reaktivitu za všech studovaných podmínek. Tato práce ukazuje vhodnost polního experimentu pro účely zjišťování dlouhodobé reaktivity metalurgických odpadů v reálných půdách a zároveň podtrhuje nutnost efektivního čištění spalin v hutních provozech v rámci prevence kontaminace složek životního prostředí.

ÚVOD

Těžba nerostných surovin a jejich zpracování vede k redistribuci nejrůznějších prvků v rámci zemského povrchu a jeho přilehlých sfér. Výrazný dopad má v tomto ohledu především produkce hlavních barevných kovů Cu, Pb a Zn (Dudka a Adriano 1997). Jedná se zejména o emise plynů a částic s obsahem kontaminantů vznikajících během zpracování rud a eroze působící na materiál uložený na haldách nebo odkalištích, a půdy pak představují cílový rezervoár, ve kterém se tyto kontaminanty zachytávají (Douay a kol. 2008, Ettler 2016).

V současné době zejména v rozvojových zemích představují metalurgické provozy významný zdroj kontaminace životního prostředí. Rizikové může být nevhodné uložení odpadních produktů zejména na volně dostupných deponiích, kde by mohly být vystaveny intenzivním zvětrávacím procesům. Mezi hlavní odpadní produkty metalurgického procesu se řadí popílký (prachy z čištění spalin), strusky a kaly, které často obsahují směs různých potenciálně škodlivých prvků.

Předložená studie byla zaměřena na transformaci metalurgických odpadů během jejich expozice v půdě, a také na dynamiku uvolňování kovů/polokovů z odpadních materiálů (popílký a strusek) z hutního provozu na výrobu mědi zpracovávajícího As-bohaté koncentráty.

Cílem této práce bylo stanovit reaktivitu metalurgických odpadů a posoudit jejich potenciální riziko pro životní prostředí pomocí

- a) série loužicích testů
- b) nádobových experimentů s různými typy půd
- c) víceletého *in situ* experimentu na několika lokalitách s různým typem půd a odlišným vegetačním pokryvem

MATERIÁL A METODIKA

Strusky a popílky byly vzorkovány v hutí Tsumeb (severní Namibie) zpracovávající převážně koncentráty obsahující Cu-bohatý pyrit (FeS_2), chalkopyrit (CuFeS_2) a Cu-As sulfosole. Před zahájením experimentů byly stanoveny základní parametry všech typů půd využitých pro terénní i laboratorní pokusy: pH, granulometrie, kationtová výměnná kapacita (CEC), bazická saturace (BS), organický uhlík, celková síra a obsah (hydr)oxidů Fe.

Pro stanovení vyluhovatelnosti kovů a polokovů byl zvolen standardizovaný vsádkový test ČSN EN 12457-2. Stabilita popílku v rozmezí pH 3–12 byla zjištěna pomocí 48hodinového pH-statického loužičího testu (dle normy CEN/TS 14997).

Kinetika rozpouštění popílku a časová závislost uvolňování kontaminantů z popílku do půd a půdních roztoků za kontrolovaných podmínek byla zkoumána pomocí nádobového experimentu v časovém horizontu 504 hodin ve třech různých typech semiaridních půd (černozem, luvizem, arenozem) a v pěti kontrastních půdách mírného pásma (tři kambizemě, černický horizont černozemě [Ac, mollic horizon] a půdotvorný substrát černozemě [C] – spraš).

V rámci polního *in situ* zvětrávacího pokusu byly experimentální polyamidové sáčky obsahující popílek či strusku na každé lokalitě horizontálně umístěny do půdních profilů v různých hloubkách zvolených podle charakteru vývoje jednotlivých horizontů. Experiment probíhal po dobu 4 let na čtyřech lokalitách v České republice v kontrastních půdách s různým typem vegetačního pokryvu: dystrická kambizem vyvinutá pod bukem (pH 3,5–3,8), dystrická kambizem vyvinutá pod smrkem (pH 3,1–3,8), kambizem (pH 6,2–6,6) a modální černozem vyvinutá na spraši (pH 7,2–8,2); vzorkování inkubovaných odpadových materiálů (popílků a strusek) a okolních půd probíhalo každých 6 měsíců. Byla provedena též jednoletá *in situ* inkubace odpadů v semiaridních půdách (Namibie, Afrika): kalcická černozem (pH 7,15) a chromická luvizem (pH 6,64).

