

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

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geochemie



**Bc. Ondřej Kulakowski**

Geochemicko-mineralogická charakterizace půd a důlních odvalů na lokalitě Smolotely u  
Příbrami postižené historickou těžbou zlata  
Geochemical and mineralogical characterization of the soil and waste dumps at the Smolotely  
affected by historical mining of gold

Diplomová práce

Vedoucí práce: Doc. Mgr. Petr Drahota, Ph.D.

Praha 2017

**Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně pod vedením Doc. Mgr. Petra Drahoty, Ph.D., a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, srpen 2017

Podpis:

**Poděkování:**

Na tomto místě bych chtěl velmi poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Doc. Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc při řešení problémů, obětavé konzultace, a zejména za jeho trpělivost a čas. Dále velmi děkuji Mgr. Magdaléně Knappové za významnou pomoc v laboratoři i terénu. Mé díky patří všem, kteří se podíleli na mineralogických a geochemických analýzách: Mgr. Adamu Culkovi, Ph.D., Prof. RNDr. Martinovi Mihaljevičovi, Csc., Mgr. Martinovi Rackovi Ph.D., Mgr. Martinovi Štrbovi, Mgr. Noemi Mesároszové, RNDr. Janu Rohovcovi, Ph.D. a RNDr. Františkovi Veselovskému. Nakonec bych rád poděkoval všem, kteří ve mně neztratili víru.

Výzkum, provedený v této práci, byl financován projektem Grantové agentury ČR (16-09352S ).

## ABSTRAKT

Důlní odpady mohou způsobovat významné environmentální problémy v jednotlivých sférách životního prostředí: půdě, vodě, vzduchu a biotě kvůli vysokému obsahu toxických prvků včetně arzenu (As). V této práci jsme využili kombinace geochemických (celková chemická analýza, selektivní chemické extrakce) a mineralogických (rentgenová difrakční analýza, skenovací elektronová mikroskopie a mikrosonda, Ramanova mikrospektroskopie) metod ke stanovení celkových koncentrací a zejména vazby As v půdách a haldovém materiálu v dosud neprozkoumaném Smolotelsko-líšnickém rudním revíru. Zjistili jsme, že obsahy As dosahují v haldách i půdách velmi vysokých koncentrací (až 20 000 mg.kg<sup>-1</sup> v půdě a 9 000 mg.kg<sup>-1</sup> v haldě), zatímco koncentrace ostatních potenciálně toxických prvků jsou zanedbatelné. Nejvyšší obsahy As nebyly navzdory našim předpokladům zjištěny v haldovém materiálu, ale v půdním profilu zemědělské oblasti. Distribuce As v rámci jednotlivých půdních profilů svědčí o přírodním původu As z horninového podloží.

Mineralogickými metodami se podařilo zjistit, že se As váže zejména do sekundárních arzeničnanů (arseniosiderit, bariofarmakosiderit a yukonit) a hydratovaných oxidů trojmocného železa (HFO) (ferrihydrit, goethit a hematit). Prekurzorem těchto fází v půdách i haldovém materiálu je arzenopyrit. Komplexním vyhodnocením mineralogických metod se podařilo zjistit, že iniciální produkt oxidace arzenopyritu na této lokalitě je bariofarmakosiderit nebo yukonit. Obě tyto fáze se však transformují na stabilní fázi, kterou ve studovaných vzorcích představuje arseniosiderit. Selektivní extrakcí jsme zjistili zvýšenou mobilitu As zejména v redukčním prostředí glejových půd.

## SUMMARY

Mining wastes may cause major environmental problems in many spheres of the environment: soil, water, air and biota because wastes usually contain a high levels of toxic elements including arsenic (As). In this work we have used a combination of geochemical (mineralization and ICP analysis, selective chemical extraction) and mineralogical (X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and microprobe, Raman microspectroscopy) methods to determine the distribution and speciation of As in soils and mining waste material in the Smolotely-Líšnice ore district that hasn't been studied yet. We found that As content in the mining wastes and soils achieve very high concentrations (up to 20 000 mg.kg<sup>-1</sup> in soil and 9 000 mg.kg<sup>-1</sup> in mining waste) with the highest levels found in the naturally developed soil of agricultural area. The concentrations of other potentially toxic elements were negligible. Arsenic distribution along the soil profiles indicates natural origin of As contamination developed from weathering of the bedrock.

Mineralogical methods showed that As occurs in several secondary forms: arsenates (arseniosiderite, bariofarmakosiderite and yukonite) and hydrated oxides of trivalent iron (HFO) (ferrihydrite, goethite and hematite). The precursor of these phases is arsenopyrite that forms rare relicts embedded in the secondary arsenates. Comprehensive evaluation of the mineralogical methods allowed to design the formation sequence of the secondary minerals, which shows that the initial phase of arsenopyrite oxidation was bariofarmakosiderite or yukonite. Both of these phases are not stable under given conditions and are transformed into arseniosiderite, a stable phase in the studied samples. Using the selective extraction, we have found increased mobility of As in the reducing conditions of the gley soils.

## Obsah:

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. ÚVOD .....                                                               | 1  |
| 2. SPECIACE ARZENU .....                                                    | 2  |
| 2.1. Arzeničnany .....                                                      | 2  |
| 2.1.1. Farmakosiderity .....                                                | 2  |
| 2.1.2. Ca-Fe arzeničnany .....                                              | 3  |
| 3. ARZEN V PŮDÁCH .....                                                     | 4  |
| 3.1. Přírodní geochemické As anomálie .....                                 | 4  |
| 4. ARZEN V HALDOVÉM MATERIÁLU .....                                         | 5  |
| 4.1. Arzenové systémy v haldách .....                                       | 5  |
| 4.1.1. Systém Fe(III)-As(V)-S(VI)-H <sub>2</sub> O .....                    | 6  |
| 4.1.2. Systém Ca-Fe(III)-As(V)-H <sub>2</sub> O .....                       | 7  |
| 4.1.3. Systém (Co,Cu,Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H <sub>2</sub> O ..... | 7  |
| 5. STUDOVANÁ LOKALITA .....                                                 | 8  |
| 5.1. Geologie .....                                                         | 8  |
| 5.2. Mineralogie .....                                                      | 9  |
| 5.3. Historie .....                                                         | 10 |
| 5.4. Metalometrie půd .....                                                 | 11 |
| 6. METODIKA .....                                                           | 12 |
| 6.1. Odběr a úprava vzorků – I. etapa .....                                 | 12 |
| 6.2. Odběr a úprava vzorků – II. etapa .....                                | 14 |
| 6.3. Geochemické analýzy .....                                              | 16 |
| 6.4. Mineralogické analýzy .....                                            | 20 |
| 7. VÝSLEDKY .....                                                           | 23 |
| 7.1. Předběžná charakteristika prvkového složení – I. etapa .....           | 23 |
| 7.2. Charakteristika půdního a haldového materiálu – II. etapa .....        | 23 |
| 7.3. Mineralogická charakteristika .....                                    | 28 |
| 7.4. Chemické extrakce .....                                                | 35 |
| 8. DISKUZE .....                                                            | 41 |
| 8.1. Charakteristika půdního a haldového materiálu .....                    | 41 |
| 8.2. Mineralogické analýzy .....                                            | 41 |
| 8.3. Syntéza čistých fází .....                                             | 43 |
| 8.4. Chemické extrakce .....                                                | 43 |
| 9. ZÁVĚR .....                                                              | 44 |

|                      |    |
|----------------------|----|
| 10. LITERATURA ..... | 45 |
|----------------------|----|

## Seznam obrázků

- 1 Geochemické systémy distribuce sekundárních As minerálů v haldovém materiálu v závislosti na složení primárních rud a pH. (Asp - arsenopyrit, Lo – löllingit, Po – pyrotin, Py – pyrit).
- 2 Geologická mapa Smolotelsko-lišnického rudního revíru.
- 3 Dědičná štola sv. Františka (2004).
- 4 Důl z oddělení U Buku (1936).
- 5 Metalometrická mapa Smolotelského-lišnického revíru (podle Seidl 1991) se zakreslenými hloubkovými profily A – D (II. etapa)
- 6 Odběrové lokality A – D.
- 7 Syntetizace yukonitu.
- 8 Oxalátová extrakce arzeničnanů za světla.
- 9 A: Profil půdního horizontu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.
- 10 A: Profil haldového materiálu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.
- 11 A: Profil půdního horizontu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Hodnoty Eh. D: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.
- 12 A: Profil půdního horizontu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.
- 13 Kombinovaný difraktogram čistých fází arseniosideritu, farmakosideritu a yukonitu. RTG záznam bariofarmakosideritu je s vyznačenými příměsí křemene (Qtz) a skoroditu (Sco).
- 14 Difraktogram vyseparovaných zrn rudy z profilu B.
- 15 Chemické složení sekundárních arzeničnanů a HFO v půdním profilu A. Kružnice ohraničují teoretické oblasti výskytu minerálních fází (podle Filippi a kol. 2007).
- 16 Chemické složení sekundárních arzeničnanů a HFO v haldovém profilu B. Kružnice ohraničují teoretické oblasti výskytu minerálních fází (podle Filippi a kol. 2007).
- 17 Chemické složení sekundárních arzeničnanů a HFO v půdním profilu D. Kružnice ohraničují teoretické oblasti výskytu minerálních fází (podle Filippi a kol. 2007).
- 18 A: BSE snímek zobrazující zatlačování primárního arsenopyritu (Asp) bariofarmakosideritem (Pha). B: BSE snímky zobrazující zatlačování kubického bariofarmakosideritu arseniosideritem (Ars). Minerály byly identifikovány pomocí RMS.
- 19 BSE snímky zobrazující zatlačování amorfního yukonitu (Yu) krystalickým arseniosideritem (Ars). Minerály byly identifikovány pomocí RMS.
- 20 Distribuční mapa prvků zobrazující zatlačování arsenopyritu bariofarmakosideritem a arseniosideritem. Minerály byly identifikovány pomocí RMS.
- 21 BSE snímek prvků zobrazující zatlačování arsenopyritu bariofarmakosideritem a arseniosideritem. Minerály byly identifikovány pomocí RMS.
- 22 Ramanova spektra arseniosideritu, yukonitu a bariofarmakosideritu.
- 23 Rozpouštění čistých arzeničnanových fází v Tammově činidle za tmy.



- 24 Rozpouštění čistých arzeničnanových fází v Tammově činidle za světla a 80 °C.
- 25 Výsledky sekvenční extrakce As v profilu A. Na některých intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.
- 26 Výsledky sekvenční extrakce As v profilu B. Na některých intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.
- 27 Výsledky sekvenční extrakce As v profilu C. Na některých intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.
- 28 Výsledky sekvenční extrakce As v profilu D. Ve všech intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.
- 29 Difraktogramy vzorků půdy z profilu A.
- 30 Difraktogramy vzorků haldoviny z profilu B.
- 31 Difraktogramy vzorků půdy z profilu C.
- 32 Difraktogramy vzorků půdy z profilu D.
- 33 Difraktogram těžké frakce z profilu A.
- 34 Difraktogram těžké frakce z profilu B.
- 35 Difraktogram těžké frakce z profilu D.
- 36 Distribuční mapa prvků zobrazující zatlačování ferrihydritu hematitem.
- 37 BSE snímek zobrazující zatlačování ferrihydritu (Frh) hematitem (Hem).
- 38 Složení sekundárních minerálů As z půdního profilu A v diagramu CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  s červeně vyznačenými analýzami fluorescencí.
- 39 Složení sekundárních minerálů As z půdního haldového profilu B v diagramu CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  s červeně vyznačenými analýzami fluorescencí.
- 40 Složení sekundárních minerálů As z půdního profilu D v diagramu CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  s červeně vyznačenými analýzami fluorescencí.

## Seznam tabulek

- 1 Přesnost měření stanovená na standardu NIST 2710a
- 2 Souřadnice GPS pro jednotlivé profily.
- 3 Podmínky oxalátové extrakce pro jednotlivé typy vzorků.
- 4 Navážky mezisítných frakcí a výsledných frakcí po separaci.
- 5 Charakteristika a přehled odebraných vzorků.
- 6 Hlavní minerální fáze identifikované pomocí RTG analýzy
- 7 Koncentrace  $\text{As}_2\text{O}_5$  v sekundárních As fázích.

- 8 Výsledky XRF analýzy vybraných kovů a polokovů z I. etapy odběrů. V kolonce SD jsou uvedeny maximální směrodatné odchylky ze všech vzorků z triplikovaných měření pro daný prvek.
- 9 Kvantitativní analýzy hlavních zájmových prvků ve vzorcích Smolotely.
- 10 Výsledky extrakce půdních a haldových vzorků v  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### **Seznam příloh**

- 1 Výsledky XRF analýzy.
- 2 Kvantitativní analýza zájmových prvků.
- 3 Difraktogramy půdních a haldového vzorku.
- 4 Difraktogramy těžkých frakcí.
- 5 BSE snímek a distribuční mapa prvků.
- 6 Diagramy CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$ .
- 7 Extrakce v  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

## 1. ÚVOD

Arzen je stopový metaloid s výrazným vlivem na životní prostředí kvůli jeho toxicitě projevující se již při velmi nízkých ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) koncentracích (Smedley & Kinniburgh 2002). Arzen se běžně vyskytuje v hydrotermálních rudách, zejména mezotermálních ložiscích zlata (Au), kde se váže primárně do arsenopyritu ( $\text{FeAsS}$ ) a pyritu ( $\text{FeS}_2$ ). Ložiska mohou obsahovat tisíce násobné obsahy As než je jeho průměrná koncentrace ( $1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) v zemské kůře (Craw a Pacheco 2002; Haffert a Craw 2010). Z těchto ložisek se As přirozeným zvětráváním mobilizuje do okolí. V případě těžby a zpracování rudy ovšem obvykle dochází k významnému urychlení mobility As v důsledku působení srážkové vody, která oxiduje a rozpouští As vázaný v pevných důlních odpadech – haldách. Rozpuštěný As se poté uvolňuje do životního prostředí, ve kterém může být toxický pro biotu. Také vysoká biodostupnost As je potenciálním rizikem pro rostliny, zvířata a lidský organismus, ve kterém se vstřebává zejména v trávicím traktu. Biodostupnost i samotná rozpustnost As je však závislá na minerálních fázích, ve kterých je As vázán (Ruby a kol. 2009; Haffert a Craw 2010; Meunier a kol. 2010; Corriveau a kol. 2011). Informace o vazbě As v pevných materiálech jsou proto velmi důležité pro zjištění stability nebo mobility As v půdách a haldách kontaminovaných As (Drahota a Filippi 2009).

V přirozených systémech půd a sedimentů se As vyskytuje v oxidačních stavech  $-III$ ,  $-I$ ,  $0$ ,  $III$  a  $V$ . Oxidační prostředí umožňuje přítomnost fází s trojmocným a zejména pětímocným As. V redukčních podmínkách převládá trojmocný As a nižší oxidační stavy (Bissen a Frimmel 2003; Majzlan a kol. 2014). Z hlediska životního prostředí je důležité distribuci  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$  v přírodních systémech sledovat, protože trojmocné formy As jsou mnohem toxičtější a mobilnější než  $\text{As(V)}$  specie. Kromě redoxních procesů je důležité při studiu chování As v přírodních systémech také sledovat vazbu As, která obvykle zahrnuje sorpci As (zejména na oxidy Fe) a srážení sekundárních minerálních fází As. Podstatný vliv na mobilitu As mají také fyzikálně-chemické vlastnosti půd a sedimentů (Cancés a kol. 2008).

Na území České republiky se nachází lokality, na kterých byly zjištěny anomální koncentrace As v různých sférách životního prostředí. Jedná se zejména o místa spojená s historickou těžbou zlata a dalších kovů v Českém masívu, případně o přírodní geochemické anomálie v nadloží hydrotermálních zrudnění. Typickým příkladem takto postižené oblasti je Mokrsko ve Středních Čechách. Geochemickými a mineralogickými procesy na této lokalitě se zabývali autoři v mnoha odborných pracích (Filippi a kol. 2004, 2007; Drahota a Pertold 2005; Drahota a kol. 2009; Zachariáš a kol. 2014). Typově velmi podobnou, ale z mineralogicko-geochemického hlediska zcela neznámou lokalitou jsou Smolotely u Příbrami. Cílem práce je zhodnotit celkové koncentrace As a zejména charakterizovat vazbu a mobilitu tohoto prvku v důlních odpadech a půdách na této lokalitě.

## 2. SPECIACE ARZENU

Arzen je všudypřítomný prvek v zemské kůře, který se nachází také ve vodě, vzduchu, půdě a biologickém materiálu v mnoha anorganických a organických formách. V současné době je známo přes 560 minerálů arzenu, nejčastěji arzeničnanů, vyskytujících se v životním prostředí (Majzlan a kol. 2014). Zatímco v horninotvorných minerálech se As vyskytuje pouze výjimečně a ve velmi nízkých koncentracích, do sulfidů, zejména nejběžnějšího pyritu ( $\text{FeS}_2$ ), se váže velmi snadno (Nordstrom 2000; Drahota a Filippi 2009). V pyritech arzen(III) primárně substituuje síru, méně často nahrazuje dvojmocné železo (Chouinard a kol. 2005).  $\text{FeS}_2$  mohou obsahovat velké množství arzenu ( $<10\,000\text{ mg.kg}^{-1}$ ), a mohou také mít velký dopad na jeho mobilitu, neboť přítomnost arzenu v krystalové mřížce pyritu urychluje jeho oxidaci (Blanchard a kol. 2007).

Primární arzenové minerály vznikají krystalizací z primárních magmatických fluid, odplyněním magmatu nebo jako produkty hydrotermálních procesů. Sekundární minerály vznikají in situ rozkladem primárních minerálů a mohou také vznikat jejich hydrotermální alterací (Majzlan a kol. 2014). Pokud se primární As fáze (arzenidy, sulfoarzenidy a sulfidy obsahující As) dostanou do těsné blízkosti zemského povrchu např. v důsledku eroze nebo těžební činnosti, nebo pokud dojde ke kontaktu a reakci okysličené podzemní vody s mineralizovanou horninou, dochází k oxidaci primárních As minerálů, jejich rozpuštění a následně k mineralogickým přeměnám. Vysrážení As fází probíhá v případě, že dojde k přesycení roztoku vůči produktům rozpustnosti těchto fází. Tímto procesem vznikají sekundární arzeničnanové fáze jako amorfní (např. yukonit  $(\text{Ca}_7\text{Fe}^{3+}_{15}(\text{AsO}_4)_9\text{O}_{16} \cdot 25\text{H}_2\text{O})$ , pitticit  $(\text{Fe}(\text{AsO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ) a krystalické (např. farmakosiderit  $(\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  a skorodit  $(\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ) Fe(III) arzeničnany, Ca arzeničnany a další skupiny arzeničnanů. Do skupiny sulfoarzeničnanů patří bukovskýit  $(\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ , prvně popsáný na Kaňku u Kutné Hory, nebo zýkait  $(\text{Fe}_{3-4}(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O})$ , který je stabilní ve vlhkém prostředí s konstantní teplotou (Majzlan a kol. 2015). Častými sekundárními fázemi jsou také As oxidy, např. arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), který je velmi toxický a rozpustný, a tedy i nebezpečný pro biotu (Meirer a kol. 2012). Oxyhydroxidy železa (HFO) a Fe oxidy mohou také obsahovat variabilní množství adsorbovaného arzenu. Minerály arzenu jsou mnohdy nacházeny v asociacích s dalšími As fázemi: arseniosiderit  $(\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  s yukonitem a farmakosideritem, arsenolit s realgarem ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), skorodit s As bohatými HFO a jiné.

### 2.1. Arzeničnany

Nejčastěji se vyskytujícími sloučeninami arzenu v životním prostředí jsou arzeničnany, které mají ve struktuře pětimocný As. V této části práce se věnuji vybraným arzeničnanovým minerálům, konkrétně arseniosideritu, minerálům ze skupiny farmakosideritu a yukonitu, které byly nalezeny v rámci této práce na studované lokalitě.

#### 2.1.1. Minerály skupiny farmakosideritu

Minerály farmakosideritové skupiny se velmi často vyskytují společně s Ca-Fe arzeničnany, případně se skoroditem. Farmakosiderity vznikají srážením z roztoků s vysokým obsahem As(V) a nízkým obsahem Fe(III) v podmínkách slabě kyselých a blízkých neutrálnímu pH (Drahota a Filippi 2009). Ve struktuře farmakosideritu často dochází k nahrazování draslíku za Ba, které vede ke vzniku bariofarmakosideritu. Bariofarmakosiderity jsou přírodní arzeničnany vznikající v půdách, haldovém materiálu a horninovém prostředí s vysokým obsahem barya, jehož původ může být např. v K-živcích (Drahota 2009; Drahota a Filippi 2009).

Do skupiny farmakosideritu řadíme např. alumofarmakosiderit ( $\text{KAl}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ), který chemicky odpovídá insekticidu zvaného arsalumin, a hydroniumfarmakosiderit ( $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_4\text{As}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Mills a kol. 2010). Velké množství látek strukturně podobných farmakosideritu bylo připraveno synteticky. Tato mikroporézní struktura je vhodná např. k adsorpci organických látek, a proto je v průmyslu hojně využívána (Birkmann a kol. 2017). Také velmi dobře váže radioaktivní prvky stroncium a cesium (Drahota a Fillipi 2009).

### 2.1.2. Ca-Fe arzeničnany

Dosud byly popsány tři Ca-Fe arzeničnanové minerály. V této práci se zabývám arseniosideritem a yukonitem, které jsou stabilní v pH neutrálních podmínkách a vyskytují se jak v přírodně kontaminovaných půdách tak haldovém materiálu (Drahota a Fillipi 2009).

#### Yukonit

Yukonit je amorfni hydratovaný Ca-Fe arzeničnan, který byl prvně objeven na lokalitě Tagish Lake, Yukon v Kanadě J. Tyrrellem a R. Grahamem v roce 1913 (Gomez a kol. 2010). Yukonit je poměrně vzácně se vyskytující mineraloid zaznamenaný pouze na několika dalších lokalitách, např. Redziny v Polsku (Pieczka a kol. 1998), Nové Skotsko, Kanada (Walker a kol. 2009) nebo na Kamčatce, Rusko (Garavelli a kol. 2009). Nejčastěji se yukonit vyskytuje jako amorfni, gelovitý agregát, případně jako nepevněný materiál tmavě hnědé barvy. Yukonit velmi často koexistuje a koprecipituje s dalšími fázemi, a proto určení a případná separace čistého yukonitu od ostatních minerálů (např. goethitu a skoroditu) je velmi obtížné. Také je strukturně velmi podobný arseniosideritu, se kterým je velmi často společně asociován (Paktunc a kol. 2004; Gomez a kol. 2010).

Yukonit vzniká na hydrotermálních ložiscích rud, ve kterých je As vázán do sulfidů (např. arzenopyrit nebo gersdorffit ( $\text{NiAsS}$ )) a arsenidů (např. nikelin ( $\text{NiAs}$ )) (Riveros a kol. 2001). Během oxidace těchto minerálů dochází k uvolnění a rozpuštění As ve vodných roztocích a následnému transportu. Imobilizace a následný průběh vysrážení arzenu z takových roztoků je obvykle závislý na molárním poměru  $\text{Fe(III)}/\text{As(V)}$ . Při poměru  $\text{Fe}/\text{As} \geq 3$  se nejdříve v neutrálních podmínkách formují amorfni ferrihydrity případně pitticity a následným zráním těchto fází může při vysoké aktivitě  $\text{Ca}^{2+}$  dojít ke vzniku yukonitu (Jia a Demopoulos 2008; Gomez a kol. 2010).