Experimentální sáčky odebrané po příslušné expoziční době z půd z nádobových i polních pokusů byly podrobeny následné analýze mineralogického a chemického složení (XRD, SEM/EDS, TEM, EPMA, Ramanova mikrospektrometrie). Vzorky půd po inkubacích byly přesítovány, namlety a rozloženy pro měření prvkového složení (ICP-MS, ICP-OES, AAS). Vzorky pórové vody v půdách byly získány z bezprostředního okolí experimentálních sáčků pomocí terénních lyzimetrů. Obsah aniontů byl stanoven pomocí HPLC, měření As speciace bylo provedeno pomocí HPLC-ICP-MS. Anorganická analýza prvků v půdách z nádobového experimentu byla provedena pomocí ED XRF. Pro speciální modelování bylo využito programu PHREEQC-3.

U vybraných vzorků půd a odpadů byla provedena mikrottoxikologická analýza výluhů v destilované vodě (poměr L/S = 10 l/kg), a to za použití bakterie *E. coli* s proteinem *ArsR*, který sloužil jako aktivátor luminiscence (van der Meer a Belkin 2010). Kvantitativní měření toxicity/luminiscence proběhlo na přístroji Perkin Elmer Wallac 1420 VICTOR2.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výluhové charakteristiky strusek

Strusky z různých stádií hutního procesu zpracovávajícího As-bohaté měděné koncentráty vykazovaly vysoké koncentrace kontaminantů (až 0,95 hm.% As, 2,5 hm.% Cu, 1,4 hm.% Pb) a komplikované mineralogické složení, kde významnými koncentráty kontaminantů byly nejen sulfidy, ale i struskové sklo. Uvolňování kontaminantů bylo silně závislé na pH, nejvyšší vyluhovatelnosti Cd, Cu, Pb a Zn byly pozorovány při nízkém pH. Vyluhovatelnost kovů však byla celkově velmi nízká a výrazně pod limitními hodnotami pro ostatní odpady definovanými evropskou legislativou. Naopak vyluhovatelnost As byla vysoká i přesto, že As byl částečně imobilizován prostřednictvím novotvořených Ca-Cu-Pb arseničnanů a oxyhydroxidů Fe. Nejvíce As bylo vylouženo ze strusky z pece typu Ausmelt při pH 3 (173 mg/kg). Vyluhovatelnost As v přirozeném pH (7,9–9,0) ve všech struskách překročila limit EU pro ostatní odpad (2 mg/kg), a u strusky z pece typu Ausmelt 1,7× limit pro nebezpečný odpad (tj. 25 mg/kg). (Jarošíková a kol. 2017a).

Výluhové charakteristiky popílku

Popílek vykazoval vysoké koncentrace As (>50 hm.% As), zejména ve formě arsenolitu (As_2O_3). Ostatní kontaminanty byly vázány zejména v sulfidech, Ca-Pb-Fe arseničnanech, slitinách a kovových sloučeninách, nebo ve struskových částicích. Přibližně 10 % z celkového množství As se uvolnilo v průběhu 24hodinového loužicího testu v přirozeném pH (~5,2) z popílku. Popílek překročil EU limity vyluhovatelnosti pro skládkování nebezpečných odpadů v případě As (2104×), Cd (2,4×), Sb (22,6×) a Zn (4,7×). pH-statický test ukázal, že zatímco As, Sb a Pb se nejvíce uvolňovaly v alkalických podmínkách při pH 11–12, ostatní kovy naopak při pH 3 a vyluhovatelnost Bi nebyla závislá na pH. Mineralogické studium a termodynamické modelování však potvrdily, že Ca, Pb a Ca-Pb arseničnany (např. mimetit, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)\text{Cl}$) mohou částečně určovat mobilitu As a dalších kontaminantů (Jarošíková a kol. 2017b).

Krátkodobá stabilita popílku z čištění spalin v půdách – nádobový experiment

Krátkodobá stabilita popílku v kontrastních půdách byla studována pomocí nádobového experimentu probíhajícího po dobu 504 hodin, a v případě afrických půd 1008 hodin. Průměrný úbytek hmotnosti popílku po ukončení nádobového experimentu se pohyboval v rozmezí 18–44 %. Největší hmotnostní úbytek byl pozorován v půdách s nízkým pH. Minimálně se uvolňovaly Pb, Cu a Zn v porovnání s pozadovými hodnotami. Ve větší míře se rozpouštěl Sb (až $20,6 \pm 7,11$ mg/kg) a nejvyšší rozpustnost byla pozorována u As: 60,5–2570 mg/kg v českých a 144–2210 mg/kg v afrických půdách. Ve všech případech byly hodnoty As nejvyšší ve svrchní vrstvě půdy odebrané nad popílkem a s hloubkou klesaly.