#### Arseniosiderit

Název je odvozen od prvků, které primárně arseniosiderit tvoří: arzenu a železa (z řečtiny sideros). Arseniosiderity se velmi často vyskytují jako jehlicovité agregáty narezavělé hnědé barvy (Filippi a kol. 2007). Tyto krystalické útvary vznikají zráním z amorfniho yukonitu, ale také se mohou formovat v celistvé útvary při zatlačování kubického farmakosideritu (Drahota a kol. 2009, Paktunc a kol. 2015). Od yukonitu není možné arseniosiderit odlišit chemickou analýzou, ale např. použitím Ramanovovy mikrospektrometrie (RMS), kde je možné ve výsledných spektrech indikovat přítomnost skupiny  $\text{HAsO}_4^{2-}$  o vlnové délce cca  $936\text{ cm}^{-1}$  (Gomez a kol. 2010). Arseniosiderity se poměrně často vyskytují v asociaci s dalšími As fázemi, zejména yukonitem, skoroditem a jarositem ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). V případě asociace s HFO mohou HFO obsahovat zvýšené koncentrace Ca a As, které spolu dobře korelují a naznačují tak koprecipitaci obou fází (Paktunc a kol. 2004). Čistá zrna arseniosideritu se objevují výjimečně, obvykle jen jako mikroskopické agregáty (Filippi a kol. 2007). Z předešlých pozorování na lokalitách s vysokými koncentracemi As vyplývá, že arseniosiderit je

poměrně stabilní fázi v životním prostředí. Je to dáno vysokou aktivitou vápníku v neutrálních podmínkách, který snižuje jeho rozpustnost (Drahota 2009).

### 3. ARZEN V PŮDÁCH

Mobilita arzenu v půdách je zejména závislá na pH, redoxních podmínkách a molárním poměru Fe/As. Obecně platí, že s poklesem poměru Fe/As stoupá mobilita arzenu v životním prostředí (Paktunc a kol. 2015). Důležitou roli hraje také redoxní potenciál (Eh) a sorpční schopnost látek v daném prostředí (Bissen a Frimmel 2003; Paktunc a kol. 2015). Sorpce může probíhat na HFO, Fe oxidy, Mn oxidy, jílové minerály a také na organické látky. Amorfni sloučeniny sorbují více arzenu, protože mají větší měrný povrch (Paktunc 2003). U HFO navíc arzen vstupuje do volných hydratovaných struktur (Bissen a Frimmel 2003).

Pro imobilizaci arzenu v půdách jsou vhodné neutrální podmínky a vysoký redoxní potenciál. Primární sulfidické minerály obsahující As jsou stále za redukčních podmínek, ale rozpouštějí se v oxidačním prostředí. Nižší pH urychluje oxidační rozpouštění primárních sulfidů vlivem mikrobiální katalýzy. Rozpuštěný As je transportován ve vodném roztoku a k jeho vysrážení dojde při přesycení roztoku vůči novotvořeným fázím (Bissen a Frimmel 2003; Svoboda 2012; Majzlan a kol. 2014).

V půdním redukčním prostředí bývá arzen vázán na HFO a Fe, Mn oxidy vlivem adsorpce. Povrchová komplexace, nebo společné srážení jsou důležitým kontrolním mechanismem mobility As v mnoha přírodních systémech. Uvolňování adsorbovaného As dochází v důsledku změny pH nebo redoxního potenciálu (Svoboda 2012; Corriveau a kol. 2011).

#### 3.1. Přírodní geochemické As anomálie

K akumulaci velkého množství As v půdách dochází velmi často v důsledku antropogenní činnosti (např. těžba a úprava rudy, průmyslová a zemědělská činnost). Vznik přírodních geochemických anomálií vlivem přirozené zvětrávání je oproti tomu dlouhodobý proces, během kterého dochází k oxidaci arzenové mineralizace v horninovém podloží na kontaktu s podzemní vodou a následnému uvolňování arzenu. Rozpuštěný arzen může být poté transportován v roztoku do půd, kde se v důsledku přesycení vysráží v podobě sekundárních fází. Přístup vody k arzenové rudě je dán pórovitostí a propustností horninového prostředí. V nepevných horninách s velkou porozitou jako jsou štěrky a písky přenáší podzemní voda As snadno na větší vzdálenosti a tím nedochází k přesycení a srážení sekundárních fází As. Rozsah a rychlost oxidace závisí na reliéfu krajiny, geologických podmínkách a podnebí. Relativně teplé podnebí urychluje oxidaci. Mobilita As je poměrně odlišná od dalších potenciálně toxických kovů a polokovů, protože arzen je mobilní v širokém rozsahu pH od extrémně kyselých po alkalické (Majzlan a kol. 2014; Khorasanipour a Esmailzadeh 2015). Odlišností přirozené geochemické anomálie od antropogenní kontaminace, kde jsou velmi často vysoké koncentrace As ve svrchních vrstvách půdy, bývá různé koncentrační rozložení As v půdním profilu (Majzlan a kol. 2014).

Podmínky vzniku přirozené kontaminace jsou závislé na více faktorech, zejména pak na geochemických procesech, které provázejí její vznik. Kromě výše zmíněného rozpouštění As v podzemní vodě může být arzen potenciálně transportován v důsledku geotermálních procesů (Smedley a Kinniburgh 2002). Takto kontaminované půdy vznikají v aktivních magmaticko-sedimentárních systémech (Khorasanipour a Esmailzadeh 2015).



Chemický typ sekundárně vysrážených minerálů je závislý na chemickém složení primárních minerálů, chemickém systému v půdě, pH a redoxním potenciálu. Obecně se v nejběžnějších sekundárních As fázích opakují stejné prvky. Hlavními konstrukčními složkami sekundárních minerálů jsou As(V) a Fe(III); pokud se jedná o oxidované sekundární sloučeniny je také základním prvkem kyslík (Bossy a kol. 2010; Majzlan a kol. 2014). Chemické půdní systémy jsou odrazem horninové prostředí. Nejčastějším systémem je K-Ba±Ca-Fe(III)-As(V)-H<sub>2</sub>O. Tento systém vzniká zvětráváním alumosilikátů a sulfidických rud v oxidačních podmínkách. Typickým příkladem jsou granodiority s křemen-sulfidickou mineralizací (Majzlan a kol. 2014). Příkladem může být již v úvodu zmíněná lokalita Mokrsko v České republice, nebo Saint-Yrieix-la-Perche ve Francii (Bossy a kol. 2010). Protože tento chemický systém obsahuje zvýšené množství barya, častým sekundárním minerálem As je bariofarmakosiderit. Dalšími typickými sekundárními fázemi tohoto systému jsou arseniosiderit, farmakosiderit a skorodit (Morin a kol. 2002; Majzlan a kol. 2014). Předpokládá se, že z primární rudy, kterou nejčastěji bývá arzenopyrit a löllingit (FeAs<sub>2</sub>), vznikají nejdříve amorfní HFO, minerály skupiny farmakosideritu nebo skorodit, které se později při zvýšené aktivitě Ca<sup>2+</sup> a zvýšeném pH transformují na arseniosiderit (Drahota a kol. 2009, Majzlan a kol. 2014).

V kyselém prostředí horninového podloží se sulfidickými rudami bohatými na olovo vznikají sekundární minerály v systému Pb±Ba-Fe(III)-As(V)-H<sub>2</sub>O. Běžně se vyskytujícími sekundárními fázemi na těchto lokalitách jsou Fe oxidy s adsorbovaným Pb (goethit, hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) nebo Pb arzeničnany jako např. schultenit (PbHAsO<sub>4</sub>) (Gómez-Parrales a kol. 2011; Majzlan a kol. 2014).

Přírodní chemický systém Fe(III)-As(III,V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O, který je bohatý na síru byl popsán na zlatonosném ložisku Ashanti v Ghaně (Bowell 1992). V tomto systému vzniká poměrně velké množství sekundárních As fází: Fe oxidy, HFO, bukovskýit, kaňkit, arsenolit a skorodit. Vysoký obsah sulfidů v podloží, lateritické zvětrávání hornin způsobené tropickým podnebím a nízká hladina podzemní vody vedou ke vzniku těchto minerálů spíše typických pro důlní odpady (Majzlan a kol. 2014).

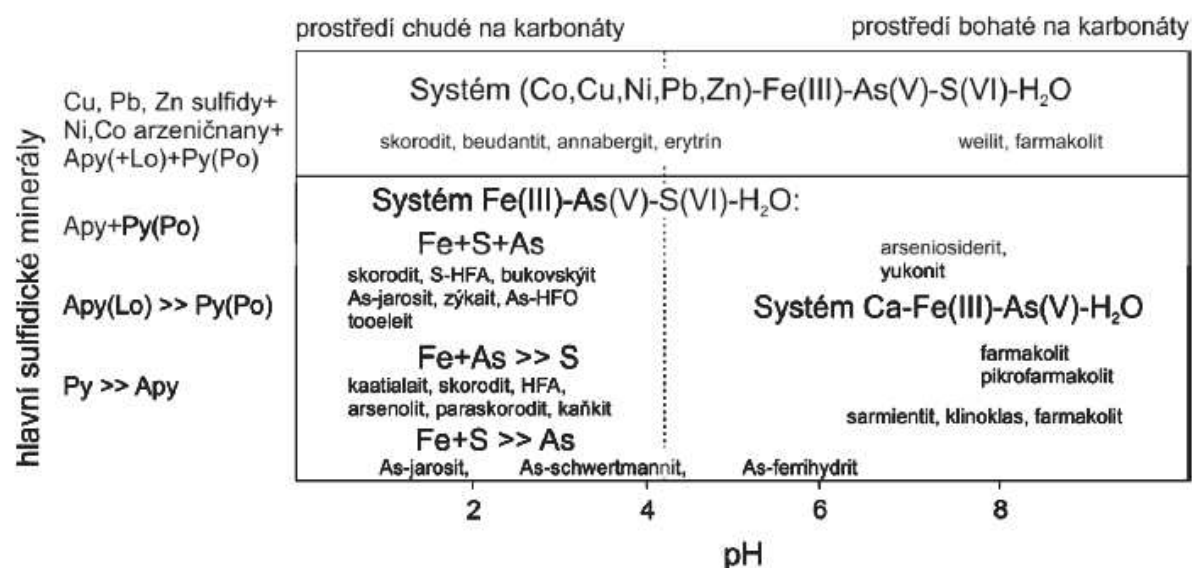
#### 4. ARZEN V HALDOVÉM MATERIÁLU

Historické důlní odpady existují po celém světě jako dědictví po těžební činnosti. Tato místa jsou četná a jsou typicky spojena se zvýšenou koncentrací arzenu v důsledku přítomnosti primárních As minerálů v těžené rudě. Významnou objemovou složkou hald je hlušina, která neobsahuje zájmovou surovinu ve významném množství a bývá uložena ve spodních částech hald, protože se odtěží a uloží jako první materiál. Vytěžený haldový materiál je často ukládán v bezprostřední blízkosti těžby a je složením velmi heterogenní v závislosti na těžené surovině a geologických podmínkách ložiska. Menší částice vzniklé např. při drcení či mletí zvyšují měrný povrch celé haldy a tím i reaktivitu a případně mobilitu prvků. Vyplňují také prostor mezi většími fragmenty haldového materiálu. Prostorem mezi většími fragmenty snadno proteče dešťová voda, proto bývá hladina podzemní vody v hrubozrnných haldách až pod haldovým materiálem. Díky tomu jsou v haldách oxické podmínky a vzdušný kyslík zajišťuje rychlejší oxidaci materiálu (Smith a Beckie 2003).

##### 4.1. Arzenové systémy v haldách

Sekundární minerály arzenu nebývají na všech lokalitách stejné, protože odráží geologii ložiska a chemické procesy v daném haldovém materiálu. V haldách vzniká srážením a krystalizací velké množství sekundárních fází, které může být složité klasifikovat. Majzlan a kol. (2014) vytvořili tři chemické systémy (Obr. 1), které se často vyskytují v haldách a které mají tři společné koncové členy

ve složení primárních rud. Těmi chemickými systémy jsou: 1. Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O, 2. Ca-Fe(III)-As(V)-H<sub>2</sub>O, and 3. (Co,Cu, Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O.



Obr. 1. Geochemické systémy distribuce sekundárních As minerálů v haldovém materiálu v závislosti na složení primárních rud a pH. (Asp - arzenopyrit, Lo – löllingit, Po - pyrrhotin, Py - pyrit). (Majzlan a kol. 2014).

#### 4.1.1. Systém Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O

Primární arzenonosnou rudou a zdrojem As je v tomto systému arzenopyrit nebo pyrit s absorbovaným As. Zbytkové sulfidy z úpravy rudy se ukládají na haldách, kde oxidují a dávají vznik kyselému až velmi kyselému prostředí ( $\text{pH} \leq 4$ ). Za těchto podmínek se ze sulfidů do roztoků rozpouštějí As, Fe a sírany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), které se při přesycení roztoku vysráží v podobě sekundárních minerálů. V tomto systému velmi často vznikají sulfoarzeničnany díky velkému množství rozpuštěné síry, dále Fe oxidy, HFO, jarosit, skorodit a další. Typ vzniklého sekundárního minerálu je závislý na poměru primárních minerálů (sulfidů, sulfoarzenidů a arzenidů) a obsahu As v daných rudách. Na základě relativního poměru primárních minerálů je tento systém rozdělen na tři typy (Majzlan a kol. 2014).

##### Fe+S>>As

Zdrojem arzenu v haldě je nejběžnější sulfid – pyrit, proto se tento typ vyskytuje nejčastěji. Protože je v tomto systému velké množství železa, budou ze sekundárních fází vznikat převážně HFO a Fe oxidy s adsorbovaným As. K těmto procesům dochází v haldách vzniklých např. těžbou nekvalitního sulfidického uhlí (Majzlan a kol. 2014).

##### Fe+As>>S

Je zřejmé, že v tomto typu se oxidují především rudy s vyšším obsahem arzenu a železa, tedy arzenopyrit a löllingit. Díky vyššímu obsahu As je molární poměr Fe/As nižší ( $< 3$ ) než u typu Fe+S>>As, a proto zde mohou vznikat sekundární minerály, jako jsou Fe(III) arzeničnany (skorodit a kaňkit) a As oxidy (arsenolit), dále pak HFO. Zajímavostí je možnost vysrážení velmi vzácného



kaatialaitu ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), který krystalizuje za extrémně nízkého pH ( $<1$ ) (Majzlan a kol. 2014).

#### Vysoké koncentrace Fe, As a S

V tomto typu jsou typické vysoké koncentrace všech tří sledovaných prvků, takže tento chemický systém vzniká oxidací velkého množství primárních As minerálů. Důležitá je hojná přítomnost zejména arzenopyritu, který doplňuje pyrit nebo pyrrhotin ( $\text{Fe}_{0,83-1}\text{S}$ ). Jako v předchozím typu je pro vznik sekundárních minerálů podstatné velmi nízké pH, během kterého mohou vznikat sulfoarzeničnany (např. bukovskýit a zýkait), arzeničnany (zejména pitticit a skorodit) a sírany. Přítomnost sulfoarzeničnanů je obecně poměrně vzácná, protože vznikají za specifických geochemických podmínek. Bukovskýit krystalizuje zejména v haldovém materiálu, ve kterém jsou přítomny jíly. Naproti tomu pro vysrážení zýkaitu je potřebné otevřené pórovité prostředí (Majzlan a kol. 2012; Majzlan a kol. 2014).

#### 4.1.2. Systém Ca-Fe(III)-As(V)-H<sub>2</sub>O

Pro tento systém je důležitá přítomnost velkého množství vápníku, a proto během oxidace primárních As minerálů v haldách také dochází k rozpouštění kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) nebo dolomitu ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ). Protože jsou zde přítomné karbonáty, mají roztoky s rozpouštěným As, Fe a Ca neutrální až lehce zásadité pH. V těchto podmínkách se As primárně váže do HFO a Fe oxidů. Na vznik sekundárních fází má velký vliv molární poměr Fe/As. Pokud je nízký ( $<3$ ), vstupuje do reakcí vápník za vzniku Ca-Fe arzeničnanů, zejména arseniosideritu a yukonitu, nebo jen Ca arzeničnanů. Důležitým faktorem je také obsah síranů. Pokud je jejich koncentrace vysoká, ke vzniku Ca-Fe arzeničnanů nedochází, neboť dochází ke snížení koncentrace rozpouštěného Ca vlivem srážení sádrovce ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Majzlan a kol. 2014).

#### 4.1.3. Systém (Co,Cu,Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O

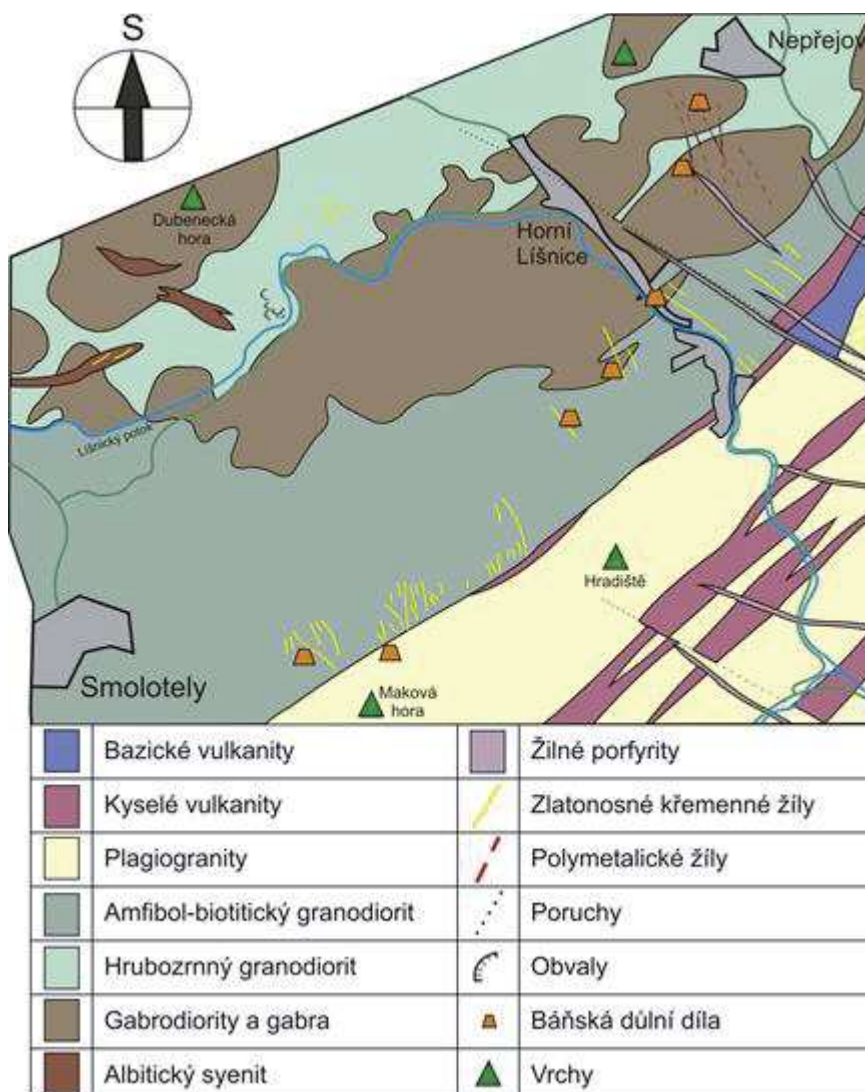
Rudy s vysokým obsahem As bývají obvykle polymetalické, proto do reakcí kromě arzenu a železa vstupují další kovy a polokovy jako Co, Cu, Ni, Pb a Zn. Protože se dané prvky rozpouštějí v roztocích jako kationty, snadno vytváří vazbu s arzeničnanem. Nově vzniklé minerály vytvářejí nejčastěji tenké povlaky nebo krusty, které obalují primární minerály. Takto vzniklé arzeničnany nejsou ovšem v haldových materiálech příliš běžné, protože obsah Co, Cu, Ni, Pb a Zn je v rudách velmi nízký, takže do srážecích reakcí s arzeničnanem primárně vstupuje železo. Asi nejvýznačnějším sekundárním minerálem v tomto systému je beudantit ( $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), který se často vyskytuje společně se skoroditem nebo jarositem. Dalšími arzeničnany jsou erytrín ( $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) a annabergit ( $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (Majzlan a kol. 2014).

## 5. STUDOVANÁ LOKALITA

Smolotelsko – líšnický rudní revír se nachází ve Středočeském kraji v okrese Příbram. Ze severovýchodu je geograficky omezen obcí Nepřejov a osadou Lipiny, z jihovýchodu obcí Dolní Líšnice, z jihu vrchem Maková, z východu obcí Smolotely a ze severu Dubeneckou horou. Jedná se o rovinaté až mírně svažité území s nízkou mírou půdní eroze. Klimaticky spadá do mírného pásu s poměrně stálými teplotami (průměrně 7 – 8 °C) a mírnou vlhkostí. Roční úhrn srážek (550 – 650 mm) je lehce nižší, než je průměrná hodnota v České republice (700 mm) (Vumop 2017).

### 5.1. Geologie

Jedná se o nejjižnější zlatonosné ložisko Jílovského pásma, ve kterém ke zrudnění nedochází přímo v horninách Jílovského pásma, ale na kontaktu s granitoidy středočeského plutonu (Obr. 2). Zrudnění má délku cca 4 km, není však po celé délce identické, nejintenzivnější je na severním svahu vrchu Maková a mezi obcemi Horní Líšnice a Nepřejov. Styk obou horninových jednotek je reprezentovaný přítomností těles plagiogranitů různého stupně metamorfózy (Morávek a kol. 1992).



Obr. 2. Geologická mapa Smolotelsko-líšnického rudního revíru (data převzata z Morávek 1992).

Různorodé složení granitoidů je ovlivněno mnoha aspekty, zejména pak kontaminací vulkanickými horninami jílovské pásma a postmagmatickými hydrotermálními pochody, které vedou ke vzniku těles albititů označovaných jako tzv. smolotelský syenit (Pivec 1983).

Podle Morávka (1992) jsou ve Smolotelsko-líšnickém rudním revíru nejčastějšími horninami amfibolické syenity, amfibol-biotitické diority a již zmíněná tělesa granodioritů a albititů. Poměrně rozsáhlá tělesa středně zrnitých amfibol-biotitických dioritů s drobnými intruzemi granodioritů se nachází v okolí Dubenecké hory. Směrem do hloubky dochází k jejich postupné albitizaci až do úrovně mezi 70 a 80 metry, kde je stupeň přeměny nejvyšší. Ve vyšších hloubkách dochází ke střídání poloh albititu a granodioritu. V hloubce 100 metrů byla objevena výrazná tektonická porucha, která je částečně tmelena kalcitem. Typickými jevy pro tuto lokalitu jsou alterace a nadrcení hornin (Seidl 1991).

V okolí vrchu Maková se nachází hrubozrnné až středně zrnité, načervenalé granity mladšího stáří, které jsou nejspíše intruzivního charakteru. V těchto strukturách se také nachází významné arzenopyritové zrudnění. Jižní svah vrchu Maková je tvořen rozhraním vyvřelých a metamorfovaných hornin, které je reprezentované migmatity a přechodnými horninami (Bluendl 1957; Seidl 1991).

## 5.2. Mineralogie

Zlatonosné žíly a žilky mají převážně SZ - JV směr a jsou tedy přibližně kolmé k průběhu Jílovského pásma. Žíly jsou vyvinuty v hlavní zóně zrudnění, mají nepravidelný průběh a jsou různě mocné – od několika cm až po 80 cm (Bernard a kol. 1986; Morávek a kol. 1992). Žíly jsou vyplněny převážně křemenem ( $\text{SiO}_2$ ) a sulfidickými minerály, z nichž nejhojněji se vyskytuje arzenopyrit (Morávek a kol. 1992). Z dalších rudních minerálů jsou zastoupeny zejména pyrit, bismutin ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), kobellit ( $\text{Pb}_{11}(\text{Cu},\text{Fe})_2(\text{Bi},\text{Sb})_{15}\text{S}_{35}$ ), telluridy ( $\text{XTe}^{2-}$ ) a místy častý scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ) (Morávek a kol. 1992).