Z měřených kontaminantů dosahoval nejvyšších koncentrací v pórových vodách As. V průběhu experimentu byl pozorován postupný nárůst koncentrací As s časem. V závěru experimentu bylo naměřeno až 263 mg/l As v českých půdách (kyselá kambizem pod bukem) a 1820 mg/l As v afrických půdách (arenozem).

Dlouhodobá stabilita popílku z čištění spalin v půdách – *in situ* experiment

Dlouhodobá stabilita As-bohatého popílku a strusky z pece typu Ausmelt v půdách byla studována pomocí terénního experimentu ve čtyřech kontrastních půdách ČR (vzorkování každých 6 měsíců) a ve dvou půdách afrických (vzorkování po 12 měsících).

Z hlediska hmotnostní bilance došlo v případě strusky jen k minimálním změnám (pokles hmotnosti <1,5 %). V některých případech hmotnost strusky mírně narostla (až o 0,5 %), pravděpodobně důsledkem srážení sekundárních minerálů, např. oxidů Fe na jejím povrchu. Popílek naopak vykazoval zvyšující se rozpustnost v průběhu experimentu: v českých půdách 5–35 % (6 měsíců), 23–46 % (12 měsíců), 29–51 % (18 měsíců), 30–52 % (24 měsíců), 28–52 % (30 měsíců), 31–58 % (36 měsíců), 34–60 % (42 měsíců), v případě afrických půd 35–56 % (12 měsíců). Pravděpodobná příčina výrazného úbytku popílku během prvního roku experimentu souvisí s vysokou rozpustností primárního sádrovce a zejména arsenolitu (Nordstrom a kol. 2014, Drahota a Filippi 2009).

Z hlavních kontaminantů obsažených v popílku se nejvíce uvolňoval As (po 24 měsících inkubace až 72 %) jako důsledek rozpouštění arsenolitu, a dále v menší míře Bi (8 %), Cu (38 %), Pb (15 %), Sb (33 %) a Zn (40 %). Nejvyšší rozpustnost popílku byla zaznamenána v dystrické kambizemi vyvinuté pod bukem (Jarošíková a kol. 2016, Jarošíková a kol. 2017c), a to pravděpodobně z důvodu zvýšené půdní vlhkosti působící v kombinaci s uspořádáním kořenového systému bukového porostu, který přivádí zvýšené množství vody do hlubších částí půdního profilu (Schwärzel a kol. 2012). I přes vysokou rozpustnost primárního arsenolitu zůstávala tato fáze dominantním koncentrátorem As v popílku a ukazuje na její dlouhodobou persistenci v půdě (Bromstad a kol. 2017).

Arsen v půdě vykazoval relativní mobilitu, a to zejména v lesních půdách, kde se okolo poloviny vodou vyluhovatelného As vyskytovalo ve formě As(III). Koncentrace As v pórových vodách dosahovaly v závislosti na typu půdy hodnot až 180 mg/l (Jarošíková a kol. 2017c).

Toxicita odpadů a půd

Toxicita výluhů vybraných vzorků půd a jednotlivých metalurgických odpadů v DI vodě byla stanovena pomocí efektivní koncentrace EC50, která byla vypočítaná programem Prism 6 z naměřené bioluminiscenční odezvy bakterií na As. Míra toxicity vyjádřená jako „toxicity units“ (TU = 100/EC50) u půd i strusek byla shodně zařazena do druhé kategorie, tj. významně toxické (1 < TU < 10). Tři ze čtyř popílků dosahovaly kategorie velmi vysoké akutní toxicity (TU > 100).

ZÁVĚRY

Reaktivita odpadních materiálů (popílku a strusek) z hutního provozu na výrobu Cu a jejich potenciální riziko pro životní prostředí byly studovány pomocí série laboratorních loužicích testů, nádobových experimentů a víceletých polních (*in situ*) experimentů v kontrastních půdách.

Dynamika uvolňování kovů/polokovů z metalurgických odpadů byla závislá na pH, a v případě experimentů v půdách též na parametrech jednotlivých půd, zejména obsahu oxyhydroxidů Fe a jílové složky. V případě polních experimentů hrál roli také druh přítomné vegetace; zejména bukový porost nejvíce ovlivňoval vodní režim, což vedlo k nejvýraznějšímu rozpouštění popílku (až 60 %). Úbytek hmotnosti popílku se nejvíce projevil v půdách s nízkým pH, a zároveň v půdách s největší retencí/průtočností vody. Nejvyšší nárůst koncentrace v půdě byl pozorován u As (až 980 ± 125 mg/kg po 24měsíční inkubaci).

Transformace popílku během jeho expozice v půdě byla velmi výrazná, což se projevilo jeho rozpouštěním a následným uvolněním kontaminantů do okolního prostředí. Hmotnost strusky ani po víceleté expozici v půdě nedosáhla větších změn, ani nebyl zjištěn významný nárůst znečištění půdy v blízkosti inkubované strusky, avšak z toxikologického hlediska vykazoval i tento materiál významnou míru toxicity. Ve všech typech použitých experimentů popílek vykazoval vysokou reaktivitu a míru uvolnitelnosti kontaminantů a tím i významné riziko pro jednotlivé složky životního prostředí (zejména půdy).

SUMMARY

Metallurgical activities are one of the important sources of environmental pollution, especially due to inappropriate treatment of waste materials containing potentially harmful elements. Soils in the vicinity of smelting operations are the main target reservoirs for these emitted contaminants. The aim of this study was to depict reactivity of copper smelter flue dusts and slags in aqueous and soil environments using laboratory and field experiments.

Slags exhibited high concentrations of As (up to 0.95 wt.%), Cu (up to 2.4 wt.%), Pb (up to 1.02 wt.%), Sb (up to 0.37 wt.%), and Zn (up to 2.45 wt.%). Copper and other metal(loid)s were predominantly bound in sulphides, especially bornite, digenite, chalcocite, and galena. Flue dusts were mainly composed of As_2O_3 phase (arsenolite and claudetite), with minor amounts of gypsum, galena, quartz, and covellite. The main contaminants in the dust were As (53.3 wt.%), Pb (3.41 wt.%), Sb (1.26 wt.%), Zn (1.41 wt.%), Cu (1.07 wt.%) and Bi (0.80 wt.%).

The leaching tests performed in the pH range of 3–12 indicated that the release of metal(loid)s from both types of metallurgical wastes was highly pH-dependent. During the leaching in deionised water, up to 42 mg/kg As was released from slags and up to 52.6 g/kg was leached from the flue dust; the latter highly exceeding EU limit values for hazardous wastes.

Short-term reactivity of the flue dust was investigated *via* laboratory pot experiments in eight different soil types in the time frame of 504 hours and, in some cases, of 1008 hours. Average mass losses of the dust at the end of the experiment were in the range 18–44 % with the maximum values obtained after weathering in acidic soils. Soils after dust incubation exhibited up to 2570 mg/kg As and pore water up to 1820 mg/l.

Field experiment indicated that mass losses were rather low for slags and no significant soil contamination has been observed after long-term (3-year) incubation. In contrast, flue dust transformation was rather fast (35 % dissolved after first 6 months of incubation) and further increased with time (mass loss up to 60 %). Despite high solubility of arsenolite, this primary phase was persistent in the material even after the long-term incubation; newly formed arsenates, especially mimetite, partly controlled the mobility of the released As. The dynamics of metal(loid)s release was not only dependent on soil pH, but also on water regime and soil saturation affected by the vegetation cover and clay content. The highest dust solubility was observed in acidic Dystric Cambisol developed under the beech cover: up to 980 mg/kg As was observed in soil and up to 13.1 mg/l As was found in pore water.

The results indicate that, in the long-term perspective, slags were relatively stable in soils, but flue dust was highly reactive under all the studied conditions. This study highlights the usefulness of long-term field experiments for understanding reactivity of metallurgical wastes in real systems and underlines the crucial role of the flue gas cleaning in smelting industries for preventing large-scale environmental contaminations.

INTRODUCTION AND AIMS OF THE STUDY

Mining and processing of ores lead to redistribution of various elements within the Earth's surface. The production of non-ferrous metals (e.g., Cu, Pb, and Zn) has a significant impact on the environment mainly due to gaseous emissions and dispersal of particles containing contaminants and originating from metallurgical processes as well as erosion of materials deposited on disposal sites (Dudka and Adriano 1997). Soils then represent the target reservoir where these contaminants can be accumulated (Douay et al. 2008, Ettler 2016).

Especially in developing countries, metallurgical plants represent a significant source of environmental contamination. Inappropriate storage of waste products can represent a risk especially in the case, where disposal sites can be eroded by wind and water. Fly ash (dust from flue gas cleaning), slag and sludge are the main waste products of individual stages of a metallurgical process, usually containing a mixture of various potentially harmful elements.