Ze studie Bluendla (1957) vyplývá, že nejstarším minerálem vyskytujícím se v zlatonosných žilách je pyrit, který vznikl jako bazické reziduum při tuhnutí magmatu. Jeho struktura zůstala zachovalá a není tedy nadrcen a rozptýlen jako pyrhotin ( $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ ), který pyrit často obklopuje. Zrudnění arzenopyritu probíhalo nejspíše v pozdější době a je pravděpodobně vázáno na vznik žulového masivu východně od Smolotel (Bluendl 1957).

Zlato je velmi jemnozrnné o ryzosti 800 – 970. Obsahy Au mohou dosahovat až 80 g/t, ale většina žil průměrně obsahuje kolem 2 g Au/t (Morávek a kol. 1992). Žíla č. 2 o délce 188m vykazuje nejbohatší zrudnění ze všech 39 pozorovaných žil a to  $> 3$  g Au/t. Tato křemen-arzenopyritová žíla se nachází severozápadně od obce Smolotely v blízkosti vrchu Maková a zlato není vázáno pouze na tuto žílu, ale vyskytuje se i v okolních granodioritech, které jsou zlatonosným zrudněním impregnovány (Morávek a kol. 1992). Zajímavá je zde korelace mezi zlatem a arzenopyritem. Čím vyšší je obsah arzenopyritu v žilovině, tím klesá množství zlata; naopak zvýšené množství Au mohou indikovat vyšší koncentrace bismutu a kadmia (Bluendl 1957; Seidl 1991).

Obdobný charakter Au zrudnění jako v okolí vrchu Maková se projevuje také pod Dubeneckou horou, kde jsou významně zastoupeny načervenalé albitity vzniklé z různých typů granitoidů. Zlato se zde koncentruje do hematitu a zejména do kalcitu (až 2300 ppb) (Pivec 1983). Průměrné obsahy Au v albititech jsou velmi nízké, tudíž Morávek (1992) předpokládá, že zlato pochází z granitického detritu. Vysokých koncentrací v albititech však může dosahovat arzenopyrit, který je obsažen v křemenných žilách a žilkách prostupujících horninovým prostředím (Bluendl 1957).

Oblast mezi Horní Líšnicí a Nepřejovem je kromě zlata známa žilným zrudněním polymetalických rud se zvýšeným obsahem stříbra. Žíly mají malou mocnost (do 10 cm) a jsou karbonátového a



křemenného charakteru. Z rudních minerálů je v této mineralizaci častý sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), pyrit, chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), pyrotin, markazit ( $\text{FeS}_2$ ), arzenopyrit a galenit ( $\text{PbS}$ ), ve kterém je právě stříbro vázáno (obsah 0,3% Ag) (Kratochvíl 1964; Morávek a kol. 1992).

### 5.3. Historie

První zprávy o důlní činnosti ve Smolotelsko-líšnickém revíru pocházejí z dob Lucemburků. Konkrétně se o zlatém dole v Líšnici zmiňuje roku 1338 zástavní list Jana Lucemburského, dle kterého je povoleno Ubislavovi z Neřestec rýžovat na blízkém potoce Lesnice (dnes Líšnický potok) (Valta 1936). O pozůstatky těžby z dob pozdního středověku se v průběhu 19. století zajímali J. Grimm, který studoval stařiny v okolí obce Líšnice, a F. Pošepný, který popsal relikty šlichové prospekce v okolí Líšnické potoka. Prof. Ježek následně potvrdil, že nejstarší pozůstatky těžby (např. zuhelnatělá dřeva) pocházejí již ze 14. století (Morávek a kol. 1992; Valta 1936). Další pozůstatky po středověké těžbě zlata byly nalezeny na svahu Dubenecké hory, pod vrchem Maková a v okolí silnice z Milína do Smolotel (Valta 1936).

Během průzkumných prací na počátku 19. století byl objeven stříbrnosný galenit, a proto roku 1808 započala těžba na Rudolfově žile u Nepřejova a o 10 let později byla otevřena štola Gutglück (Dobré štěstí) sahající do hloubky 75 m, aby po několika letech těžba ustala z důvodu nerentability (Morávek a kol. 1992; Valta 1936). Roku 1819 byl znovuotevřen historicky důl u Líšnice, kde se nejdříve těžilo stříbro a později dobývalo zlato z křemenců (Valta 1936).

V průběhu dalších cca 100 let bylo vyraženo několik štol, z nichž nejdelší Dědičná štola sv. Františka (Obr. 3) měřila téměř 300 m, ale masivně se zlato začalo těžit až 8. října 1933 u Smolotel na místě zvaném U Buku (Obr. 4). Zde byl poprvé ve Smolotelsko-líšnickém revíru objeven arzenopyrit, který se stal vedlejší těženou surovinou. Postupně se těžba zaměřuje také na vrch Maková. Zde došlo k otevření dolu Pod Makovou, který byl následně propojen překopem s dolem U Buku (Valta 1936). Těžba zde probíhala pouze po dobu tří let, roku 1939 byly práce na obou dolech ukončeny (Bluemel 1957).



Obr. 3. Dědičná štola sv. Františka (2004) (<http://www.mining.cz/TEXTY/H-Lisnic/Foto.htm>).



Obr. 4. Důl z oddělení U Buku (1936) (<http://www.mining.cz/TEXTY/H-Lisnic/S-HL.htm>).

V dnešní době se Smolotelsko-líšnický revír řadí do kategorie prognózních zdrojů a jeho ekonomický význam je velmi omezený, protože většina zásob byla již vytěžena. V úvahu by potenciálně připadala těžba hlubinná, protože koncentrace zájmových prvků jsou vyšší ve spodních partiích. S přihlédnutím k životnímu prostředí, střetu zájmů a k vybudované zástavbě se jeví hlubinná těžba také jako vhodnější způsob těžby (Seidl 1991; Starý a kol. 2014).

#### 5.4. Metalometrie půd

Ke konci 80. let 20. století proběhl v Jílovském pásmu metalometrický průzkum půd (Obr. 5 v kapitole Metodika) za účelem nalezení potenciálních zdrojů Au a dalších kovů (Seidl 1991). Vzorován byl půdní horizont B2 pomocí souprav EP-10 a Stihl v pravidelné síti 125x25 metru ze které bylo odebráno přes 3000 vzorků (Seidl 1991). V oblasti Smolotelsko-líšnického revíru tato studie odhalila zvýšené koncentrace některých prvků indikujících Au mineralizaci, zejména arzenu. Anomální koncentrace As byly zjištěny zejména v okolí obcí Smolotely, Smolotelky a západním směrem od obce Horní Líšnice. Bismut, který je zde také spjat s mineralizací Au, se vyskytuje ve zvýšené míře pouze v oblasti Horní Líšnice. Nevýrazné anomálie Pb a Zn jsou ovlivněny litologií; tyto prvky jsou vázány na vulkanity jílovského pásma (Seidl 1991). Zbylé kovy vykazují standardní nebo slabě zvýšené koncentrace.

## 6. METODIKA

Za účelem zjištění vazby arzenu v půdách a haldovém materiálu na lokalitě Smolotely byly práce rozděleny do dvou etap. V první etapě proběhla rekognoskace lokality pomocí studia archivních materiálů a předběžné chemické analýzy vzorků povrchových půd a haldového materiálu pomocí přenosného XRF. Z tohoto studia jsme získali podklady pro výběr lokalit, které byly v rámci druhé etapy prací podrobeny detailnímu geochemicko-mineralogickému výzkumu.

### Použité chemikálie

Deionizovaná voda Milli-Q, 18,2 MΩ/cm, (Merck Millipore)

Destilovaná voda Demiwa 5roia (Watek)

Dusičnan amonný,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , p.a. (Lach:Ner)

Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , (Penta)

Glycerin bezvodý  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , p.a. (Penta)

Hydrogenarzeničnan disodný heptahydrát,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Fluka)

Kyselina dusičná,  $\text{HNO}_3$ , 65 %, p.a. (Lach:Ner)

Kyselina chlorovodíková,  $\text{HCl}$ , 35 %, p.a. (Lach:Ner)

Kyselina šťavelová,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Penta)

Síran vápenatý dihydrát,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Penta)

Síran železitý pentahydrát,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Lach:Ner)

Šťavelan amonný,  $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Penta)

### 6.1. Odběr a úprava vzorků – I. etapa

Za účelem stanovení celkových koncentrací prvků (zejména pak koncentrací arzenu), porovnání těchto hodnot s koncentracemi naměřenými v minulosti (Seidl 1991) a dále pro základní rekognoskaci dané lokality, bylo 15. dubna 2016 odebráno 29 pevných vzorků z předem vytipovaných míst severovýchodního okolí obce Smolotely. Tato odběrová místa byla vybrána na základě studia geologických a metalometrických map tak, aby komplexně reprezentovala danou oblast ve vztahu k cílům práce. 22 vzorků bylo půdních a 7 vzorků pocházelo z odvalů a hald.

Jednotlivé vzorky byly odebírány z povrchových hloubek 0 – 20 cm pomocí ručního půdního vrtáku značky Eijkelkamp a následně se uzavřely v PE sáčkích, které se transportovaly z lokality do laboratoří ÚGMNZ PŘF UK Praha-Albertov k jejich úpravě a zpracování.

Zde se vzorky z PE sáčků vyjmuly a rozprostřely na filtračních papírech k vysušení. Proces sušení probíhal při běžné pokojové teplotě (20 – 25 °C) po dobu tří dnů. Následně byly vzorky prosítovány nerezovým sítem značky Retsch Test Sieve, abychom získali zrnitostní frakci < 2 mm. Takto zhomogenizovaný materiál byl připraven k chemické analýze metodou XRF.

## XRF analýza

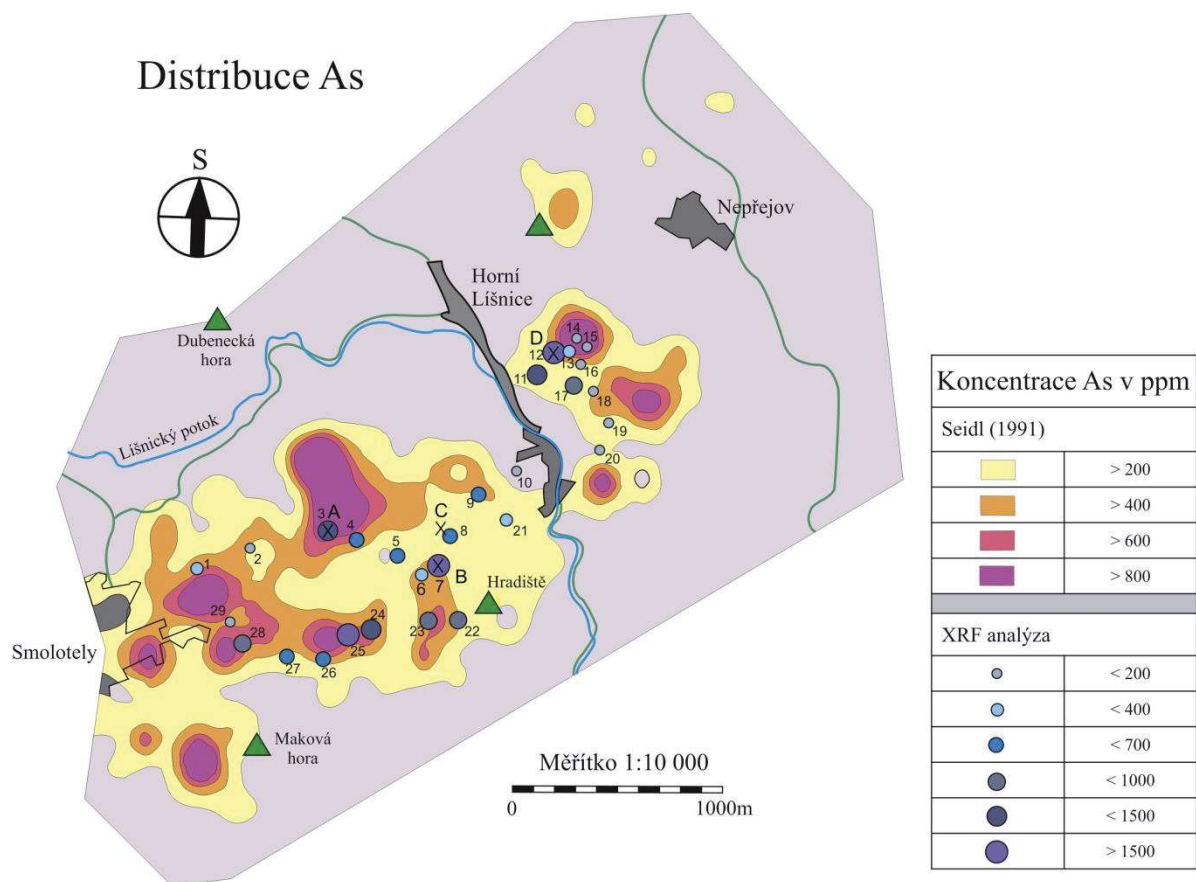
Metoda rentgenové fluorescence byla vybrána k přibližnému stanovení celkových koncentrací prvků u jednotlivých vzorků. Měření proběhlo pro každý vzorek triplicovaně a bylo provedeno pomocí mobilního spektrometru Niton™ XL3t XRF Analyzer od společnosti Thermo Fisher Scientific s předdefinovaným režimem Soil měřící koncentrace prvků: S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Au, Hg, Pb, Th a U. Pro účely ověření přesnosti měření byl na počátku a na konci měření analyzován standard NIST 2710a kontaminované půdy (Montana I Soil).

Přesnost měření se stanovila porovnáním certifikovaných a naměřených hodnot standardu NIST 2710a pro prvky As, Fe a Ca (Tab. 1). Naměřené hodnoty pro tyto prvky se pohybovaly v rozmezí 84 – 113% certifikovaných hodnot. Reprodukovatelnost pro arzen ze tří měření v každém vzorku byla v rozmezí od 2 do 19 %; průměrně dosahovala 7,4 %. Naměřená data se rozdělila do šesti kategorií podle koncentrace As a byla zakreslena do metalometrické mapy distribuce As (Obr. 5) v programu CorelDraw X4.

Tab. 1 Přesnost měření stanovená na standardu NIST 2710a.

| Hodnoty             | As<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Fe<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Ca<br>mg.kg <sup>-1</sup> |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| certifikované       | 1540 ± 100                | 43200 ± 800               | 9640 ± 450                |
| naměřené            | 1733 ± 73                 | 46100 ± 1 422             | 8114 ± 293                |
| <b>Přesnost (%)</b> | <b>12,5</b>               | <b>6,7</b>                | <b>18,8</b>               |





Obr. 5. Metalometrická mapa Smolotelsko-lišnického revíru (podle Seidl 1991) se zakreslenými hloubkovými profily A – D (II. etapa).

## 6.2. Odběr a úprava vzorků – II. etapa

Na základě dat získaných z XRF analýzy a předchozí rekognoskace lokality byla vybrána 4 odběrová místa A – D (Obr. 6, Tab. 2) pro získání hloubkových půdních/haldových profilů. Byly vybrány tak, aby reprezentovaly různé materiály (půda vs. haldový materiál) obsahující vysoké koncentrace arzenu, různé půdní typy na lokalitě (kambizem vs. glejová půda) a také prostorově postihovaly celý rudní revír. Odběr byl proveden 23. 6. 2016. Profily byly vyhloubeny manuálně nerezovým rýčem značky Fiskars. Odběr vzorků v profilech se prováděl pomocí nerezové lopatky Fiskars nebo ručním půdním vrtákem. Odběrové intervaly byly zvoleny na každém profilu unikátně na základě morfologických odlišností (barva a textura půdy/haldy) a neměly proto jednotnou mocnost. V případě půd odběrové intervaly odpovídaly půdním horizontům. Vzorky byly v terénu konfrontovány s Munsellovou tabulkou barevnosti půd. Odebrané vzorky se uzavřely do PE sáčků (množství činilo cca 300 – 1300 g) a poté byly transportovány do laboratoří ÚGMNZ PřF UK Praha-Albertov k jejich úpravě a zpracování. V profilu C, který jako jediný vykazoval redukční podmínky vlivem vysoké hladiny podzemní vody, byly vzorky odebrány do PE sáčků za podmínek zamezující přístup vzduchu.





Obr. 6. Odběrové lokality A – D.

Profil A (odpovídající lokalitě č. 3 v obr. 5) se nachází v mírném svahu na zatravněné louce. Jedná se o půdu, která je klasifikována jako kambizem. Mateční hornina je tvořena amfibol – biotitickými granodiority. Půdní profil byl vyhlouben do hloubky 50 cm, ve které již zastihl navětralou mateční horninu. Tento profil se rozdělil do pěti odběrových intervalů: A1 – A5.

Profil B (odpovídající lokalitě č. 7 na obr. 5) se nalézá na vrcholu pinky v lesním porostu. Jedná se o haldový materiál po těžbě zlata, který byl tvořen navětralými granodiority. Profil byl vykopán do hloubky 120 cm a vzorky byly odebrány z osmi odběrových intervalů: B1 – B8. V samotném profilu byl také odebrán drobný fragment zvětralé rudy: vzorek R.

Jako glejová byla vyhodnocena půda v profilu C, který se nachází cca 5 m severozápadně od lokality č. 8 (obr. 5) v těsné blízkosti prameniště bezejmenné vodoteče. Podloží je zřejmě tvořené amfibol – biotitickými granodiority. Odběr vzorků zde probíhal do hloubky 105 cm v pěti odběrových intervalech: C1 – C5; hladina podzemní vody dosahovala výšky 40 cm pod povrchem.

Profil D se nacházel na lokalitě č. 12 (obr. 5), která se vyskytuje na pomezí zemědělsky využívaného pozemku a lesa. Vykopaný profil (0 – 45 cm) byl rozčleněn do čtyř intervalů (D1 – D4). Nižší hloubka výkopu podobně jako u lokality A je způsobena velmi nízkou mocností půdy. Nejspodnější odběrový interval odpovídá navětralé mateční hornině tvořené gabry a gabrodiority; půda svojí morfologií a složením odpovídá kambizemi.

Tab. 2. Souřadnice GPS pro jednotlivé profily.

| Profil | GPS souřadnice            |
|--------|---------------------------|
| A      | 49°37'38.3"N 14°08'59.4"E |
| B      | 49°37'31.4"N 14°09'36.2"E |
| C      | 49°37'36.2"N 14°09'41.4"E |
| D      | 49°38'02.3"N 14°10'11.3"E |

Po převozu vzorků do laboratoří ÚGMNZ byl materiál z profilů A, B a D vyjmut z PE sáčků, rozprostřen na filtrační papír a sušen po dobu tří dnů při běžné pokojové teplotě. Pevné vzorky z profilu C byly zmrazeny po dobu dvou dnů při teplotě  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  a poté na pracovišti Geologického ústavu AV ČR Praha-Suchdol během 2 dnů vysušeny procesem desikace v lyofilizátoru Alpha 1-2 LD plus (Martin Christ) při teplotě  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tlaku 0,2 mbar.

Následně byly veškeré vzorky ( $n = 22$ ) zváženy na vahách Mettler Toledo PL4001-L, přesítovány pomocí nerezového síta o velikosti oka 2 mm a opětovně zváženy za účelem zjištění procentuálního zastoupení podsítné frakce v celém vzorku. Část této frakce se poté homogenizovala pomocí planetového mlýna na analytickou jemnost.

### 6.3. Geochemické analýzy

#### Měření Eh

Ihned po převezení vzorků z terénu do laboratoře se u vzorků z profilu C změřil redoxní potenciál (Eh). Analýza byla provedena pomocí multimetru značky pH 3310 od společnosti WTW a elektrody BlueLine 31 RX (Schott). Pro kontrolu elektrody se využil standardní roztok čerstvého Zobellova činidla (Pufr redox RH 28 – 207 mV při teplotě  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; WTW).

#### Měření pH

U všech vzorků bylo změřeno pH podle Pansu a Gautheyrou (2006). Tento postup doporučuje hmotnostní poměr vzorku a vody 1:2,5. Nejdříve se na vahách Mettler Toledo PL4001-L odvážílo do zkumavek 5 g vzorku ( $\pm 0,03\text{ g}$ ) a následně se přidalo 12,5 ml převařené (odstranění  $\text{CO}_2$ ) destilované vody. Suspenze byla mísená na třepačce po dobu jedné hodiny při 100 rpm, poté se nechala na 30 minut odstát. Hodnoty pH supernatantu se změřily multimetrem (pH 2210; WTW) s elektrodou SenTix 41 (WTW) při teplotě  $21 - 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ke kalibraci byly využity technické pufrы WTW pH 6,865 a pH 4,01.

#### HF-HClO<sub>4</sub> rozklad

Rozklad vzorků v minerálních kyselinách (HF-HClO<sub>4</sub>) pro zjištění celkových koncentrací prvků se provedl v Laboratořích geologických ústavů Přf UK (laborantka Lenka Jílková a Ing. Věra Vonásková) podle normy ČSN 72 0101 (ČSN 2009). Rozloženy byly namleté vzorky půd/hald, z nichž 5 se rozkládalo duplikovaně ( $n = 27$ ). Pro zjištění přesnosti byl rozložen také 1 vzorek NIST 2710a kontaminované půdy (Montana I Soil). Rozklad 0,2 g vzorku proběhl odpařením se směsí kyselin HF (10 ml) a HClO<sub>4</sub> (2 ml) do sucha a následným rozředěním destilovanou vodou do 100 ml.

#### HNO<sub>3</sub> – HCl extrakce

Extrakce vzorků v lučavce královské (HNO<sub>3</sub> – HCl) pro zjištění celkového arzenu se provedla v Laboratořích geologických ústavů Přf UK (laborantka Lenka Jílková) podle normy ISO 11466 (ISO 1995). Rozkládaly se homogenizované vzorky půd/hald, 5 duplikátů a 1 vzorek NIST 2710a kontaminované půdy (Montana I Soil). Jeden g vzorku se nechal rozpouštět ve 3 ml HNO<sub>3</sub> a 10 ml HCl během zahřívání ( $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) po dobu 2,5 h, následně se roztok naředil destilovanou vodou do 50 ml.

## TS, TIC, TC analýzy

Pro stanovení celkového obsahu síry (TS) a celkového uhlíku (TC) se využil simultánní analyzátor C/S ELTRA CS 530 s odporovou pecí se spalováním vzorku při cca 1350 °C v proudu O<sub>2</sub> a detekcí CO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub> v infračervených celách. Mez detekce byla 0,01 %.

Anorganický uhlík (TIC) se stanovil na analyzátoru ELTRA CS 500 s topnou deskou, kde dochází k rozkladu vzorku pomocí kyseliny fosforečné (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Produkt rozkladu (CO<sub>2</sub>) je proudem O<sub>2</sub> odváděn do komor pro detekci CO<sub>2</sub>. Mez detekce byla 0,01 %. Organický uhlík (TOC) se dopočítá z TC a TIC: TOC = TC - TIC.

Všechny analýzy byly provedeny v Laboratořích geologických ústavů PřF UK. Operátorem byla technička Lenka Jílková.

## NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extrakce

Extrakce byla využita ke zjištění obsahu výměnných kationtů a snadno rozpustných prvků Al, As, Ba, Ca, Fe, K, Mg a Na. Samotná extrakce v dusičnanu amonném byla provedena podle Gryschko a kol. (2004). Na vahách Sartorius analytic se odvážilo 10 g ( $\pm$  0,001 g) z každého vzorku půdy/halvy a 4 náhodně vybrané duplikující vzorky (n = 26). Do každé zkumavky (50 ml) se vzorkem se přidalo 25 ml 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a výsledná suspenze se třepala (1000 rpm) po dobu 2 hodin na třepáče. Poté se suspenze centrifugovala po dobu 3 minut (4000 rpm; Janetzki K23). V několika vzorcích byly viditelné stopy srážení koloidů, a proto byly vzorky zfiltrvány přes nylon – membránový filtr 0,2  $\mu$ m stříkačkou Braun do 10 ml zkumavek. Filtráty se stabilizovaly přidáním 1M HNO<sub>3</sub>.