This study was focused on the transformation of metallurgical wastes during their exposure in soils and on the dynamics of the release of metal/metalloid contaminants from waste materials (flue dust and slag) originating from a copper smelter processing As-rich concentrates.

The aim of this study was to determine the reactivity of metallurgical wastes and to assess their potential risk for the environment using

- a) a series of leaching tests
- b) pot experiments with different soil types
- c) long-term *in situ* experiment carried out at several localities with different types of soil and different vegetation cover

MATERIALS AND METHODS

Slags and flue dust were sampled in the Tsumeb copper smelter (northern Namibia) where concentrates containing mainly Cu-rich pyrite (FeS_2), chalcopyrite (CuFeS_2) and Cu-As sulfosalts have been processed. Prior to the experiments, basic parameters of all soil types used for the field and laboratory experiments have been determined: pH, granulometry, cation exchange capacity (CEC), basic saturation (BS), organic carbon, total sulphur and Fe (oxy)hydroxides content.

Determination of the leachability of metals and semi-metals was performed by the standardized batch test (ČSN EN 12457-2). The ash stability in pH range 3-12 was determined using a 48-hour pH-static leaching test (CEN/TS 14997).

The dissolution kinetics of the flue dust dissolution in soils under controlled conditions was investigated using a 504-hour pot experiment in three contrasting types of semiarid soils (Chernozem, Luvisol, Arenosol) and five temperate soils (three Cambisols, Chernozem [Ac, mollic horizon], and Chernozem developed on loess [horizon C]).

Within the field *in situ* experiment, experimental polyamide bags containing flue dust or slag were horizontally placed at each site into soil profiles at various depths chosen according to the development of individual soil horizons. The experiment was carried out for 4 years at 4 sites in the Czech Republic in contrasting soils with different vegetation covers: Dystric Cambisols developed under the beech (pH 3.5–3.8) and under the spruce (pH 3.1–3.8), Cambisol with grassland cover (pH 6.2–6.6) and Modal Chernozem with grassland cover (pH 7.2–8.2); incubated waste materials (flue dust and slag) and surrounding soils were sampled every 6 months. In addition, one-year *in situ* incubation experiment was carried out in semiarid soils (Kombat, Namibia): Calcic Chernozem (pH 7.15) and Chromic Luvisol (pH 6.64).

Experimental bags collected after the appropriate exposure time from soils from *in situ* and pot experiments were analyzed for mineralogical and chemical composition (XRD, SEM/EDS, TEM, EPMA, Raman microspectroscopy). Samples of soils were sieved, milled and decomposed before measuring of elemental composition (ICP-MS, ICP-OES, AAS). Soil pore water from the closest vicinity of experimental bags was collected using field lysimeters. The anions in pore waters were determined by HPLC, major and trace elements by ICP-MS and As speciation measurements were performed by HPLC-ICP-MS. Bulk analysis of selected soils after the incubation in soil pots was performed using handheld XRF. For speciation-solubility modelling, we used PHREEQC-3 software.

Leachates obtained from selected samples of soils and wastes (distilled water extraction; L/S = 10 l/kg) were subjected to microtoxicological tests using *E. coli* with *ArsR* protein, which served as a luminescence activator (van der Meer and Belkin 2010). Quantitative measurement of toxicity/luminescence was performed on a Perkin Elmer Wallac 1420 VICTOR2 instrument.

RESULTS AND DISCUSSION

Slags leaching characteristics

Slags originating from different stages of a technological process within one copper smelter (processing As-rich copper concentrates) exhibited high contaminants concentrations (up to 0.95 wt% As, 2.5 wt% Cu, 1.4 wt% Pb). The mineralogical composition of slags was rather complex and major contaminant hosts were sulphides and glassy phase. Contaminant release in aqueous solutions was strongly pH-dependent. The highest Cd, Cu, Pb and Zn leaching was observed under low pH conditions. However, the overall leachability of these metals was very low and far below the limits for non-hazardous wastes defined by the EU legislation. In contrast, As leachability was much higher despite the fact that As was partly immobilized by the newly-formed Ca-Cu-Pb arsenates and Fe oxyhydroxides. The highest As leaching was recorded for Ausmelt slag at pH 3 (173 mg/kg). In the case of all studied slag materials, the As leachability at natural pH (7.9–9.0) exceeded the EU limit for non-hazardous wastes (2 mg/kg) and for Ausmelt slag, even the limit for hazardous waste (25 mg/kg) was exceeded 1.7× (Jarošíková et al., 2017a).

Dust leaching characteristics

The flue dust from flue gas cleaning in a copper smelter contained high levels of As (>50 wt% As), especially in the form of arsenolite (As_2O_3). Other contaminants were mainly bound in sulphides, Ca-Pb-Fe arsenates, alloys and metallic compounds, or in slag-like particles. Approximately 10% of the total amount of As was released from the flue dust during the 24-hour leaching test at a natural pH (~5.2). The flue dust leachates exceeded EU limits for landfilling of hazardous waste for numerous contaminants: As (2104×), Cd (2.4×), Sb (22.6×) and Zn (4.7×). According to pH-static leaching data, As, Sb and Pb were the most released under alkaline conditions at pH 11–12, whereas other contaminants were highly leached at pH 3; the leaching of Bi was not pH-dependent. Mineralogical investigation coupled to thermodynamic modelling indicated that newly-formed Ca-, Pb- and Ca-Pb arsenates [e.g., mimetite, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)\text{Cl}$] can partly control the mobility of As and other contaminants and will be of key importance for the fate of smelter-derived contamination in soils or when stabilization technology is employed (Jarošíková et al. 2017b).

Short-term reactivity of smelter flue dust in soils – pot experiments

The short-term reactivity of smelter flue dust in contrasting soils was studied using a 504-hour (Czech soils) and 1008-hour (African soils) pot experiment. The average mass loss of flue dust after the experiment was in the range 18–44%. The largest mass loss was observed in acidic soils. Lead, Cu and Zn concentrations in soils after incubation were comparable to background values. In contrast, Sb (with up to 20.6 ± 7.11 mg/kg in soil) and As were largely released, the latter exhibiting concentrations in the range 60.5–2570 mg/kg (Czech soils) and 144–2210 mg/kg (African soils), respectively. In all cases, As concentrations were the highest in the upper layer of soil just above the experimental bag position and decreased with the depth. In addition, As exhibited the highest concentrations in pore water samples and during the experiment, a gradual increase in As concentrations was observed over time; up to 263 mg/l was in porewater from acidic cambisol and 1820 mg/l in African arenosol.

Long-term reactivity of smelter flue dust in soils – *in situ* experiments

Long-term reactivity of As-rich flue dust and smelter slag studied by means of field experiments in temperate and semi-arid soils indicated that only minor mass changes in slag material were observed (mass loss <1.5 %). In some cases, mass values increased (up to 0.5 %), probably due to secondary minerals (eg. Fe oxides) precipitated on its surface. In contrast, flue dust exhibited increasing solubility during the experiment: 5–35 % (6 months), 23–46 % (12 months), 29–51 % (18 months), 30–52 % (24 months), 28–52 % (30 months), 31–58 % (36 months), 34–60 % (42 months) for Czech soils; 35–56 % (12 months) for African soils. The probable cause of significant mass loss of flue dust during the first year of the experiment is related to the high solubility of primary gypsum and arsenolite (Nordstrom et al. 2009, Drahota and Filippi 2009).

The most released contaminant from the flue dust was As (up to 72% after 24 months of incubation) as a result of the arsenolite dissolution. Other released contaminants were Bi (8%), Cu (38%), Pb (15% (33%) and Zn (40%). The highest flue dust reactivity was observed in Dystric Cambisol developed under the beech (Jarošíková et al. 2016, Jarošíková et al. 2017c), probably due to higher permanent humidity of subsurface soil, caused by funnelling effect of stemflow and root architecture (Schwärzel et al. 2012). Despite the high solubility of primary arsenolite, this phase remained the dominant As host in the weathered flue dust and indicated its long-term persistence in the soil systems (Bromstad et al. 2017).

Arsenic was relatively mobile in soils, especially in forest soils. About one half of the water-extractable As occurred in the form of As(III). Moreover, As concentrations were up to 180 mg/l in pore waters, depending on soil type (Jarošíková et al. 2017c).

Toxicity of wastes and soils

Toxicity of water leachates (L/S = 10) obtained from selected soil samples after flue dust incubations and individual metallurgical wastes was determined using the effective concentration (EC50) calculated by Prism 6 from the measured bioluminescence response of bacteria to As. The toxicity level was expressed as "toxicity units" (TU = 100/EC50). Polluted soils and slags were consistently classified as significantly toxic ($1 < TU < 10$). Three of the four flue dust materials corresponded to the category of very high acute toxicity ($TU > 100$).

CONCLUSIONS

The reactivity of waste materials (flue dusts and slags) originated from copper smelter and their potential environmental risk were studied through a series of laboratory leaching tests, pot experiments and long-term field (*in situ*) experiments in contrasting soils.