## Příprava čistých arzeničnanových fází

Pro účely zjištění selektivity oxalátových extrakcí v našich půdních a haldových vzorcích byla testována rozpustnost vybraných arzeničnanových minerálů (yukonit, arseniosiderit, farmakosiderit) v podmínkách oxalátové extrakce. Yukonit a arseniosiderit byly připraveny laboratorní syntézou (arseniosiderit byl syntetizován Kindlovou, 2013); farmakosiderit byl vyseparován v binokulárním mikroskopu Jenapol ze vzorků křemenné žiloviny (lokalita Horní Slavkov – Krásno, lom Hubertův peň). RTG analýza potvrdila čistotu arseniosideritu; v případě přírodního vzorku farmakosideritu byl zjištěn minoritní obsah skoroditu.

## Syntetizace yukonitu

Syntéza yukonitu byla provedena podle postupu navrženým v práci Becze a Demopoulos (2007). Rozpuštěním 12,245 g Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 11,52 g CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O a 16,071 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O v 600 ml deionizované vody byl získán roztok s molárním poměrem Ca(II):Fe(III):As(V) 0,5:0,75:1. Poté byl roztok doplněn deionizovanou vodou do 1 l, následně ustaven na pH 1 pomocí kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) a míchán (600 rpm) na magnetickém míchadle s ohřevem (zn. Heidolph Mr Hei-Standard). Směs byla následně zahřáta na teplotu 95 °C v glycerinové lázni (Obr. 7) a rychle (během 15 minut) zneutralizována na pH 8 přidáním hydroxidu sodného (NaOH). Teplota a pH byly udržovány 24 hodin za stálého míchání (150 rpm). Výsledná sraženina se celkem 4x přečistila pomocí destilované vody. Získaný produkt se vysušil v peci zn. Binder za teploty 60 °C a poté byl homogenizován v porcelánové misce. Touto metodou se získalo 12,3 g hnědo-žluté sraženiny, která dle RTG analýzy odpovídala fázově čistému yukonitu.



Obr. 7. Syntetizace yukonitu.

#### Rozklad čistých arzeničnanových fází

Za účelem zjištění celkového arzenu a železa se arzeničnany homogenizovaly v achátové misce. Rozklad byl pro každou fázi proveden triplicovaně ( $n = 9$ ) navážením 40 mg ( $\pm 0,001$  g) arzeničnanu na vahách zn. Sartorius analytic do 100 ml baněk, ke kterým bylo přidáno 10 ml 7M HCl, kterou jsme získali smícháním 62 ml 5% HCl a 38 ml destilované vody. Vzorky se protřepaly manuálně do momentu rozpuštění veškerých pevných fází. Celý rozklad provázal jeden slepý vzorek.

#### Oxalátová extrakce

Tato metoda je vhodnou extrakcí pro odlišení arzenu vázaného na amorfni a málo krystalické fáze Fe (hydr)oxidů a arzeničnanů (oxalát za tmy) a arzenu vázaného na krystalické Fe (hydr)oxidy a arzeničnany (oxalát za světla a zvýšené teploty). Postup extrakce byl zvolený podle Grösslové (2013). K přípravě kyselého (pH 3) 0,2M šťavelanu amonného tzv. Tammova činidla jsme využili kyselinu šťavelovou, šťavelan amonný a destilovanou vodu podle standardizovaného postupu (Pansu a Gautheyrou 2006)

Pro účely extrakce za tmy se zkumavky se vzorky obalily alobalem a následně mísily na třepačce zn. GFL 3018 (1000 rpm) při laboratorní teplotě. Pro extrakci za světla se připravila horká vodní lázeň ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) v 5 l kádince (Obr. 8); míchání suspenze ve zkumavkách probíhalo manuálně každých cca 30 minut. Podmínky extrakce jsou udány v Tabulce 3.

Oxalátové roztoky z extrakce čistých arzeničnanových fází (yukonit, arseniosiderit a farmakosiderit) se z důvodu zjištění rychlosti rozpouštění odebíraly po určitých časových intervalech (Tab. 3). Po odběru byly veškeré vzorky přefiltrovány přes nylon – membránový filtr 0,2  $\mu\text{m}$  do 10 ml zkumavek.

Tab. 3. Podmínky oxalátové extrakce pro jednotlivé typy vzorků.

| Vzorky                                                         | Počet | Navážka<br>± 0,001 g | Množství<br>činnidla v ml | Typ<br>extrakce | Čas odběru<br>v minutách            | Teplota<br>°C |
|----------------------------------------------------------------|-------|----------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------|
| homogenizované<br>půdy/haldy                                   | 88    | 0,5                  | 25                        | za tmy          | 120                                 | 20 - 25       |
|                                                                |       |                      |                           | za světla       | 240                                 | 80            |
| blank                                                          | 4     | -                    | 25                        | za tmy          | 120                                 | 20 - 25       |
|                                                                |       |                      |                           | za světla       | 240                                 | 80            |
| arzeničnany<br>(yukonit,<br>arseniosiderit,<br>farmakosiderit) | 13    | 0,05                 | 50                        | za tmy          | 10, 20, 35,<br>60, 120, 240         | 20 - 25       |
|                                                                |       |                      |                           | za světla       | 10, 20, 35,<br>60, 120,<br>240, 360 | 80            |



Obr. 8. Oxalátová extrakce arzeničnanů za světla.

## ICP – OES

Roztoky získané rozkladem v minerálních kyselinách, lučavce královské a chemických extrakcích byly analyzovány pomocí optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP - OES) zn. Agilent 5100 SVDV v Geologickém ústavu AV ČR (operátoři: Bc. Ondřej Kulakowski; Mgr. Magdaléna Knappová; RNDr. Jan Rohovec, Ph.D.). Analyzovaly se vybrané kovy a metaloidy (Al, As, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na a P). Kalibrace proběhla kalibračními roztoky (Astasol, CHMI) o



koncentraci 2,5, 5, 10 a 15 mg.l<sup>-1</sup>, které se připravily přidáním 0,125, 0,25, 0,5 a 0,75 ml kalibračního roztoku do baněk a doplněním destilovanou vodou do 50 ml a protřepáním. Po prvotním měření se některé vzorky z důvodu nadlimitních koncentrací zředily.

#### ICP – MS

Pro stanovení stopových prvků Bi, Cu, Mo, Pb, Sb, W a Zn v minerálních kyselinách se vzorky odeslaly do Laboratoře plazmové spektrometrie ÚGMNZ PříF UK (operátor Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.). Analýza proběhla na kvadrupolovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP – MS) zn. X Series II Thermo Scientific. Ke kalibraci byly použity kalibrační roztoky Merck (SRN) a BDH (UK); přesnost a správnost metody byla zkontrolována standardem NIST.

### 6.4. Mineralogické analýzy

#### Separace minerálů v těžkých kapalinách

Za účelem identifikace minerálních fází arzenu ve vzorcích i s relativně nízkými koncentracemi tohoto prvku byla provedena koncentrace těchto fází pomocí metody těžkých kapalin. Pro tento účel se odvážilo 16 g vybraných vzorků, které vykazovaly nejvyšší koncentrace arzenu ve studovaných profilech (A2, A3, B5, B6, C2, C3, D3 a D4) a promísily se v poměru 1:1 v rámci jednotlivých profilů (A2 + A3, B5 + B6, C2 + C3, D3 + D4). Získané směsi se přesítovaly přes soustavu nerezových sít a mezisítná frakce (0,05 – 0,5 mm) vhodná pro budoucí studium v optickém i elektronovém mikroskopu se zvážila (Tab. 4).

Separaci v těžkých kapalinách vykonal Mgr. Martin Štrba v laboratoři ČGS Praha-Barrandov. Nejdříve byly vzorky z mezisítné frakce zbaveny jílových minerálů odkalením v etanolu. Po vysušení se vzorky separovaly v těžké kapalině o hustotě ( $\rho$ ) 2,7 g/cm<sup>3</sup> vzniklé naředěním acetylen tetrabromidu (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>) ( $\rho$  = 2,97 g/cm<sup>3</sup>) dioxanem (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) ( $\rho$  = 1,03 g/cm<sup>3</sup>). Samotná separace proběhla v laboratorní odstředivce (MLW S70D). Vzorky byly separovány po dobu 20 minut při 1500 rpm. Výsledkem separace bylo rozdělení původního vzorku na lehkou frakci (LF) a těžkou frakci (TF).

Separaci minerálů v těžkých kapalinách jsme provedli, abychom mohli dobře identifikovat jednotlivé As fáze. Hustota těžké kapaliny byla stanovena na 2,7 g/cm<sup>3</sup>, protože jsme potřebovali oddělit lehké a hojně zastoupené minerály jako K-živce (2,60 g/cm<sup>3</sup>), slídy (2,64 g/cm<sup>3</sup>) a částečně křemen (2,64 g/cm<sup>3</sup>) od těžkých minerálů arzenu. Kalkulovaná hustota arseniosideritu je 3,78 g/cm<sup>3</sup>, bariofarmakosideritu je 2,90 g/cm<sup>3</sup> a yukonitu 2,80 g/cm<sup>3</sup> (<https://www.mindat.org/>).

Tab. 4. Navážky mezisítných frakcí a výsledných frakcí po separaci.

| Vzorek  | Nový vzorek | Celková váha g | Lehká frakce g | Těžká frakce g |
|---------|-------------|----------------|----------------|----------------|
| A2 + A3 | AT          | 13,6           | 10,2           | 3,1            |
| B5 + B6 | BT          | 8,6            | 7,4            | 0,7            |
| C2 + C3 | CT          | 11,1           | 8,1            | 1,7            |
| D3 + D4 | DT          | 7,8            | 4,9            | 2,4            |



## RTG difrakce

K identifikaci minerálních fází ve vzorcích byl využit práškový difraktometr X'Pert Pro od firmy PANalytical (operátor doc. Petr Drahota, ÚGMNZ). Podmínky měření: anoda Cu - K $\alpha$  záření, X'Celerator detektor, 40 kV a 30 mA, rozsah 3-70° 2 $\theta$ , doba měření 150 s během kroku 0,02°. Vyhodnocení záznamu probíhalo pomocí softwaru PANalytical X'Pert HighScore s databází JCPDS PDF-2 (ICDD 2003).

Pomocí difraktometru se analyzovaly (1) veškeré homogenizované vzorky půdy/haldy (n = 22), (2) syntetické a přírodní arzeničnany pro testování v oxalátových extrakcích (yukonit, arseniosiderit, farmakosiderit) (n = 3), (3) těžké frakce půd/haldy (n = 4), (4) vybraná zrna z každé těžké frakce separovaná pod binokulárním mikroskopem (n = 4), (5) ferromagnetické fáze z těžké frakce izolované pomocí magnetu (n = 4) a (6) zrna ze vzorku rudy nalezeného v profilu (n = 4).

## Elektronová mikroanalýza

Pro účely zkoumání vzorků pomocí elektronového mikroskopu a pro další průběh analýz (el. mikroanalýza a Ramanova mikrospektrometrie) se v Geol. ústavu AV ČR nechaly zhotovit leštěné nábrusy (n = 9) (technička Jaroslava Jabůrková). Vyroben byl nábrus z rudního materiálu (*R*), těžkých frakcí (*AT*, *BT*, *CT*, *DT*) a frakcí < 2 mm půd/haldy ze dvou odběrových intervalů v rámci každého profilu (*A2* + *A3* = *A*; *B5* + *B6* = *B*; *C2* + *C3* = *C*; *D3* + *D4* = *D*).

Analýza skenovacím elektronovým mikroskopem s energiově disperzním spektrometrem (SEM – EDS) byla provedena v Geol. ústavu AV ČR (operátor Mgr. Noemi Mészárosová) na přístroji TESCAN VEGA3XMU. Metoda byla zvolena pro prvotní zjištění chemického složení jednotlivých zrn a pro pozdější důkladnější analýzu na elektronové mikrosondě.

Elektronová mikroanalýza pomocí mikrosondy se využila pro zjištění chemického složení minerálních fází. Analýza proběhla v Geol. ústavu AV ČR (operátor Mgr. Noemi Mészárosová) na elektronovém mikroanalýzátoru CAMECA SX-100 vybaveném 4 krystalovými spektrometry a detektory sekundárně a zpětně odražených elektronů. Parametry měření: 10 – 15 keV, 10 nA, průměr svazku 2  $\mu$ m, standardizace byla provedena pro prvky: Na (K $\alpha$ , jadeit, LTAP), K (K $\alpha$ , sanidin, LPET), Ca (K $\alpha$ , diopsit, LPET), Mg (K $\alpha$ , plagioklas, LTAP), Ba (L $\alpha$ , baryt, LPET), Si (K $\alpha$ , křemen, TAP), Al (K $\alpha$ , jadeit, TAP), S (K $\alpha$ , baryt, LPET), Fe (K $\alpha$ , hematit, LIF), Mn (K $\alpha$ , spinel, LIF), P (K $\alpha$ , apatit, LPET), As (L $\beta$ , GaAs, LTAP)

Bylo naměřeno celkem 276 mikroanalýz; zakreslené pozice všech mikroanalýz v zrnech se následně využily při měření na Ramanově mikrospektrometrii.

Snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE) a distribuční mapy prvků byly provedeny po přešetření nábrusů v Laboratoři elektronové mikroanalýzy na Geol. sekci Přf UK (operátor Mgr. Martin Racek, Ph.D.) na přístroji TESCAN Vega s detektory BSE, SE, CL a systémem EDS (detektor X-MAX 50, Oxford Instruments).

## Ramanova mikrospektrometrie (RMS)

Pro RMS byla využita místa analýz identická s elektronovou mikroanalýzou. Z důvodu fluorescenčního jevu ve výsledných spektrech velkého množství vzorků bylo analyzováno všech 276 bodů o známém chemickém složení. Metoda RMS byla zvolena pro identifikaci fází, neboť samotný chemismus nelze v mnoha případech k určení jednoznačného fázového složení použít. Měření proběhlo v Laboratoři Ramanovy spektrometrie na ÚGMNZ Přf UK na spektrometru inVia Reflex Renishaw s optickým mikroskopem Leica (operátor Mgr. Adam Culka, Ph.D.) Parametry měření: laser

514,5 nm, 100mW; spektrální oblast v intervalu 100–1200  $\text{cm}^{-1}$ ; čas jedné akumulace 10 s; počet akumulací pro získání jednoho spektra 6 – 60×; intenzita laseru 5 – 10 %; výkon 5 – 10 mW; rozlišení 2  $\text{cm}^{-1}$ ). Vyhodnocení proběhlo v softwaru GRAMS/AI 9.1.

## 7. VÝSLEDKY

### 7.1. Předběžná charakteristika prvkového složení – I. etapa

Vzorky odebrané během předběžné rekognoskace lokality byly charakterizovány pomocí metody XRF, kterou se stanovily koncentrace prvků. Výsledné hodnoty pro vybrané kovy a polokovy jsou prezentovány v příloze I. Anomálních koncentrací ze sledovaných prvků dosahoval zejména arsen. Limitní obsah As pro běžné půdy náležící do zemědělského půdního fondu činí  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Vyhláška 153/2016 Sb.). Na všech odběrových místech byl tento limit překročen, v bodě č. 12 (Obr. 5) jsme naměřili hodnoty více než 300x převyšující povolený limit. Průměrná koncentrace As zde činila  $6400 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Zjištěné obsahy zbylých toxických kovů a metaloidů se pohybovaly pod limitními hodnotami, nebo je mírně přesahovaly. Pouze v případě chromu na odběrovém místě č. 13 (Obr. 5) se naměřily hodnoty 5x převyšující limit. Pro některé kovy (např. baryum) není koncentrační limit v zemědělských půdách stanoven.

Analýzou výsledných dat se vybrala čtyři odběrová místa (Obr. 6) pro detailní geochemicko-mineralogický výzkum, který reprezentuje výše zmíněnou II. etapu prací. Již zmíněná lokalita č. 12 byla vybrána z důvodu nejvyšších naměřených koncentrací As v půdách. Lokalita č. 7 reprezentuje haldový materiál, ve kterém byly zjištěny nejvyšší hodnoty As ( $4200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) v haldách. Argumentem výběru lokality č. 8 je odlišný půdní typ – glejová půda. Průměrný obsah As činí  $400 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Poslední vybraná lokalita č. 3 zastupuje půdy vyvinuté na granodioritovém podloží s poměrně vysokou koncentrací As  $1400 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

### 7.2. Charakteristika půdního a haldového materiálu – II. etapa

Získaný materiál z II. etapy odběrů se konfrontoval s Munsellovou škálou (Tab. 5). Všechny vzorky odpovídaly předpokládaným půdním typům, tedy kambizemi a glejové půdě. Množství jemnozrnné frakce klesalo ve všech půdních profilech s hloubkou. V haldovém profilu B je zastoupení jemnozrnnější frakce variabilní zřejmě v důsledku měnícího se materiálu, který zde byl v průběhu těžby ukládán.

Tab. 5. Charakteristika a přehled odebraných vzorků.

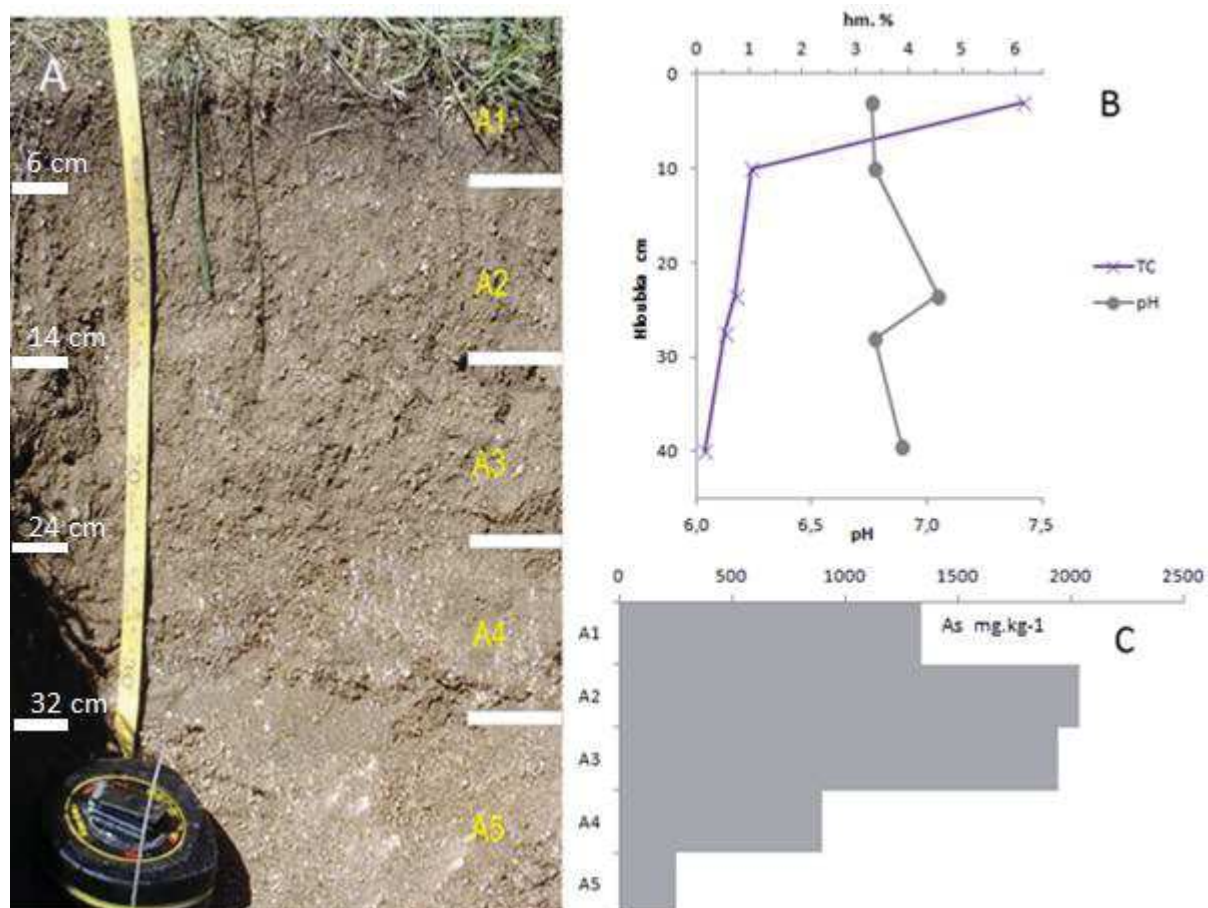
| Vzorek | Pedologie                 | Munsellova škála                 | Hloubka odběru<br>cm | Frakce < 2 mm<br>% |
|--------|---------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|
| A1     | Organický horizont A      | 2,5 YR 2,5/2 Velmi tmavě červená | 0 - 6                | 73,0               |
| A2     | Kambizem modální          | 2,5 YR 4/2 Slabě červená         | 6 - 14               | 70,6               |
| A3     | Kambizem modální          | 2,5 YR 3/2 Tmavě červená         | 14 - 23              | 69,2               |
| A4     | Navětralá mateční hornina | 2,5 YR 4/4 Červeno-hnědá         | 25 - 30              | 49,2               |
| A5     | Navětralá mateční hornina | 2,5 YR 4/4 Červeno-hnědá         | 34 - 50              | 64,2               |
| B1     | Organický horizont A      | 2,5 YR 2,5/1 Červeno-černá       | 0 - 3                | 32,9               |
| B2     | Jemnozrnná halda          | 2,5 YR 3/4 Tmavě červeno-hnědá   | 15 - 25              | 33,6               |
| B3     | Střednězrnná halda        | 2,5 YR 3/4 Tmavě červeno-hnědá   | 32 - 45              | 43,4               |
| B4     | Střednězrnná halda        | 2,5 YR 3/4 Tmavě červeno-hnědá   | 45 - 60              | 51,3               |

|    |                           |                                |           |      |
|----|---------------------------|--------------------------------|-----------|------|
| B5 | Hrubozrná halda           | 7,5 YR 4/6 Červená             | 62 - 70   | 28,8 |
| B6 | Hrubozrná halda           | 7,5 YR 4/6 Červená             | 80 - 94   | 22,6 |
| B7 | Jílovitý světlý horizont  | 2,5 Y 5/3 Světle olivově hnědá | 94 - 100  | 42,1 |
| B8 | Jílovitý světlý horizont  | 2,5 Y 7/4 Světle hnědá         | 105 - 125 | 66,3 |
| C1 | Černý humusový hor. A     | Gley1 2,5/1 Zeleno-černá       | 0 - 7     | 72,6 |
| C2 | Černý humusový hor. A     | Gley1 2,5/1 Zeleno-černá       | 10 - 18   | 65,5 |
| C3 | Glej modální              | Gley1 4/1 Tmavě zeleno-šedá    | 30 - 40   | 67,2 |
| C4 | Glej modální              | Gley1 4/2 Šedo-zelená          | 60 - 73   | 65,0 |
| C5 | Glej modální              | Gley1 4/1 Tmavě zeleno-šedá    | 85 - 105  | 62,0 |
| D1 | Hnědý humusový hor. A     | 2,5 YR 4/3 Červeno-hnědá       | 0 - 5     | 37,9 |
| D2 | Kambizem rankerová        | 7,5 YR 4/6 Červená             | 5 - 10    | 34,2 |
| D3 | Navětralá mateční hornina | 7,5 YR 4/6 Červená             | 14 - 25   | 35,5 |
| D4 | Navětralá mateční hornina | 7,5 R 3/4 Tmavě červená        | 27 - 45   | 56,7 |

## Profil A

Půdní profil (Obr. 9A) je charakterizován neutrálním pH (Obr. 9B) v rozmezí 6,8 – 7,1 typickým pro půdní typ kambizem. Vyznačuje se relativně vysokým obsahem zrnitostní frakce <2 mm a nízkou mocností - navětralá mateční hornina se nalézá v hloubce již 25 cm. Koncentrace TC (Obr. 9B) jsou výrazně vyšší ve svrchním horizontu, kde přesahuje 0,6 hm. %. Od hloubky 10 cm obsah TC nepřesahuje 1 hm. % a konstantně klesá. Analýzou TIC nebyl detekován žádný anorganický uhlík (mez detekce TIC je 0,1 hm. %), což je způsobeno absencí karbonátů. Veškerý TC je tedy organického původu a tomu odpovídá prudký pokles obsahu TC s hloubkou.