The dynamics of metals/metalloids release from smelter wastes was pH-dependent. In the case of experiments in soils, parameters of individual soils (such as Fe oxyhydroxides and clay components content, type of vegetation) also played a role in the release and mobility of As and other contaminants. Mass loss of the flue dust was the highest in acidic soils, as well as in soils with the highest water retention/flow (up to 60%). Arsenic exhibited the highest concentration increase in soil after flue dust incubation.

In contrast to substantial flue dust transformations in soils, the exposure of slag materials did not lead to significant contaminant release even in the long-term. However, from the toxicological point of view, slags also exhibited significant toxicity. Our experiments indicate that the flue dust exhibits high reactivity leading to a significant release of As and other contaminants, and thus represents a significant risk for individual environmental compartments (especially soils).

POUŽITÁ LITERATURA/ REFERENCES

- Bromstad M.J., Wrye L.A. a Jamieson H.E., 2017. The characterization, mobility, and persistence of roaster-derived arsenic in soils at Giant Mine, NWT. *Appl. Geochem.*, 82: 102–118.
- Douay F., Pruvot C., Roussel H. Ciesielski H., Fourrier H., Proix N. a Waterlot C., 2008. Contamination of Urban Soils in an Area of Northern France Polluted by Dust Emissions of Two Smelters. *Water Air Soil Pollut.*, 188: 247.
- Drahota P. a Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ. Int.*, 35: 1243–1255.
- Ettler V., 2016. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. *Appl. Geochem.*, 64: 56–74.
- Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V. a Matoušek T. (2016): Reactivity of As-rich smelter dust in contrasting soils – a 2-year in situ experimental study. In: Bhattacharya P., Vahter M., Jarsjö J., Kumpiene J., Ahmad A., Sparrenbom Ch., Jacks G., Donselaar M. E., Bundschuh J., Naidu R. Arsenic Research and Global Sustainability: Proceedings of the Sixth International Congress on Arsenic in the Environment (As2016), Stockholm, str. 219–220. (ISBN 9781138029415).
- Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Kříbek B. a Mapani B. (2017a). The pH-dependent leaching behavior of slags from various stages of a copper smelting process: Environmental implications. *Journal of Environmental Management* 187: 178–186.
- Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Drahota P., Culka A. a Racek M. (2017b). Characterization and pH-dependent environmental stability of arsenic trioxide-containing copper smelter flue dust. Předloženo do *Journal of Environmental Management*.
- Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V., Matoušek T., Culka A. a Drahota P. (2017c). Transformation of arsenic-rich copper smelter flue dust in contrasting soils: a 2-year field experiment. Předloženo do *Environmental Pollution*.
- Nordstrom D. K., Majzlan J., a Koenigsberger E., 2014. Thermodynamic Properties for Arsenic Minerals and Aqueous Species. In: Bowell R. J., Alpers C. N., Jamieson H. E., Nordstrom D. K. a Majzlan J. (eds.) Arsenic: Environmental Geochemistry, Mineralogy, and Microbiology. Volume 79 – Mineralogical society of America, Virginia, str. 217–256.
- Schwärzel K., Ebermann S. a Schalling N., 2012. Evidence of double-funneling effect of beech trees by visualization of flow pathways using dye tracers. *J. Hydrol.*, 470–471: 184–192.
- van der Meer J. R. a Belkin S., 2010. Where microbiology meets microengineering: design and applications of reporter bacteria. *Nat. Rev. Microbiol.*, 8: 511–522.

CURRICULUM VITAE

Name Alice Jarošíková
Date of birth 3. 9. 1987 (Prague)

EDUCATION

Since 2013 PhD studies in Geology
Faculty of Science, Charles University
Thesis topic: Experimental *in situ* transformation of smelting wastes in soil systems
(Supervisor: prof. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.)
2011 – 2013 Master's (post-Bachelor) degree in Geology,
Faculty of Science, Charles University of Prague
Diploma thesis topic: Tree rings dendrochemistry near Cu smelter
(Supervisor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.)
2009 – 2011 Bachelor's degree in Geology, Management of natural resources
Faculty of Science, Charles University of Prague
Bachelor's thesis topic: *In situ* weathering experiments of sulphides and silicates
(Supervisor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.)