Půda v profilu A vykazuje rozdílné hodnoty As a Fe. Nejvyšší naměřené hodnoty As spadají do odběrových intervalů A2 a A3 a pohybují se okolo 2000 mg.kg<sup>-1</sup> (Obr. 9C). V horninovém prostředí dochází k prudkému poklesu koncentrace arzenu až na hodnoty 300 mg.kg<sup>-1</sup>. Oproti tomu zde rostou koncentrace Ba (0,13 hm. %) a Ca (3,01 hm. %). Koncentrace Fe se v rámci profilu pohybovala v rozmezí 4,81 – 6,28 hm. % a rostla s hloubkou. Množství dalších kovů a polokovů (Bi, Cu, Pb a Sb) vyskytujících se v rudních minerálech, které byly na lokalitě zjištěny jinými autory, je nízké. Obsahy veškerých analyzovaných prvků jsou uvedeny v příloze II.



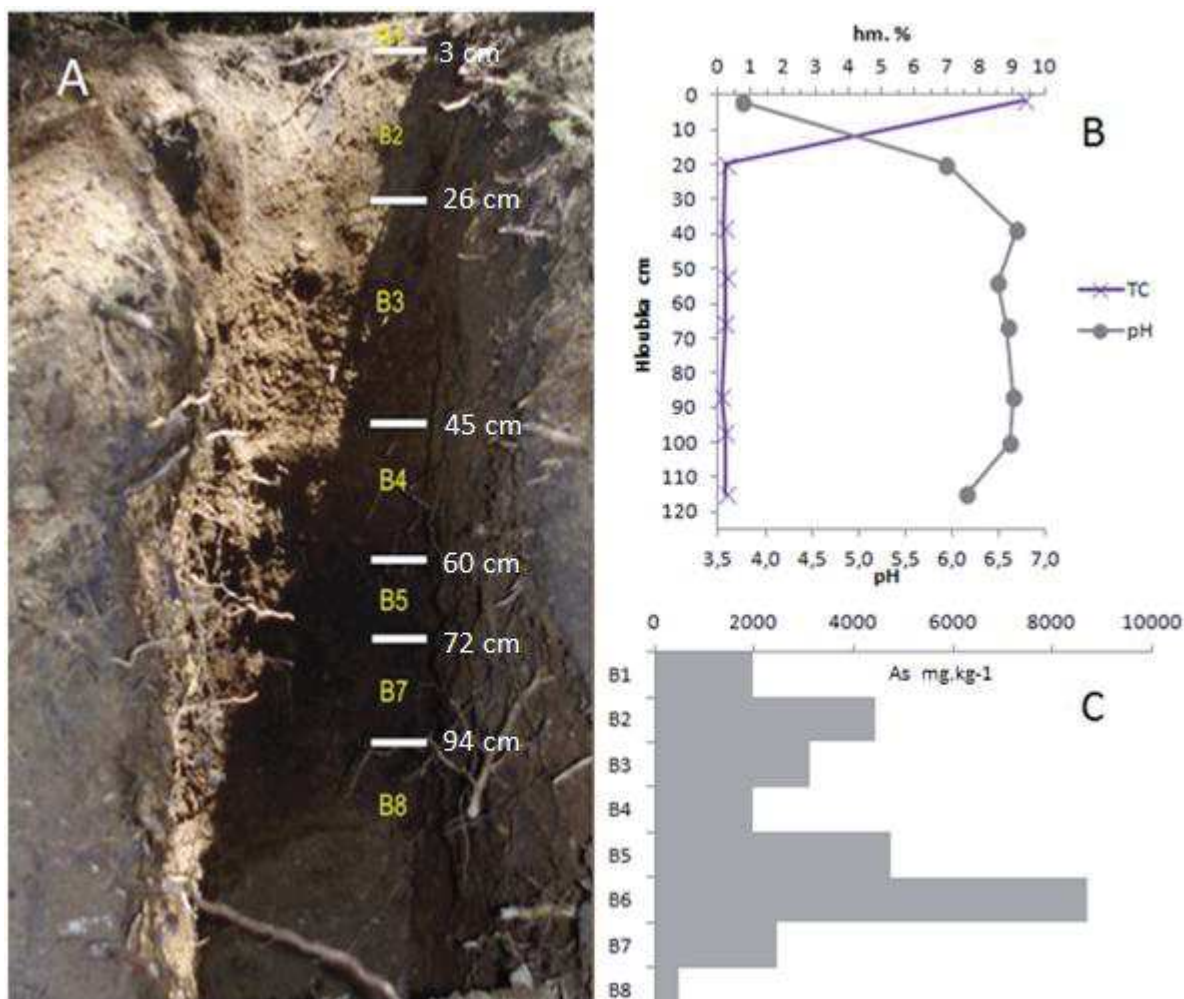
Obr. 9: A: Profil půdního horizontu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.

#### Profil B

Haldový materiál (Obr. 10A) v profilu B se vyznačuje velkou mocností, i ve 125 cm nebyly pozorovány známky původního půdního profilu. Nejvyšší obsah frakce < 2 mm ve spodních partiích profilu je způsoben jílovým horizontem. Vizuálně je z Obr. 10A zřejmé, že haldový materiál je poměrně homogenní a neobsahuje klasty větších rozměrů.

Hodnoty pH (Obr. 10B) se pohybují v rozmezí 3,8 – 6,7. Větší rozpětí hodnot než u profilu A je zapříčiněno nízkým pH ve vzorku B1, které souvisí s tvorbou organických kyselin v horizontu opadanky. Zbytek profilu je pH neutrální nebo slabě kyselý. Veškerý uhlík obsažený v haldě je organického původu a nachází se především v intervalu B1 (9,34 hm. %) (Obr. 10B). Nejvyšší obsah TOC ze všech studovaných profilů je zapříčiněn výskytem haldy v lesním porostu. V hloubkách > 20 cm je koncentrace TC zanedbatelná (< 0,23 hm. %). Koncentrace As (Obr. 10C) je v rámci profilu velmi variabilní, pohybuje se v rozmezí 0,05 – 0,90 hm. %. Rozmanitost hodnot bude mít původ v typu uloženého materiálu. Vyšší obsahy As záporně korelují ( $R^2 = -0,82$ ) s přítomností frakce < 2 mm, kladná korelace je ve vztahu s Ba ( $R^2 = 0,94$ ). Zvýšené obsahy Bi a Cu (Příloha II) jsou důkazem, že haldový materiál vznikl těžbou polymetalických žil obsahujících i jiné rudní minerály než arzenopyrit, např. bismutin a kobellit jak uvádí Morávek a kol. (1992). Koncentrace S je překvapivě velmi nízká (< 0,02 hm. %), obsahy Fe se pohybují v rozmezí 4,31 – 6,25 hm. % a neodlišují se tak od hodnot naměřených v půdních profilech.





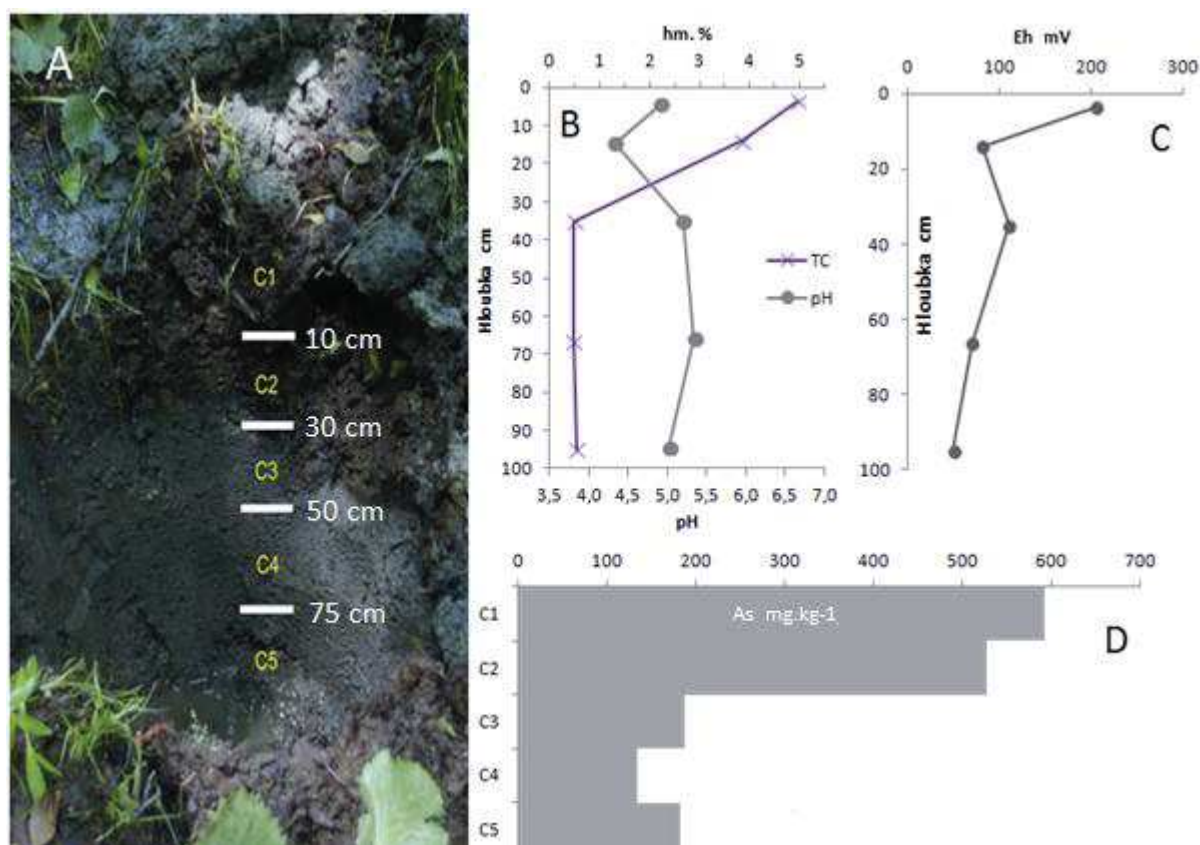
Obr. 10: A: Profil haldového materiálu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.

### Profil C

Profil C se vyznačuje relativně mocným organickým (humusovým) horizontem přecházejícím do glejového horizontu (Gr) (Obr. 11A). Ve spodní části humusového horizontu glejových půd obecně dochází dle Němečka a kol. (1990) střídavě k redukčním a oxidačním pochodům v důsledku kolísání podzemní vody. Naměřená hodnota 81 mV v daném intervalu C2 odpovídá spíše redukčním podmínkám v době odběru (Obr. 11C). Konstantně klesající hodnoty Eh v hloubce 40 cm jsou důkazem zvyšujícího se množství pórové vody s hloubkou. Půdy vykazují kyselé pH v rozmezí 4,9 – 5,3 (Obr. 11B). Nižší hodnoty pH byly zjištěny v humusovém horizontu, zejména v jeho spodní části nejspíše v důsledku rozkladu organického materiálu.

Jak ukazuje Obr. 11B, TC dosahuje zejména ve svrchních partiích koncentrace až 5 hm. %, jedná se tedy opět jako v předchozích případech pouze o TOC. Identické koncentrační rozložení má As (Obr. 11D). V organickém horizontu se vyskytuje v rozmezí obsahů 526 – 592 mg.kg<sup>-1</sup>. V Gr horizontu dochází k prudkému poklesu obsahu As. Hodnoty jsou 3x – 4x nižší. Koncentrace Fe je napříč profilem poměrně konstantní, pohybuje se kolem 5 hm. %. Obsahy zbylých zájmových prvků (Příloha II) jsou nízké.



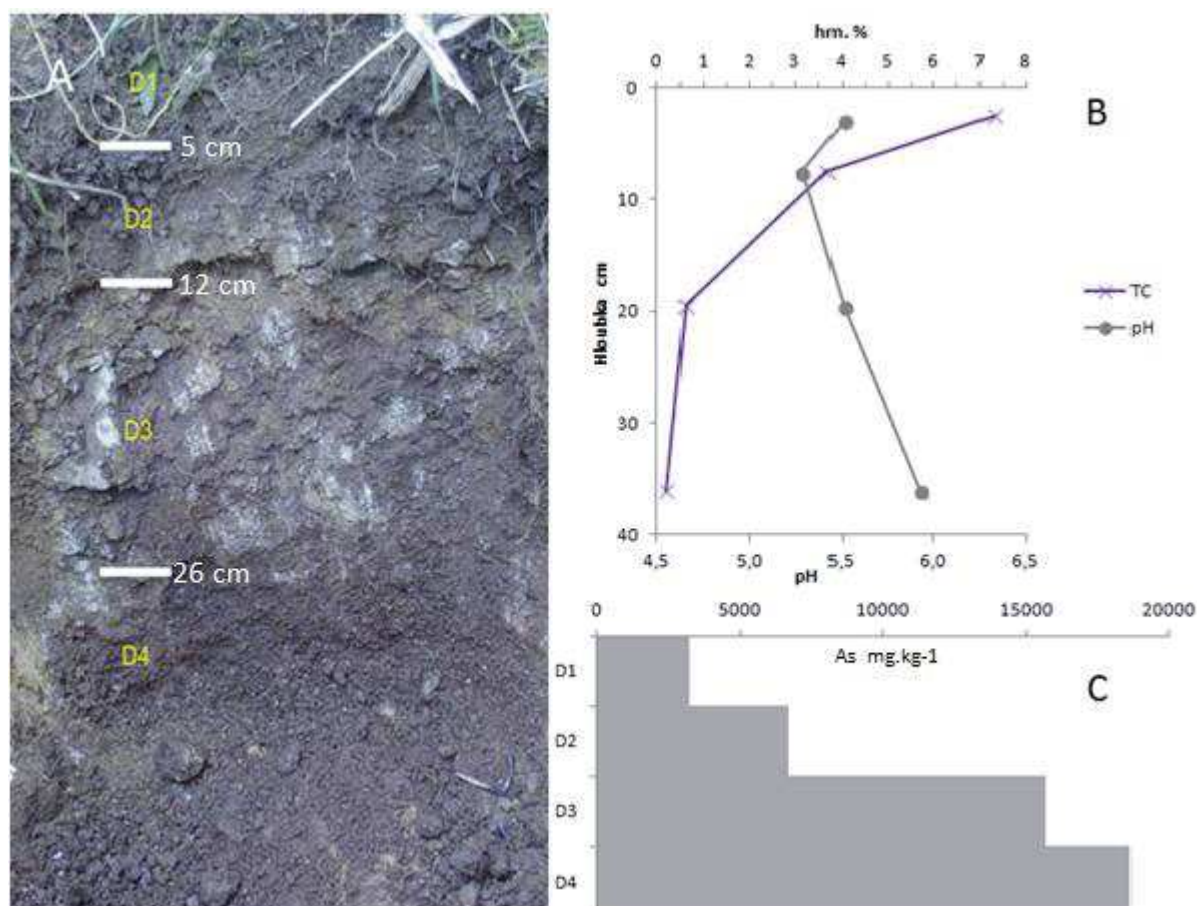


Obr. 11: A: Profil pŕdního horizontu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Hodnoty Eh. D: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.

#### Profil D

Pŕdní profil D se vyznačuje velmi malou mocností (Obr. 12A). Navětralé horninové podloží začíná již v hloubce 14 cm. Tomu odpovídá podíl frakce < 2 mm, který je zde v průměru nižší než ve zbylých pŕdách (40 %). Pro daný profil je charakteristické stabilní pH v rozmezí 5,3 – 5,9 (Obr. 12B). Organický horizont vykazuje jako na předchozích profilech mírně kyselější pH.

Obsah TC odpovídá standardnímu pŕdnímu profilu této lokality, tudíž výrazně klesá s hloubkou (Obr. 12B). V intervalu D1 dosahuje 7,3 hm. %, veškerý C je opět organického původu. Opačnou tendenci mají hodnoty koncentrací As (Obr. 12C). Mezi odběrovými intervaly D1, D2 a D3 dochází vždy k dvojnásobnému nárůstu koncentrací As. Interval D4 obsahuje téměř 20 000 mg.kg<sup>-1</sup> As, což je dvakrát více, než je maximální obsah As v haldovém materiálu. Anomální koncentrace ve spodních partiích profilu, tedy v mateční hornině, ukazují na přirozený (geologický) původ As v pŕdě. Vyšší hodnoty As kladně korelují s Ba ( $R^2 = 0,93$ ), který se na tomto profilu vyskytuje v nejnižších koncentracích (478 – 610 mg.kg<sup>-1</sup>) ze studovaných míst. Oproti ostatním profilům zde najdeme více než dvojnásobné obsahy Sb (maximálně 47,4 μg/kg); jedná se přesto o zanedbatelné hodnoty s ohledem na koncentrace As. Množství Fe se drží pod 5 hm. %; je to nejméně ze všech sledovaných profilů. Obsahy veškerých prvků jsou uvedeny v příloze II.



Obr. 12: A: Profil pôdného horizontu s označením odebraných vzorků. B: Hodnoty pH a TC. C: Celkový obsah As v odebraných vzorcích.

### 7.3. Mineralogická charakteristika

Mineralogická analýza vzorků byla provedena pomocí RTG difrakce, SEM-EDS, EPMA a RMS.

#### RTG difrakce

Hlavní minerální fáze tvořící homogenizované vzorky půd a haldy jsou uvedeny v Tab. 6. Mineralogické složení půd odráží geologické podloží, na kterém byly půdy vytvořeny. Profily A a C charakterizují amfibol – biotitické granodiority, profil D gabra a gabrodiority. Haldový profil B představuje skrývkový materiál zlatonosného zrudnění, které bylo s největší pravděpodobností vyvinuto v granodioritu. Primárním minerálním složením jsou si jednotlivé profily poměrně podobné. Za zmínku však stojí absence K-živce a amfibolu v půdním profilu D. RTG záznamy profilů jsou uvedeny v příloze III.

Tab. 6. Hlavní minerální fáze identifikované pomocí RTG analýzy.

| Vzorek | Am  | Fsp | Chl | Kal | Mca | Qtz | Plg |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| A1     | ++  | ++  | +   | +   | +++ | ++  | +++ |
| A2     | +   | ++  | +   | +   | +++ | ++  | +++ |
| A3     | +   | ++  | +   | +   | +++ | ++  | +++ |
| A4     | ++  | ++  | +   | ++  | +++ | ++  | +++ |
| A5     | ++  | ++  | +   | +   | +++ | ++  | +++ |
| B1     | +   | ++  | ++  |     | ++  | +++ | +++ |
| B2     |     | ++  | +++ |     | ++  | +++ | +++ |
| B3     | ++  | ++  | +++ |     | ++  | +++ | +++ |
| B4     | ++  | ++  | ++  |     | +   | +++ | +++ |
| B5     | +   | ++  | +++ |     | ++  | +++ | +++ |
| B6     |     | ++  | ++  |     | ++  | +++ | +++ |
| B7     | +++ | ++  | +++ |     | ++  | +++ | +++ |
| B8     | +++ | ++  | ++  |     | +   | +++ | +++ |
| C1     | +   | +++ | ++  |     | +   | +++ | +++ |
| C2     | +   | +++ | ++  |     | +   | +++ | +++ |
| C3     | ++  | +++ | +   |     | ++  | +++ | +++ |
| C4     | ++  | +++ | +   |     | ++  | +++ | +++ |
| C5     | ++  | +++ | +   |     | ++  | +++ | +++ |
| D1     |     |     | ++  | +   | ++  | +++ | +++ |
| D2     |     |     | ++  | +   | ++  | +++ | +++ |
| D3     |     |     | ++  | +   | +++ | +++ | ++  |
| D4     |     |     | ++  | +   | +++ | +++ | ++  |

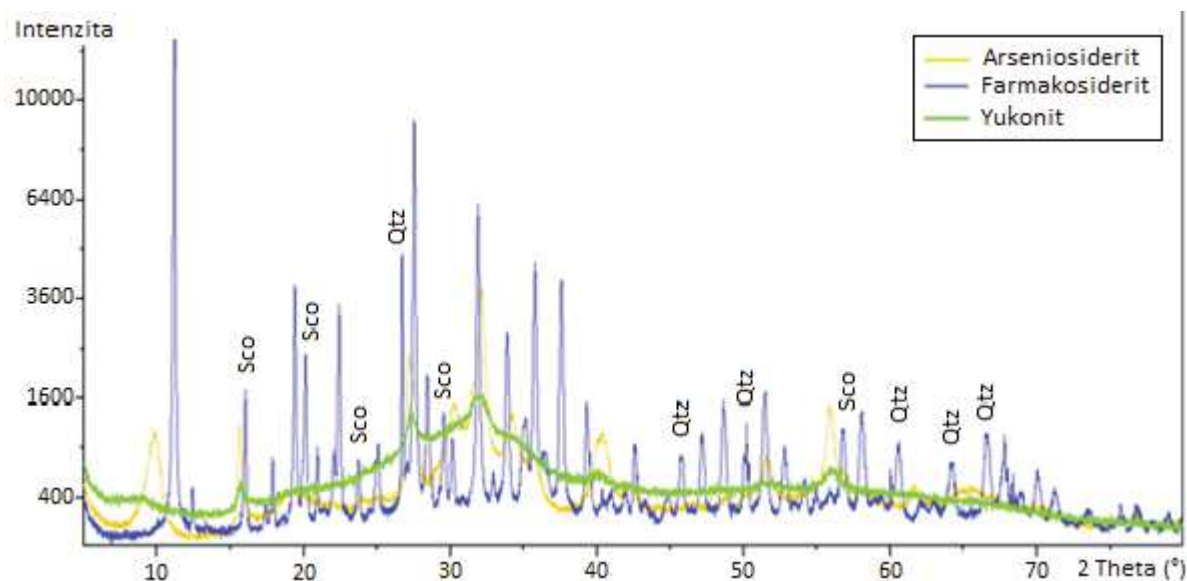
Am – amfibol  $((\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2)$ , Fsp – K-živce  $(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$ , Chl – chlorit  $((\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_2)$ , Kal – kaolinit  $(\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5)$ , Mca – slídy, Qtz – křemen  $(\text{SiO}_2)$ , Plg – plagioklas  $((\text{Ca}, \text{Na})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ .

+++ dominantní zastoupení; ++ vedlejší zastoupení; + akcesorické zastoupení

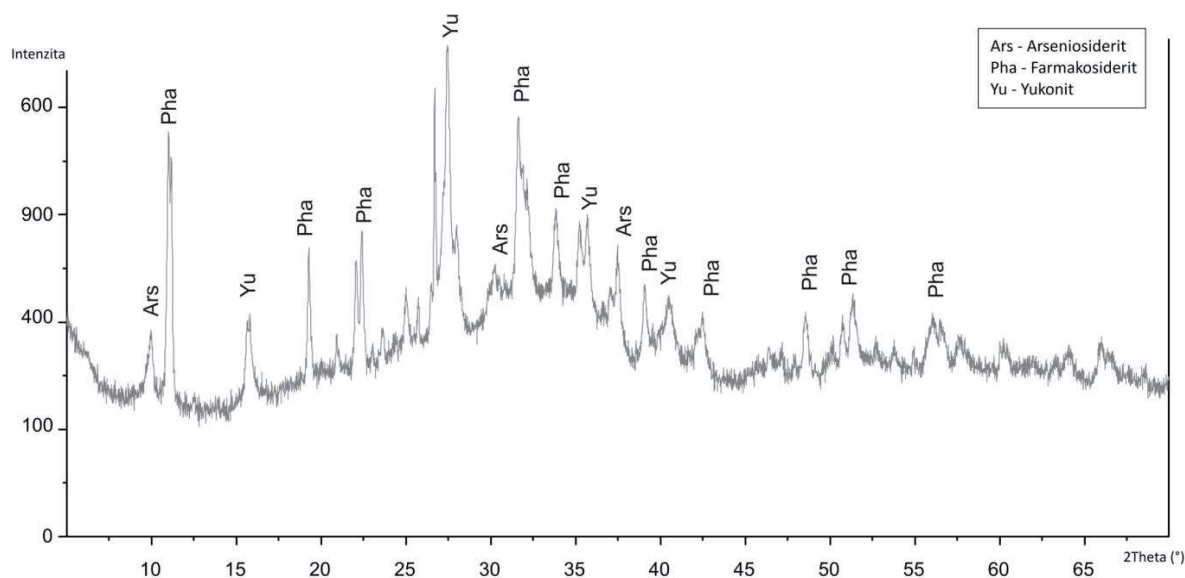
Analýzou těžkých frakcí získaných ze vzorků půd a haldy jsme ověřili úspěšnost separace v těžkých kapalinách. Podařilo se odstranit lehké fáze, zejména K-živce a plagioklasy. Slídy a křemen měly v těchto vzorcích pouze vedlejší a akcesorické zastoupení. V profilu A a B bylo možné po separaci konkrétních zrn z TF identifikovat bariofarmakosiderit, v profilu D se zobrazila difrakční spektra odpovídající arseniosideritu a/nebo yukonitu (příloha IV). Zrna separovaná z TF pomocí magnetu byla tvořena feromagnetickými fázemi – magnetitem  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ .

RTG analýza syntetických a přírodních arzeničanů prokázala jejich přítomnost a čistotu yukonitu a arseniosideritu bez přítomnosti dalších fází (Obr. 13). Identická poloha difrakčních píků u arseniosideritu a yukonitu je zapříčiněna podobnou strukturou obou fází. Nižší intenzita a charakteristická šířka píků yukonitu je typická pro slabě krystalické a amorfní fáze. Vzorek farmakosideritu získaný separací z křemenné žiloviny z lomu Hubertův peň byl klasifikován jako bariofarmakosiderit. Píky bariofarmakosideritu jsou charakteristické vysokou intenzitou a ostrostí a odpovídají kartě 00-034-0153 (ICDD 2000). Analyzovaný vzorek bariofarmakosideritu obsahoval ještě křemen a skorodit.

Vyseparovaná zrna rudy z profilu B vykazovala přítomnost arzeničnanových fází bariofarmakosideritu, arseniosideritu a yukonitu (Obr. 14).



Obr. 13 Kombinovaný difraktogram čistých fází arseniosideritu, farmakosideritu a yukonitu. RTG záznam bariofarmakosideritu je s vyznačenými příměsi křemene (Qtz) a skoroditu (Sco).

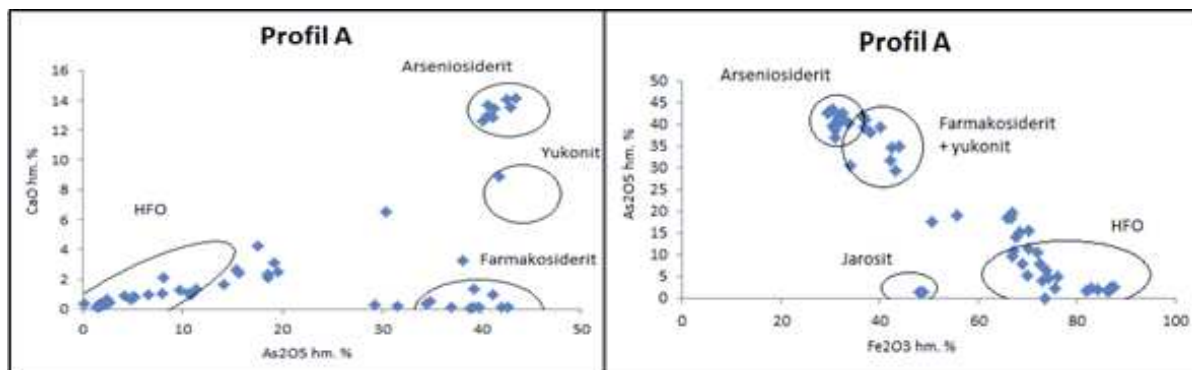


Obr. 14 Difraktogram vyseparovaných zrn rudy z profilu B.

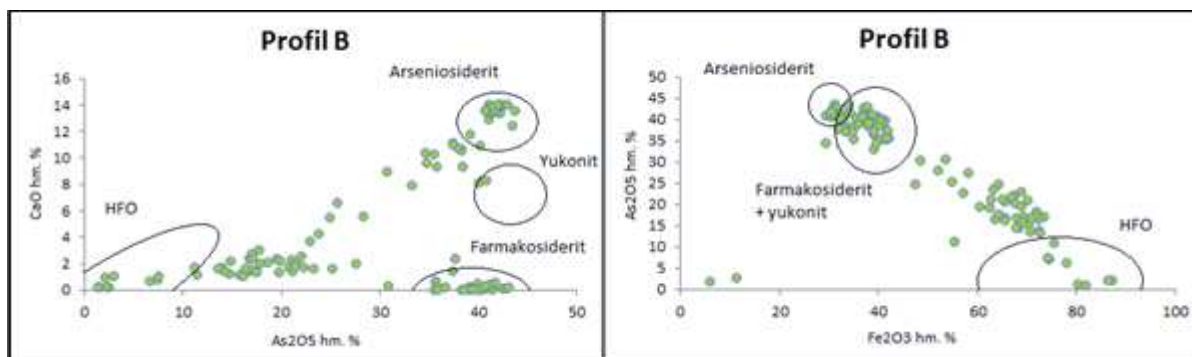
## EPMA

Pomocí EPMA bylo analyzováno 9 leštěných nábrusů a celkem bylo naměřeno 276 mikroanalýz. Zaměřili jsme se na zkoumání sekundárních As fází. Dominantními nositeli As jsou Ca-Fe arzeničnany, hydratované (hydr)oxidy trojmocného Fe (HFO) a bariofarmakosiderit. Chemické složení sekundárních minerálů zobrazené v diagramu CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  pro jednotlivé profily A, B a D je znázorněno na Obr. 15-17.

Chemismus minerálů vykazuje variabilitu a neodpovídá vždy ideálnímu strukturnímu vzorci, např. bariofarmakosiderit obsahuje v některých případech zvýšené množství Al (< 5 hm. %) na úkor Fe, případně zvýšené množství Fe na úkor Ba a As. V nábrusech z profilu C (C, CT) nejsou arzeničnany přítomny a As je vázán pouze na relativně vzácné HFO. V profilu D (D, DT) nebyly nalezeny Ba-Fe arzeničnany, které v profilu A a B odpovídaly bariofarmakosideritu. Profily A (A, AT) a B (B, BT, R) obsahují veškeré výše identifikované minerály s As. Průměrné koncentrace  $\text{As}_2\text{O}_5$  v daných fázích a rozsah obsahů je uveden v Tab. 7. HFO mají průměrně 3x méně As než bariofarmakosiderity a Ca-Fe arzeničnany. Ty obsahují méně  $\text{As}_2\text{O}_5$  než je dáno ideálními strukturními vzorci čistého arseniosideritu (45 hm. %) a yukonitu (38 hm. %).

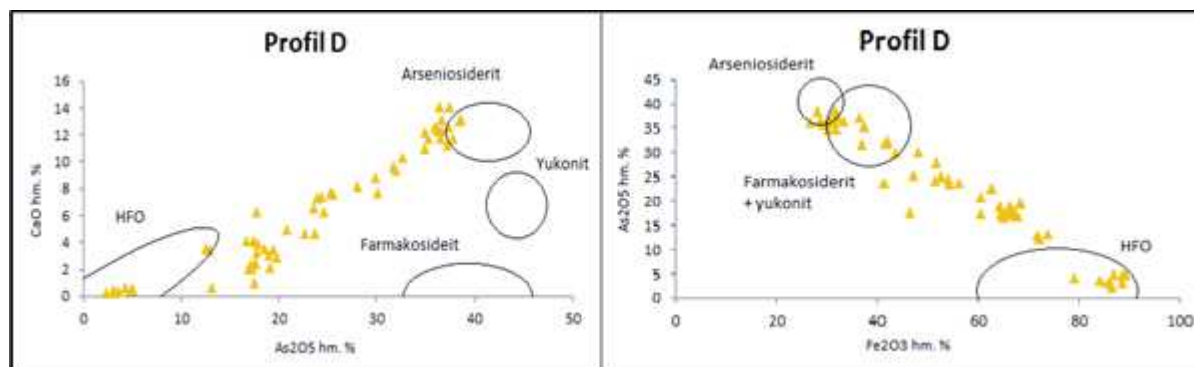


Obr. 15. Chemické složení sekundárních arzeničnanů a HFO v půdním profilu A. Kružnice ohraničují teoretické oblasti výskytu minerálních fází (podle Filippi a kol. 2007).



Obr. 16. Chemické složení sekundárních arzeničnanů a HFO v haldovém profilu B. Kružnice ohraničují teoretické oblasti výskytu minerálních fází (podle Filippi a kol. 2007).





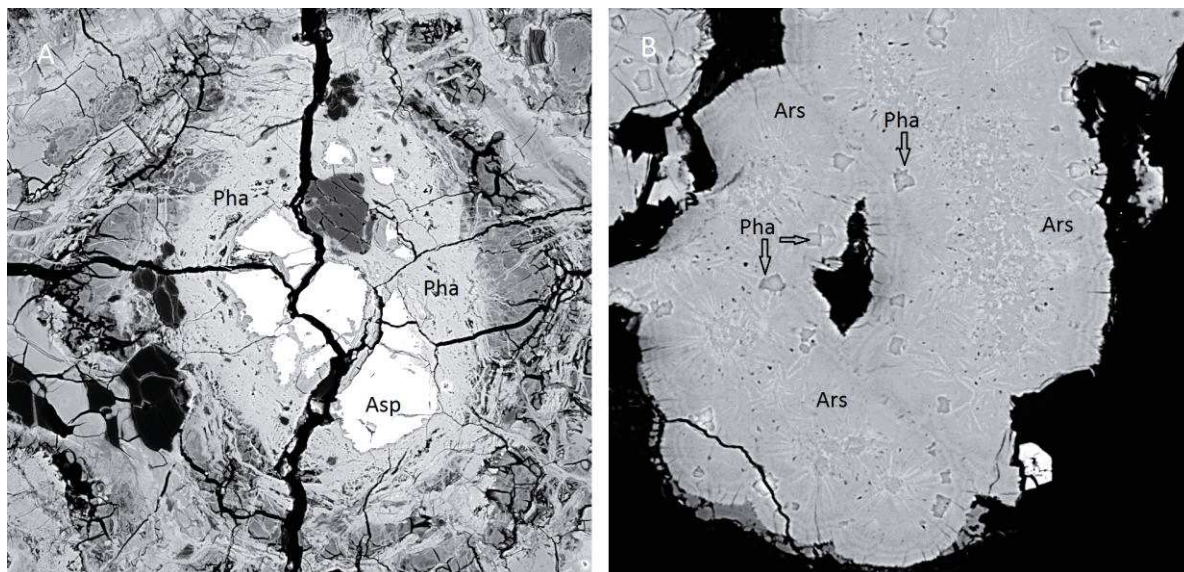
Obr. 17. Chemické složení sekundárních arzeničnanů a HFO v půdním profilu D. Kružnice ohraničují teoretické oblasti výskytu minerálních fází (podle Filippi a kol. 2007).

Tab. 7. Koncentrace  $\text{As}_2\text{O}_5$  v sekundárních As fázích.

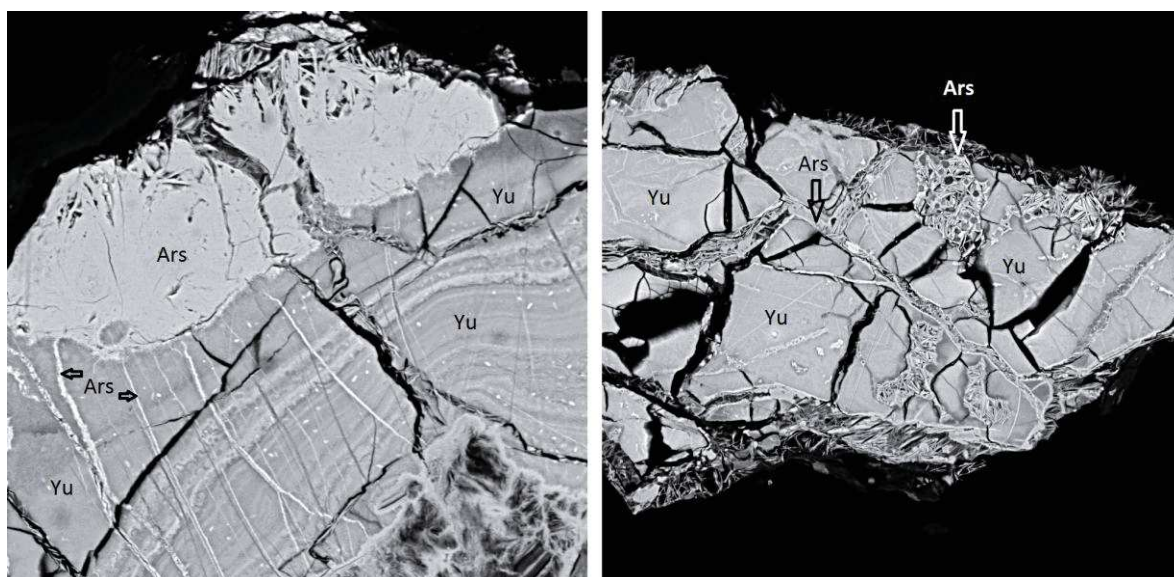
| Fáze                | Rozmezí obsahu $\text{As}_2\text{O}_5$ hm. % | Průměrný obsah $\text{As}_2\text{O}_5$ hm. % |
|---------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| bariofarmakosiderit | 30 – 43                                      | 38,4                                         |
| Ca-Fe arzeničnany   | 19 – 44                                      | 35,8                                         |
| HFO                 | < 1 – 24                                     | 12,5                                         |

Sekundární minerály As se často vyskytovaly jako samostatná zrna. V některých případech byla zrna, zejména s výskytem HFO, uzavřena v silikátech a alumosilikátech. U dvou nábrusů jsme zaznamenali přítomnost reziduí primární sulfidické rudy – arzenopyritu (Obr. XY), který bývá prekurzorem sekundárních As fází. Charakter těchto minerálních asociací svědčil o zatlačování arzenopyritu arzeničnany, ke kterému dochází při zvětvávání arzenopyritu v oxidačním a pH neutrálním prostředí (Majzlan a kol. 2014). Vybraná zrna byla nafocena pomocí SEM (Obr. 18, 19, 21 a Příloha V), u dvou zrn se vytvořila distribuční mapa prvků (Obr. 20 a Příloha V). Z těchto snímků a map by mohla vyplývat posloupnost vzniku sekundárních arzeničnanů. Protože metoda EPMA dává pouze informaci o chemickém složení, analyzovali jsme vzorky za pomoci RMS pro ověření minerálních fází.

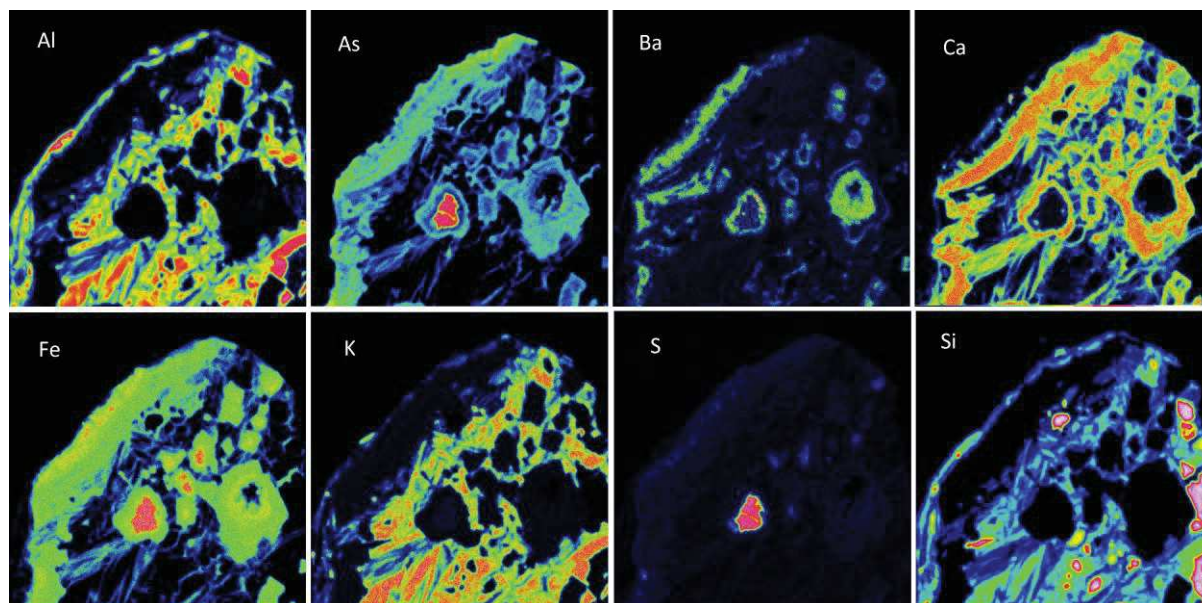




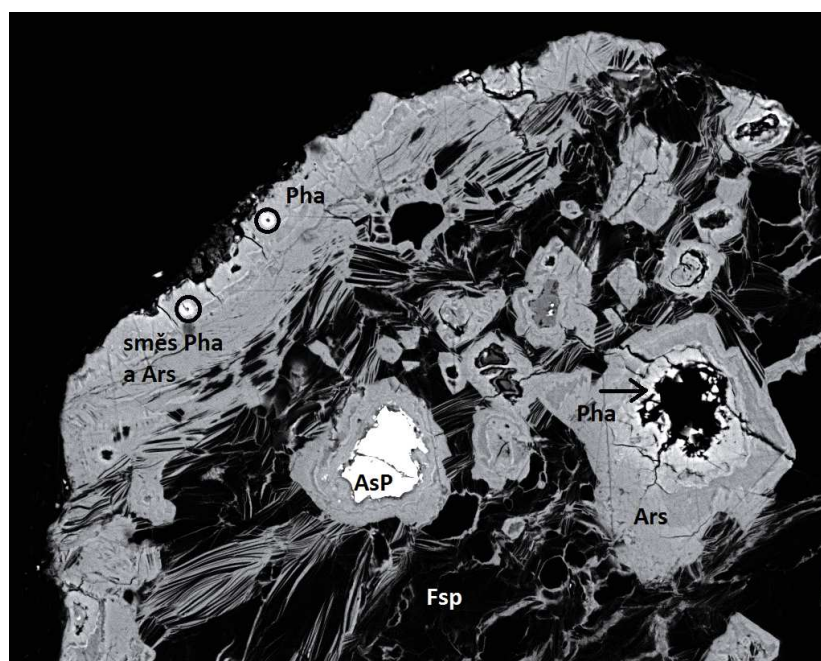
Obr. 18A: BSE snímek zobrazující zatlačování primárního arzenopyritu (Asp) bariofarmakosideritem (Pha). B: BSE snímky zobrazující zatlačování kubického bariofarmakosideritu arseniosideritem (Ars). Minerály byly identifikovány pomocí RMS.



Obr. 19. BSE snímky zobrazující zatlačování amorfního yukonitu (Yu) krystalickým arseniosideritem (Ars). Minerály byly identifikovány pomocí RMS.



Obr. 20. Distribuční mapa prvků zobrazující zatlačování arzenopyritu bariofarmakosideritem a arseniosideritem. Minerály byly identifikovány pomocí RMS.



Obr. 21. BSE snímek prvků zobrazující zatlačování arzenopyritu bariofarmakosideritem a arseniosideritem. Minerály byly identifikovány pomocí RMS.

## RMS

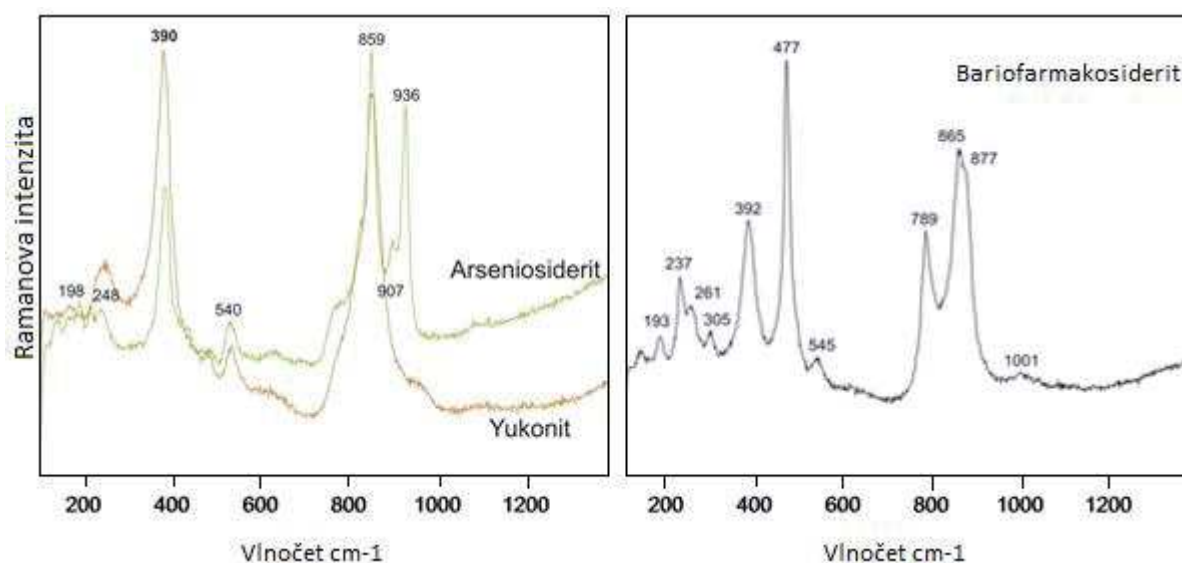
RMS byla využita jako důležitý nástroj k rozlišení arseniosideritu a yukonitu a různých minerálních druhů HFO. Oba Ca-Fe arzeničnany vykazují intenzivní vibrace o vlnových délkách 858, 536, 442, 392  $\text{cm}^{-1}$  a vibracemi o nižší intenzitě rozmezí 179 – 246  $\text{cm}^{-1}$  (Filippi a kol. 2007; Gomez a kol. 2010). Na rozdíl od yukonitu vykazuje arseniosiderit další vibraci při vlnové délce 936  $\text{cm}^{-1}$  (Obr. 22), což svědčí o přítomnosti  $\text{HAsO}_2$  (Gomez a kol. 2010). Yukonit byl zcela jistě potvrzen v profílech B a



D. V profilu A nemohla být jeho přítomnost potvrzena, protože takřka všechna zrna Ca-Fe arzeničnanů vykazovala fluorescence. Arseniosiderit se vyskytoval na lokalitách A a B, na lokalitě D nebyl opět z důvodu fluorescence potvrzen. V profilech A a B jsme ověřili přítomnost bariofarmakosideritu (Obr. 22) s intenzivními pásy v pozicích  $477\text{ cm}^{-1}$  a lehce posunutými pásy v pozici  $789$  a intervalu  $865\text{--}877\text{ cm}^{-1}$  oproti Filippi a kol. (2007). V profilu D se bariofarmakosiderit nevyskytuje.