WORK EXPERTISE

2013 – 2017 Researcher at Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources
(IGMMR), Faculty of Science, Charles University; student project GAUK (principal
investigator)

CONFERENCES CONTRIBUTION

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V. (2013): Design of the *in situ* investigation of long-term reactivity/transformation of smelting wastes in soils. Geochémia 2013, 5–6 December 2013, Bratislava, Slovakia. (poster)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V. (2014): The pH-dependent contaminant leaching from the copper smelter fly ash and slag. European Geosciences Union, General Assembly 2014, 27 April–2 May 2014, Vienna, Austria. (poster)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Kříbek B. (2014): The pH-static leaching behaviour of metallurgical wastes from the Tsumeb Copper Smelter (Namibia). Closing Workshop of the IGCP/SIDA Projects 594 and 606, Addressing environmental and health impacts of active and abandoned mines in Sub-saharan Africa, 26–27 May 2014, Prague, Czech Republic. (poster)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V. (2014): Reactivity of As-rich fly ash from Cu smelting in different soil types. Geochémia 2014, 4–5 December 2014, Bratislava, Slovakia. (poster)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V. (2015): Reactivity of As-rich fly ash from Cu smelting in different soil types. Environmental impacts of mining and smelting, 8–9 January 2015, Orsay, France. (poster)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V. (2015): Reactivity of As-rich smelter fly ash in different soils – 6 and 12 months *in situ* investigation. Goldschmidt2015, 16–21 August 2015, Prague, Czech Republic. (poster)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V. (2015): Reactivity of As-rich smelter fly ash in different soils (6 and 12 months *in situ* investigation). The 22nd International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Dynamics of Biogeochemical Systems: Processes and Modelling, 27 September–2 October 2015, Portorož, Slovenia. (poster)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V., Matoušek T. (2016) Reactivity of As-rich smelter dust in contrasting soils – a 2-year in situ experimental study. 6th International Congress on Arsenic in the Environment (As2016) in Stockholm, 19–23 June 2016, Stockholm, Sweden. (oral presentation)

Jarošíková A., Mihaljevič M., Penížek V., Ettler V. (2016) Arsenic-rich smelter dust transformation in contrasting soils: a long-term in situ study. 32nd International Conference on Environmental Geochemistry and Health, 4–8 July 2016, Brussels, Belgium. (poster)

Best poster award (http://segh.net/articles/fate_of_smelter_dusts_in_soils/)

PUBLICATIONS

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Penížek V., Matoušek T. (2016): Reactivity of As-rich smelter dust in contrasting soils – a 2-year in situ experimental study. In: Bhattacharya P., Vahter M., Jarsjö J., Kumpiene J., Ahmad A., Sparrenbom Ch., Jacks G., Donselaar M. E., Bundschuh J., Naidu R. Arsenic Research and Global Sustainability: Proceedings of the Sixth International Congress on Arsenic in the Environment (As2016), Stockholm, str. 219–220. (ISBN 9781138029415)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Kříbek B., Mapani B. (2017). The pH-dependent leaching behavior of slags from various stages of a copper smelting process: Environmental implications. *Journal of Environmental Management* 187: 178–186.
(DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.11.037)

Mihaljevič M., Jarošíková A., Ettler V., Vaněk A., Penížek V., Kříbek B., Chrastný V., Sracek O., Trubač J., Svoboda M. a Nyambe I., 2018. Copper isotopic record in soils and tree rings near a copper smelter, Copperbelt, Zambia. *Science of The Total Environment* 621: 9–17.
(DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.114)

Jarošíková A., Ettler V., Mihaljevič M., Drahotka P., Culka A., Racek M. Characterization and pH-dependent environmental stability of arsenic trioxide-containing copper smelter flue dust. *Journal of Environmental Management* (after first review, re-submitted)

Jarošíková A., Mihaljevič M., Penížek V., Matoušek T., Culka A., Ettler V. Transformation of arsenic-rich smelter dust in contrasting soils: a 2-year field experiment. *Environmental Pollution* (submitted).

CERTIFICATES

FCE Certificate (August 2014)

Using PHREEQC and PHREEPLOT to Model Arsenic Geochemistry course (Stockholm, 17–19 June 2016)

Summer school ADVANCEEG3, Advanced Environmental Geology 3 – The Environmental Technologies in Mining and Waste Management (30 July–11 July 2013, Košice, Slovakia) (ECTS Certificate)

OTHERS

Erasmus+ study stay (Israel, Faculty of Life Sciences, the Hebrew University in Jerusalem, 4 months, 2017)

Life sciences popularisation – contributing writer in Charles University editorial office Přírodověda populárně (since May 2011)

Assistant job at international conferences – Goldschmidt 2011 and 2015 (Prague); Natural stone for cultural heritage: local resources with a global impact (2017, Prague).