Identifikovali jsme různé formy goethitu ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$ ) s adsorbovaným As, bez As a ve směsi s hematitem ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Spektra goethitu mají intenzivní pásy na  $248$ ,  $300$ ,  $389$ ,  $476$ ,  $554\text{ cm}^{-1}$ . Koexistence goethitu s hematitem vykazovala nižší obsahy As ( $0,5\text{--}5\text{ hm \%}$ ). Důvodem je nejspíše rekrytalizace, která vede ke vzniku větších částic a tím menšímu specifickému povrchu, na který se sorbuje méně As (Parviainen a kol. 2015). Dalším často se vyskytujícím HFO byly špatně krystalické ferrihydrity ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) s poměrně vysokými koncentracemi As okolo  $15\text{ hm \%}$ . Pro ferrihydrity jsou typické velmi široké a špatně rozlišitelné pásy s nejvyššími intenzitami o vlnových délkách  $475$ ,  $820$ ,  $884\text{ cm}^{-1}$ .

Celý průběh RMS analýz provázel výskyt fluorescence ve výsledných RMS spektrech. Fluorescence se projevila u 87 analýz, tedy u celé 1/3 všech měření. V příloze VI jsou v grafech CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  vyznačeny veškeré analýzy vykazující fluorescence. Z grafů je zřejmé, že tento jev není unikátní pro určitou minerální fázi, ale vyskytoval se u většiny As minerálů. Příčiny vzniku fluorescence jsou diskutovány v kapitole Diskuze.



Obr. 22. Ramanova spektra arseniosideritu, yukonitu a bariofarmakosideritu.

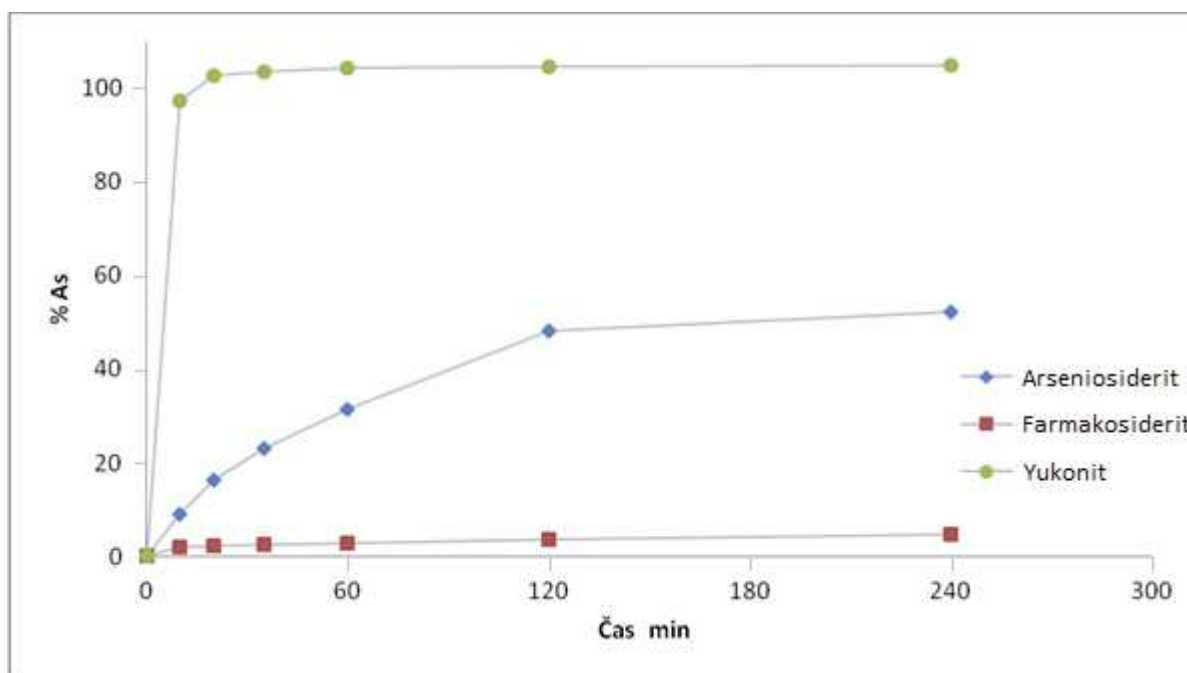
#### 7.4. Chemické extrakce

Extrakční metody se provedly za účelem zjištění mobility As v půdách a haldě a ke zjištění kinetiky rozpouštění nalezených arzeničnanů.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  je slabé extrakční činidlo, které uvolňuje velmi snadno rozpustné a slabě vázané prvky (Gryschko a kol. 2004). Z Tab. 10 (Příloha VII) je zřejmé, že se touto extrakcí uvolnilo zcela zanedbatelné množství As. Více se uvolňovaly prvky často se vyskytující v půdních sorpčních komplexech jako Ba a Ca ( $< 25\%$  celkového obsahu). Tyto prvky jsou tedy z části sorbovány na půdní složky (např. jílové minerály a organické materiály).

Oxalátovou extrakcí za tmy se rozpouští amorfni a málo krystalické fáze HFO a arzeničnanů, např. amorfni Fe arzeničnan a ferrihydrit. Oxalátovou extrakcí za světla a 80 °C lze uvolnit As zejména z krystalických arzeničnanů a HFO (Cornell a Swertmann 1996; Pansu a Gautheyrou 2006; Drahota a kol. 2014).

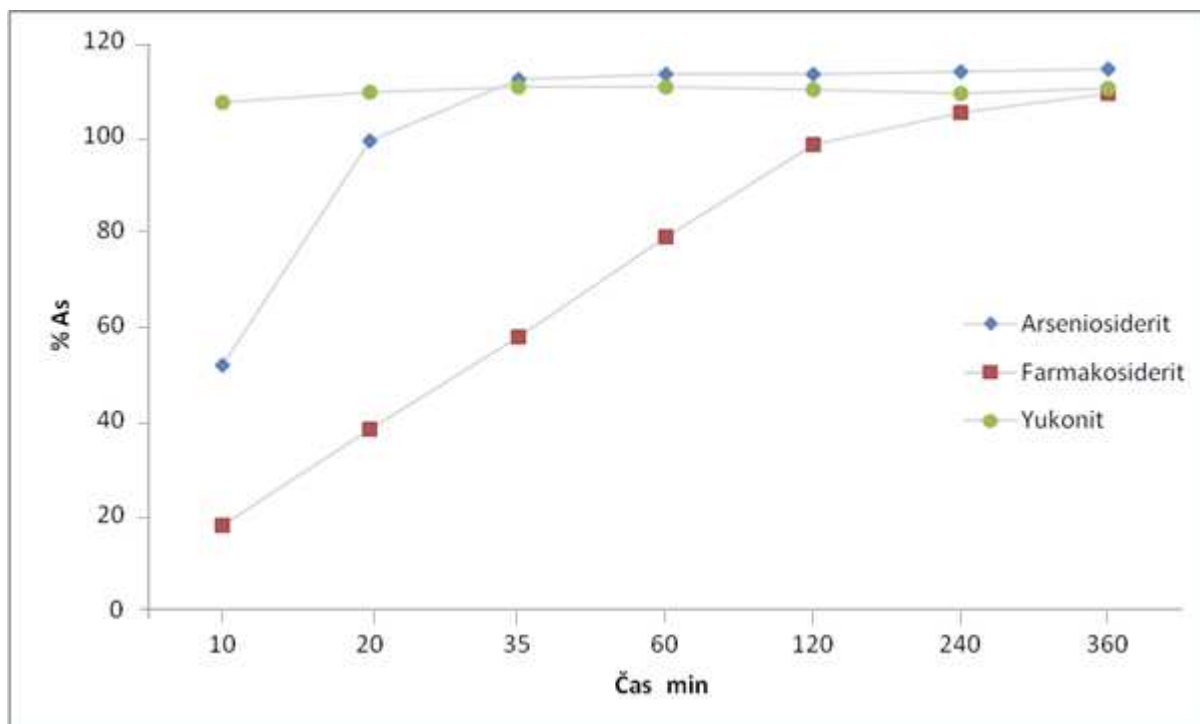
#### Oxalátová extrakce čistých arzeničnanových fází

Oxalátovou extrakcí jsme ověřovali rozpustnost studovaných arzeničnanů v tomto extrakčním médiu. Amorfni yukonit se zcela rozpustil po 20 minutách extrakce za tmy, ale většina byla rozpuštěna již po 10 minutách (Obr. 23). Arseniosideritu se touto metodou rozpustilo cca 50 % a bariofarmakosideritu < 5 %. Výsledek svědčí o dobré krystalinitě bariofarmakosideritu.



Obr. 23. Rozpuštění čistých arzeničnanových fází v Tammově činidle za tmy.

Rozpuštěním v oxalátové extrakci za světla jsme ověřili, že se veškerý yukonit rozpouští téměř okamžitě (Obr. 24). Arseniosiderit se po 10 minutách rozpustil z cca 50 %, což odpovídá přibližně 3 hodinám rozpouštění v oxalátu za tmy. Veškerý arseniosiderit se rozpustil do 35 minut. Rozpustnost krystalického bariofarmakosideritu se během každého sledovaného časového intervalu zdvojnásobila, až se po 240 minutách zcela rozpustil. Metodou oxalátové extrakce lze semikvantitativně určit zastoupení arzeničnanů a HFO ve vzorku a zejména určit podíl As vázaného do amorfni a dobře krystalických sekundárních fází. Výsledky ukázaly, že oxalátové extrakce lze dobře využít k odlišení yukonitu od bariofarmakosideritu. V případě přítomnosti arseniosideritu však oxalátové extrakce budou zatíženy značnou nepřesností.

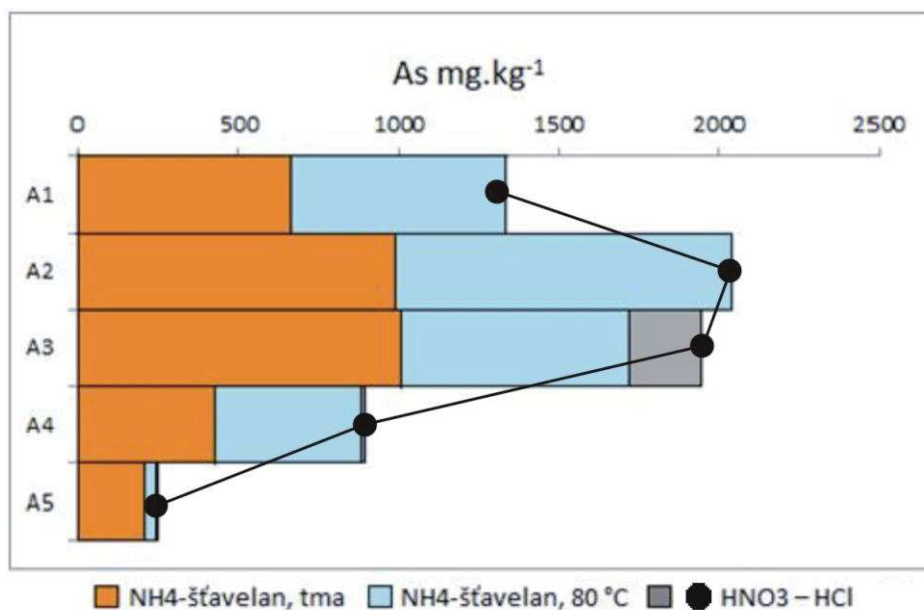


Obr. 24. Rozpouštění čistých arzeničnanových fází v Tammově činidle za světla a 80 °C.

#### Oxalátová extrakce půd a haldového profilu

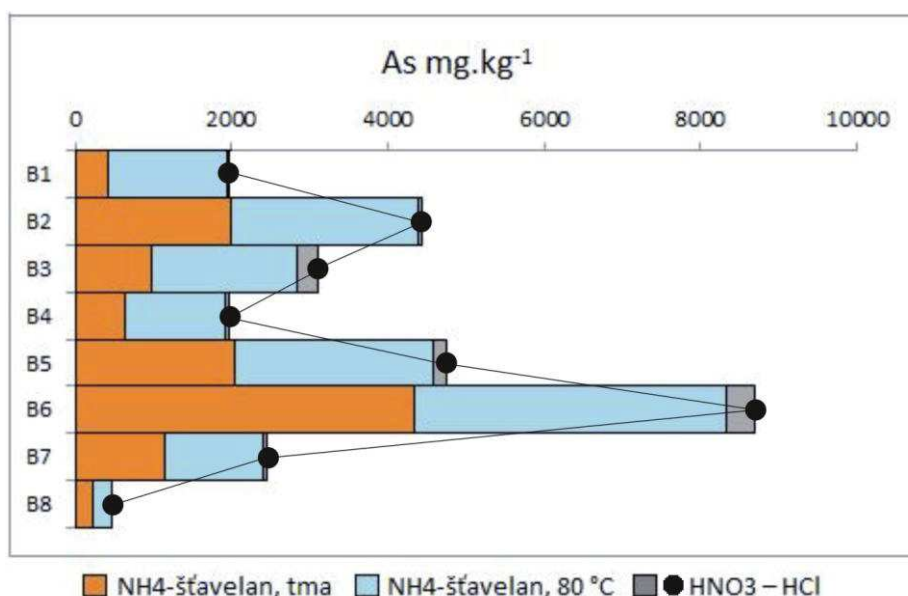
Extrakcí ve štávelanu amonném za tmy se uvolnilo ze vzorků 24 – 95 % celkového As, za světla 75 – 100 % veškerého As. Z Obr. 25– 28 je zřejmá odlišnost rozkladů mezi studovanými profily.

V profilu A se uvolnilo cca 50 % veškerého As oxalátovou extrakcí za tmy (Obr. 25). Není zde zřejmá horizontální kontinuita, pouze v nejnižším horizontu A5 je zřetelné, že se As váže ze  $\frac{3}{4}$  v amorfních a málo krystalických minerálech. Pro přesnější určení vazby As lze využít molární poměr Fe/As. Hodnota tohoto poměru v profilu A kolísá od 7 do 50 (průměrně 18). V nalezených arzeničnanech se poměr Fe/As blíží 1 a v HFO je  $> 40$  (vypočteno z analýz EPMA). Za světla se rozpustily téměř veškeré As minerály; to svědčí o jeho vazbě výhradně do arzeničnanů a HFO ať už amorfních nebo krystalických. Molární poměr Fe/As v rozmezí od 13 do 89 (průměrně 33) svědčí o převaze As vázaného do dobře krystalických HFO. Negativní korelace mezi hodnotou tohoto poměru a celkovou koncentrací As ukazuje, že nejvyšší množství As vázaného do arzeničnanů se nachází ve vzorkách s nejvyšším obsahem As (A2, A3), zatímco ve vzorkách s nižším obsahem As je větší podíl As vázan do HFO.



Obr. 25. Výsledky sekvenční extrakce As v profilu A. Na některých intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.

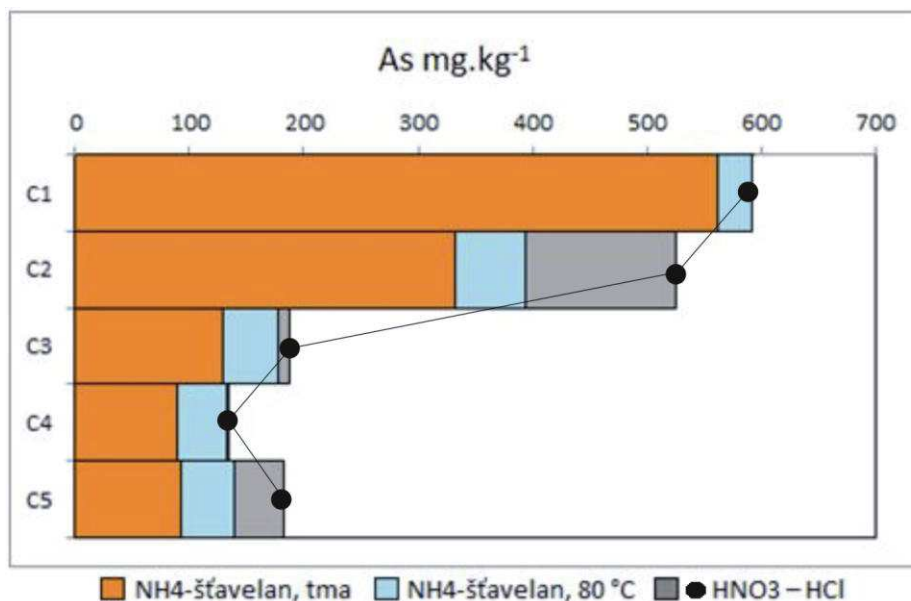
Oxalátovou extrakcí za tmy se v profilu B uvolnilo 24 – 50 % celkového As (průměrně 38 %), což je méně než v profilu A. V případě extrakce za světla se rozpustilo skoro identické množství As a to 96 % celkového As (Obr. 26). Větší rozdíl v selektivitě těchto dvou metod svědčí o častější vazbě As na krystalické fáze, převážně sekundární arzeničnany vzhledem k nízkým molárním poměrům Fe/As (3-21 za tmy a 5-48 za světla).



Obr. 26. Výsledky sekvenční extrakce As v profilu B. Na některých intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.

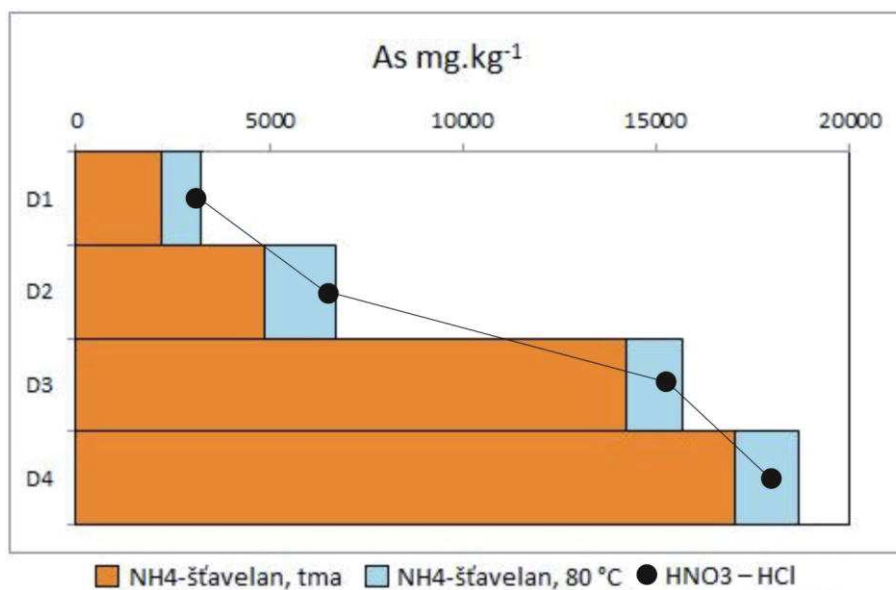


Profil C se redoxními podmínkami odlišuje od ostatních profilů, proto jsme zde ze sekundárních fází As očekávali přítomnost pouze HFO či více redukováných fází (fougerit a sulfidy). Předpoklad je potvrzen porovnáním rozpuštěného Fe a As, jejichž molární poměr činí je  $> 21$  (ox.extrakcí za tmy) a  $> 86$  (za světla). Poměr je nejvyšší ( $> 109$ ) ve středních horizontech C3 a C4. Metodou za světla se uvolnilo průměrně 90 % cel. As, přibližně 70 % veškerého As je vázáno na amorfni HFO. V horizontu C1 je to dokonce 95 % (Obr. 27). V tomto profilu je zřejmá velká mobilita As a Fe.



Obr. 27. Výsledky sekvenční extrakce As v profilu C. Na některých intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.

V profilu D je z Obr. 28 zřejmá významná vazba As na amorfni a málo krystalické fáze (průměrně 80 % cel. As). S přihlédnutím k molární poměru Fe/As 2,6 a předchozím mineralogickým analýzám lze konstatovat častou vazbu As na snadno rozpustný arzeničnan v Tammově činidle, kterým je yukonit. Oxalátovou extrakcí za světla se rozpustil veškerý As.



Obr. 28. Výsledky sekvenční extrakce As v profilu D. Ve všech intervalech je zřejmé, že se oxalátovou extrakcí za světla uvolnil veškerý As. Pokud se oxalátovou extrakcí rozpustilo více As než při celkovém rozkladu, je to dáno chybou měření.

## 8. DISKUZE

### 8.1. Charakteristika půdního a haldového materiálu.

V pH neutrálních podmínkách profilů A a B se vyskytovaly veškeré identifikované minerály s As, zatímco v mírně kyselém profilu D nebyl nalezen bariofarmakosiderit. Arseniosiderit a yukonit podle Paktunc a kol. (2015) vznikají při pH 4,5 – 9, které odpovídají podmínkám nalezeným v profilech A, B a D. Pro vznik bariofarmakosideritu jsou ideální mírně kyselé až kyselé podmínky (Majzlan a kol. 2014). Absence bariofarmakosideritu v profilu D může být tedy pravděpodobně vysvětlena pouze nevhodnými chemickými podmínkami pro vznik této fáze (nevhodné poměry v chemismu hlavních komponent Ba, As a Fe nebo jejich obecně nízkými koncentracemi). V mírně kyselém až kyselém prostředí profilu C nejsou arzeničnany přítomny, protože vznikají pouze v oxidačních podmínkách (Majzlan a kol. 2014), které se v tomto profilu nevyskytují.

V anoxických podmínkách v profilu C vznikly či jen setrvávají ze sekundárních As minerálů pouze HFO. Vysoká mobilita As ve svrchním profilu C1 je dána přítomností významného množství organické hmoty, která urychluje rozpouštění sekundárních HFO vlivem mikrobiální redukce (Foster a kol. 2011). Vysoká rozpustnost As fází v intervalech C3 a C4 je dána redukčními a anaerobními podmínkami. Nižší mobilita As v intervalu C2 je zřejmě způsobena střídáním redukčních a oxidačních podmínek, tzv. cyklickou vlhkostí, během které se uzavírá větší množství As v HFO (Foster a kol. 2011).

Z chemických a mineralogických analýz vyplývá, že se nejedná o půdy postižené historickou těžbou ani jinou antropogenní činností (metalurgickým průmyslem), jež by mohla být zdrojem takto vysokých koncentrací (cca 2 hm. % As). Vzhledem k vysokým obsahům As ve všech sledovaných půdách lze konstatovat, že se jedná o přírodní kontaminaci, která je z geochemicko-mineralogického hlediska velmi podobná jako na nedaleké lokalitě Mokrsko (Filippi a kol. 2007; Drahota a kol. 2009).

Nejvyšší koncentrace As byly naměřeny v půdním profilu D. Výrazně nižší zjištěné hodnoty As ve svrchních dvou intervalech (D1 a D2) na profilu D mohou být důsledkem působení antropogenní činnosti. Profil D se nachází na okraji orné plochy, na které pracuje zemědělská technika, jejímž působením dochází k rozvlečení svrchních vrstev půdy a tím snížení koncentrací As ve studovaném profilu. Dalším možným faktorem je nižších koncentrací As v povrchových vrstvách tohoto profilu může být postupné odstraňování As zemědělskými rostlinami. Zajímavým zjištěním v tomto profilu je absence K-živců. S nepřítomností K-živců nejspíše koresponduje nízký obsah celkového i mobilního barya v profilu D oproti ostatním studovaným profilům (Příloha II a VI), neboť K-živce jsou obvykle hlavním zdrojem barya v hornině či půdě (Chernyshova a kol. 1991).

### 8.2. Mineralogické analýzy

Z mineralogických analýz vyplývá, že prekurzorem sekundárních As fází ve Smolotelsko-líšnickém rudním revíru je arzenopyrit. Výsledky této práce naznačují, že iniciační produkty oxidace arzenopyritu na dané lokalitě jsou dvojího typu. V profilech A a B předpokládáme, že simultánně s oxidací arzenopyritu probíhalo zvětrávání K-živce s absorbovaným baryem, které se postupně uvolňovalo a vstupovalo do reakce s produkty oxidace arzenopyritu. Vznikal kubický bariofarmakosiderit, který postupně zatlačuje primární arzenopyritovou rudu (Obr. 18A) (Morin a kol. 2002). Předpokládáme, že podobně jako na Mokrsku není bariofarmakosiderit v půdním a haldovém prostředí v mnoha případech stabilní a je nahrazován dalšími sekundárními minerály, pravděpodobně arseniosideritem a Fe oxidy (Cancés a kol. 2008). Tomu nasvědčují důkazy zatlačování bariofarmakosideritu arseniosideritem, které jsme pozorovali v SEM (Obr. 18B). Z našeho předpokladu by vyplývalo, že během procesu pedogeneze a s rostoucí mírou zvětrání haldoviny se

mění chemismus roztoků, ze kterých tyto sekundární arzeničnanové minerály vznikají. Je především pravděpodobné, že během těchto procesů dochází, alespoň lokálně, ke zvýšení obsahů vápníku na úkor barya, které vede ke vzniku arseniosideritu.

V profilu D dochází ke vzniku odlišných sekundárních As fází. Zdejší půdy a podložní horniny obsahují málo barya, proto do reakcí s arzenopyritem vstupuje iniciálně vápník. Oxidací rudy a gabrodioritové horniny se pravděpodobně vytváří roztoky bohaté na Ca, Fe(III) a As. Na počátku vznikají amorfni Fe-As precipitáty, které jsou prekurzorem pro vznik yukonitu (Paktunc a kol. 2015). Postupným vývojem těchto precipitátů dojde nejdříve jejich nahrazení yukonitem, který se však postupně transformuje na arseniosiderit (Obr. 19). Toto zjištění velmi dobře koresponduje s experimentálními výsledky Paktunc a kol. (2015), které ukázaly, že yukonit je metastabilní vůči arseniosideritu. Tito autoři také zjistili, že tuto fázovou transformaci urychluje nižší pH. Z toho vyplývá, že pH okolního prostředí má velký vliv na srážení a také na chování arzeničnanů v životním prostředí. Vznik těchto arzeničnanů z poměrně proměnlivých koncentrací Ca, Fe a As v roztoku a v širokém rozmezí pH od mírně kyselých až po alkalické podmínky podle Paktunc a kol. (2015) naznačuje vliv těchto fází na mobilitu a na koncentraci As v životním prostředí s ohledem na přítomnost rozpustných Ca minerálů.

Přítomnost arseniosideritu jako zřejmě nejmladší As fáze ve studovaných materiálech naznačují, že tato fáze může být stabilní v mnoha přírodních systémech půd a hald jak již ukázaly minulé studie (Paktunc a kol. 2004; Filippi a kol. 2007; Cancés a kol. 2008; Drahota a kol. 2009). Termodynamické studium této fáze ukázalo, že v podmínkách podobných naší lokalitě je rozpustnost této fáze velmi nízká ( $< 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ ) (Paktunc a kol. 2015). Tyto relativně nízké hodnoty rozpustnosti korespondují s nízkou mobilitou As v profilech A, B a D (Příloha VI). Mírně vyšší mobilita v profilu D může souviset s významným zastoupením yukonitu, který má rozpustnost o několik řádů vyšší než arseniosiderit (Paktunc a kol. 2015).

Zjistili jsme přítomnost minerálů ze skupiny HFO s velmi variabilním obsahem arzenu. Méně krystalické a amorfni HFO, které dle RMS odpovídaly ferrihydritu, adsorbovaly více As zřejmě díky velkému povrchu a reaktivitě. Tyto HFO mají často relativně nízké molární poměry Fe/As a nebývají stejně stabilní jako krystalické HFO. Amorfni fáze tak mohou potenciálně uvolnit více As do prostředí. Dle tvrzení Paktunc a kol. (2003) je to pravděpodobně způsobeno desorpcí As z HFO během stárnutí a jeho transformací na více krystalické formy, které nemají tak velký povrch. S vysvětlením vysokých koncentrací As v HFO přichází Paktunc a kol. (2004). Analýzou vzorků z hald na lokalitě Ketz river (Kanada) pomocí RTG absorpční spektroskopie zjistili interatomární vzdálenosti kolem  $4,14$  až  $4,17 \text{ \AA}$  mezi As-Ca (pravidelné obklopení arzenu atomy vápníku) a silnou korelaci As-Ca v HFO odpovídající koprecipitaci Ca-Fe arzeničnanů (arseniosideritu a yukonitu). Arzeničnany jsou na HFO vysráženy v podobě nanoklastrů nebo velmi drobných částic. V našich vzorcích očekáváme zejména koprecipitaci yukonitu s ferrihydritem, čemuž by v některých zrnech odpovídaly RMS spektra s širokými a špatně rozlišitelnými píky typickými pro ferrihydrity ze kterých vystupují ostřejší píky charakteristické pro yukonit na pozicích  $859$  a  $390 \text{ cm}^{-1}$ . Jak bylo popsáno v několika publikacích, Fe/As molární poměr má velký vliv na rozpustnost a tedy mobilitu arzenu. S rostoucím Fe/As poměrem klesá rozpustnost As bohatých HFO (Paktunc a kol. 2004; Cancés a kol. 2008; Bossy a kol. 2010).

Goethit je jedním z nejstabilnějších HFO. Na naší lokalitě se vyskytuje velmi často společně ve směsi s ferrihydritem a hematitem. Velmi pravděpodobně bude ferrihydrit prekurzorem právě pro goethit, nejspíše i pro hematit (Boero a Franchiniangela 2009).

Ve výsledných Ramanovských spektrech byl častý projev fluorescence. Nežádoucím účinkem fluorescence je maskování píků měřených materiálů, které znemožňuje identifikovat sledované minerální fáze. Z Obr. 38-40 v příloze VI je zřejmé, že se tento jev týká veškerých zájmových As fází,

tudíž příčinu nelze hledat v mineralogické struktuře ani základním chemickém složení. Během našeho měření se nepodařilo diagnostikovat příčinu vzniku fluorescence, každopádně tento jev může mít několik vysvětlení. Dle Culky (ústní sdělení 2017) je možným důvodem přítomnost akcesorických prvků (např. Mn) ve vzorku, které vyvolávají nežádoucí fluorescenční reakci. Další příčinu lze najít v použitém typu laseru. Výhodou laseru působící v UV oblasti je vysoká intenzita rozptylu, výrazným negativem je právě občasný výskyt fluorescence (Strauch 1988). Tento jev je dán polohou virtuální hladiny v oblasti elektronově excitovaných hladin. Poměrně často se tento problém vyskytuje při studiu organické hmoty (Huang a kol. 2009; Leon-Bejarano a kol. 2016), ale byl zaznamenán také při analýze půdních vzorků (Xing a kol. 2016). Řešením je využití laserů působících v IR oblasti (např. 785 nm laser), které mají virtuální hladiny pod úrovní elektronově excitovaných stavů a zároveň umožňují sledovat Ramanovy pásy pomocí metody SERS (povrchově rozšířený Ramanův rozptyl) (Maiwald a kol. 2017). Tuto teorii jsme neověřili, přestože se na území České republiky nacházejí další laboratoře RMS s požadovaným typem laseru. Důvodem je kvantita požadovaných analýz a s tím spojená časová náročnost.

### 8.3. Syntéza čistých fází

Abychom mohli dobře popsat mobilitu a vazbu arzeny, bylo vhodné získat čisté minerální As fáze k testování jejich rozpustnosti v oxalátových extrakcích. Nejlépe se čisté fáze získají jejich syntetizací v laboratoři. Čistotu syntetického arseniosideritu a yukonitu bylo možné ověřit srovnáním naměřených RTG spekter se spektry uvedenými v Gomez a kol. (2010). Synteticky připravené arzeničnany obsahovaly více As (o 4 – 10 %) než je dáno ideálními strukturními vzorci a než obsahovaly přírodní arzeničnany ve vzorcích ze Smolotel. Důvodem může odstranění vody ze struktury vzorků při sušení v peci za zvýšené teploty (Gomez a kol. 2010). Bariofarmakosiderit byl získán separací ze vzorku křemenné žiloviny z lomu Hubertů peň (Horní Slavkov – Krásno), protože jeho syntetizace nebyla dosud v žádné odborné publikaci popsána. Několik prací se zabývalo syntézou fází se strukturou a vlastnostmi podobnými farmakosideritu; např. Britvin a kol. (2010) nebo Shin a kol. (2011) se věnovali syntéze germanium-farmakosideritu ( $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}_7\text{O}_{15}(\text{OH}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ). Manuální separací nebylo možné získat zcela čistý bariofarmakosiderit, proto byl ve výsledných RTG spektrech identifikován minoritní křemen a skorodit.

### 8.4. Chemické extrakce

Sekvenční extrakce byly v našem případě použity pro zjištění mobility a vazby As. Sledování rychlosti rozpouštění arzeničnanů bylo důležité, protože nejsou dostupné žádné publikace popisující vliv selektivity oxalátu na yukonit, arseniosiderit a farmakosiderit. Výsledky potvrdili naše předpoklady, že se amorfni yukonit podobně jako jiné amorfni a málo krystalické arzeničnanové fáze (amorfni arzeničnan železa (HFA), kaňkit, bukovskýit) budou rozpouštět velmi rychle již extrakcí za tmy. Z výsledků je patrné, že As je zde velmi mobilní a to koresponduje s vysokou rozpustností těchto fází (Paktunc a kol. 2015). Kromě zjištění mobility lze metodu oxalátové extrakce poměrně dobře využít k odlišení fází yukonitu a bariofarmakosideritu díky jejich naprosto odlišné kinetice rozpouštění. Odlišení arseniosideritu od těchto fází je však již problematické.



## 9. ZÁVĚR

Tato práce si kladla za cíl zhodnotit celkové koncentrace As a dalších rizikových prvků a zjistit jejich mobilitu a vazbu v pevné fázi na dosud neprozkoumané lokalitě Smolotely. Výzkumné práce byly prováděny na 4 odběrových místech ve Smolotelsko-lišnickém rudním revíru, kde se odebíraly pevné vzorky v jednom haldovém a třech půdních profilech. Měřením Eh byly potvrzeny redukční podmínky na profilu C (glejové půdy), zatímco v ostatních studovaných profilech byly podmínky oxické. Ve všech profilech byly zjištěny velmi vysoké koncentrace arzenu, které v kambizemi profilu D dosahovaly až 2 hm. %. V rámci jednotlivých odběrových intervalů se obsahy As poměrně významně lišily (až sedminásobně). Obsahy ostatních potenciálně rizikových prvků byly nízké.

Metodou EPMA a z BSE snímků bylo zjištěno, že jediným prekurzorem sekundárních As minerálů je arzenopyrit, který byl však ve všech studovaných vzorcích minerálem vzácným. Jeho zvětvávání probíhá v kyselém až neutrálním prostředí (3,5 – 7). V daných geochemických podmínkách vznikají oxidací arzenopyritu sekundární arzeničnany (arseniosiderit, bariofarmakosiderit a yukonit) a HFO (ferrihydrit, goethit a hematit). V profilech A (kambizem) a B (halda) se arzen váže do všech identifikovaných minerálů. V profilu C (glejová půda) se nachází jen amorfní a krystalické HFO. V profilu D (kambizem) se arzen váže zejména do amorfního yukonitu, amorfních HFO a krystalického arseniosideritu. Nepřítomnost bariofarmakosideritu v tomto půdním profilu je způsobena nízkou koncentrací celkového i mobilního barya, které tak nemohlo vstupovat do srážecích reakcí s produkty oxidace arzenopyritu. Nízké obsahy barya zřejmě souvisí s odlišnou mateřskou horninou (gabrodiorit), která neobsahuje K-živec, běžný zdroj tohoto prvku v životním prostředí. Metoda RMS nám posloužila k rozlišení As fází s podobným chemickým složením jako má arseniosiderit s yukonitem a ferrihydrit s goethitem a hematitem. V některých případech jsme zaznamenali přítomnost směsí yukonitu s ferrihydritem a goethitu s hematitem.

Výsledky chemických extrakcí korespondují s použitými mineralogickými metodami a dokazují majoritní vazbu As do sekundárních arzeničnanů a HFO. Mobilita As je poměrně nízká a As zde může snadno migrovat do okolí jen v redukčních prostředích glejových půd nebo půd s vysokým podílem yukonitu.

Oxalátovou extrakcí jsme také zjistili kinetiku rozpouštění arzeničnanů. Dle předpokladů se nejdříve rozpustil amorfní yukonit, následně arseniosiderit a dobře krystalický bariofarmakosiderit se extrahoval nejpomaleji.

Hlavními faktory, které řídí mobilitu arzenu a rozpustnost As fází jsou pH a redoxní podmínky a molární poměr Fe/As.

## 10. LITERATURA

- Becze L., Demopoulos G.P., 2007. In: Davis B., Free M.L., editors. TMS 2007. *136th annual meeting and exhibition the Minerals, Metals and Materials Society*. Orlando, Florida, USA.
- Bernard J.H., Čadek J., Čadková Z., Havelka J., Hettler J., Chrt J., Klomínský J., Koutek J., Legierski J., Lomozová V., Morávek P., Mrázek P., Mrňa F., Pertold Z., Petránek J., Pokorný J., Pouba Z., Reichamnn F., Rus V., Sattran V., Skácel J., Šmejkal V., Šorf F., Tenčík I., Vaněček M., 1986. *Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masívu*. Academia, Praha, 320str.
- Bissen M., Frimmel F. H., 2003. Arsenik-a review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31: 9-18.
- Birkmann F., Pasel C., Luckas M., Bathen D., 2017. Trace Adsorption of Ethane, Propane, and n-Butane on Microporous Activated Carbon and Zeolite 13X at Low Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 62(7): 1973-1982.
- Blanchard M., Alfredsson M., Brodholt J., Wright K., Catlow C.R.A. 2007. Arsenic incorporation into FeS<sub>2</sub> pyrite and its influence on dissolution: a DFT study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 624–630.
- Bluemel A., 1957. *Mineralogický a mineragafický výzkum smolotelského naleziště*. MS Geofond Praha (P 9286), 38 str.
- Boero V., Franchiniangela M., 2009. Crystallization of hematite and goethite in the presence of soil minerals. *Eur. J. Mineral.*, 3: 539-546.
- Bossy A., Grosbois C., Beauchemin S., Courtin-Nomade A., Hendershot W., Bril H., 2010. Alteration of As-bearing phases on a high grade arsenic-geochemical anomaly (French Massif Central). *Appl. Geochem.*, 25: 1889-1901.
- Bowell R.J., 1992. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana – implications for the supergene behavior of gold. *Geochem. Mag.*, 56: 545-560.
- Britvin S.N., Spiridonova D.V., Siidra O.I., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W., 2010. Synthesis, structure and properties of hydrazinium germanate pharmacosiderite, (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(3)Ge<sub>7</sub>O<sub>15</sub>(OH)center dot 2.5H<sub>2</sub>O. *Microporous Mesoporous Mat.*, 131: 282-288.
- Cancès B., Juillot F., Morin G., Laperche V., Polya D., Vaughan D.J., Hazemann J.-L., Proux O., Brown Jr. G.E., Calas G., 2008. Changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile: A XAS based study. *Sci. Total. Environ.*, 397: 178-189.
- Corriveau M.C., Jamieson H.E., Parsons M.B., Hall G.E.M., 2011. Mineralogical characterization of arsenic in gold mine tailings from three sites in Nova Scotia. *Geochem.-Explor. Environ. Anal.*, 11: 179-192.
- Cornell R.M., Schwertmann U., 1996. *The iron oxides*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Craw D., Pacheco L., 2002. Mobilisation and bioavailability of arsenic around mesothermal gold deposits in a semiarid environment, Otago, New Zealand. *The Sci. World J.*, 2: 308-319.
- Česká technická norma (2009) ČSN 72 0101, *Základní postup rozborů silikátů – Rozklady*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, ČR.
- Drahota P., Pertold Z., 2005. Fluxes of arsenic in soil-water system in the Celina-Mokrsko gold district, Bohemian Massif. In: *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Biennial SGA Meeting*, Beijing (China), August 18-21, 2005, Volume I and II, str. 927-930.

- Drahota P., Rohovec J., Filippi M., Mihaljevič M., Rychlovský P., Cervený V., Pertold Z., 2009. Mineralogical and geochemical controls on arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. *Sci. Total. Environ.*, 407: 3372–3384.
- Filippi M., Goliáš V., Pertold Z., 2004. Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrsko, Roudný, and Kašperské Hory gold deposits, Bohemian Massif CZ. *Environ Geol.*, 45:716–730.
- Filippi M., Doušová B., Machovič V., 2007. Mineralogical speciation of arsenic in soils above the Mokrsko-west gold deposit, Czech Republic. *Geoderma*, 139: 154–170.
- Foster A.L., Ashley R.P., Rytuba J., 2011. Arsenic species in weathering mine tailings and biogenic solids at the Lava Cap Mine Superfund Site, Nevada City, CA. *Geochem. Trans.*, 12:1.
- Garavelli A., Pinto D., Vurro F., Mellini M., Viti C., Balic-Zuni T., Della Ventura G., 2009. Yukonite from the Grotta della Monaca Cave, Sant'Agata Di Esaro, Italy: characterization and comparison with Cotype material from the Daulton mine, Yukon, Canada. *Can. Mineral.*, 47: 39-51.
- Gomez M.A., Bezce L., Blyth R.I.R., Cutler J.N., Demopoulos G.P., 2010. Molecular and structural investigation of yukonite (synthetic & natural) and its relation to arseniosiderite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 74: 5835–5851.
- Gómez-Parrales I., Bellinfante N., Tejada M., 2011. Study of mineralogical speciation of arsenic in soils using X ray microfluorescence and scanning electronic microscopy. *Talanta* 84: 853-858.
- Grösslová Z., 2013. *Posouzení metody sekvenční extrakce pro arsen v důlních odpadech*. MS diplomová práce, ÚGMNZ PřF UK, Praha, 42 str., 13 příl.
- Gryschko R., Kuhnle R., Konstantin T., Breuer J., 2004. Soil Extraction of Readily Soluble Heavy Metals and As with 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Solution – Evaluation of DIN 19730 (6 pp). *JSS – J Soils & Sediments*, 1-6.
- Haffert L., Craw D., 2010. Geochemical processes influencing arsenic mobility at Bullendale historic gold mine, Otago, New Zealand. *N. Z. J. Geol. Geophys.*, 53: 129-142.
- Huang Y.Y., Beal C.M., Cai W.W., Ruoff R.S., Terentjev E.M., 2009. Micro-Raman spectroscopy of algae: Composition analysis and fluorescence background behavior. *Biotechnol. Bioeng.*, 105: 889-898.
- Chernyshova I.V., Semenov Y.V., Agoshov V.M., Gambino M., Gaune P., Bros J.P., 1991. Thermodynamic properties of strontium and barium feldspars. *Thermochim. Acta*, 175: 119-127.
- Chouinard, A., Paquette, J., Williams-Jones, A.E. 2005. Crystallographic controls on trace-element incorporation in auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina. *Can. Miner.*, 43: 951–963.
- ICDD, 2003. *PDF-2 database*. Newton Square, PA: International Centre for Diffraction Data.
- International Organization for Standardization (1995) ISO Standard 11466, *Soil quality: extraction of trace elements soluble aqua regia*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Jia Y., Demopoulos G.P., Coprecipitation of arsenic with iron(III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention. *Water Res.*, 42: 661-668.
- Khorasanipour M., Esmaeilzadeh E., 2015. Geo-genic arsenic contamination in the Kerman Cenozoic Magmatic Arc, Kerman, Iran: Implications for the source identification and regional analysis. *Appl. Geochem.*, 63: 610-622.

- Kratochvíl F., 1964. O kutání na galenit a zlato v Horní Líšnici jv. od Příbrami. *Čas. Mineral. Geol.*, 9: 193-202.
- Leon-Bejarano M., Dorantes-Mendez G., Ramirez-Elia M., Mendez M.O., Alba A., Rodriguez-Leyva I., Jimenez M., 2016. Fluorescence background removal method for biological Raman spectroscopy based on Empirical Mode Decomposition. In: *38th Annual International Conference of the IEEE-Engineering-in-Medicine-and-Biology-Society (EMBC)*, Orlando (USA), August 16-20, 2016, str. 3610-3613.
- Maiwald M., Muller A., Sumpf B., 2017. In-situ shifted excitation Raman difference spectroscopy: development and demonstration of a portable sensor system at 785 nm. In: *Conference on Advanced Biomedical and Clinical Diagnostic and Surgical Guidance Systems XV*, San Francisco (USA), January 29-31, 2017.
- Majzlan J., Lazic B., Armbruster T., Johnson M.B., White M.A., Fisher R.A., Plašil J., Loun J., Škoda R., Novak M., 2012. Crystal structure, thermodynamic properties, and paragenesis of bukovskyite,  $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 107: 133–148.
- Majzlan J., Drahota P., Filippi M., 2014. Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. In: Bowell R., Alpers C.N., Jamieson H.E., Nordstrom D.K., Majzlan J., (ed.) *Arsenic: Environmental geochemistry, mineralogy, and microbiology. Rev. Mineral. Geochem.*, 79: 17–184.
- Majzlan J., Amoako F.Y., Kindlova H., Drahota P., 2015. Thermodynamic properties of zykaite, a ferric sulfoarsenate. *Appl. Geochem.*, 61: 294-301.
- Meirer F., Giubertoni D., Demenev E., Vanzetti L., Gennaro S., Fedrizzi M., Pepponi G., Mehta A., Pianetta P., Steinhäuser G., Vishwanath V., Foad M., Bersani M., 2012. Formation of arsenolite crystals at room temperature after very high dose arsenic implantation in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 101(23).
- Meunier L., Walker S.R., Wragg J., Parsons M.B., Koch I., Jamieson H.E., Reimer K.J., 2010. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 2267-2674.
- Mills S. J., Kampf A.R., Williams P.A., Leverett P., Poirier G., Raudsepp M. Francis C.A., 2010. Hydroniumpharmacosiderite, a new member of the pharmacosiderite supergroup from Cornwall, UK: structure and description. *Mineral. Mag.*, 74(5): 863-869.
- Morávek P., Aichler J., Doškář Z., Duda J., Ďurišová J., Hauk J., Janatka J., Kalenda F., Klomínský J., Květoň P., Litochleb J., Malec J., Mrázek I., Novák F., Pouba Z., Pudilová M., Punčochář M., Skácel J., Soukup B., Studničná B., Sztacho P., Šponar P., Tásler ml. R., Váňa T., Vaněček M., Veselý J., 1992. *Zlato v Českém masívu*. Vydavatelství Českého geo. ústavu, Praha, 245 str.
- Morin G., Lecocq D., Juillot F., Calas G., Ildefonse P., Belin S., Briois V., Dillmann P., Chevallier P., Gauthier C., Sole A., Petit P.E., Borenztajn S., 2002. EXAFS evidence of sorbed arsenic(V) and pharmacosiderite in a soil overlying the Echassières geochemical anomaly, Allier, France. *Bull. Soc. géol. France*, 173: 281-291.
- Němeček J., Smolíková L., Kutílek M., 1990. *Pedologie a paleopedologie*. Academia, Praha, 546 str.
- Nordstrom D.K., 2000. An overview of arsenic mass-poisoning in Bangladesh and West Bengal, India. In: Young C., (ed.) *Minor Elements 2000 – Processing and environmental aspects of As, Sb, Se, Te, and Bi. Proceedings*, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Meeting, Salt Lake City, str. 21–30.
- Paktunc D., Foster A., Laflamme G., 2003. Speciation and Characterization of Arsenic in Ketza River Mine Tailings Using X-ray Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2067-2074.

- Paktunc D., Foster A., Heald S., Laflamme G., 2004. Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72: 2649-2672.
- Paktunc D., Majzlan J., Huang A., Thibault Y., Johnson M.B., White M.A., 2015. Synthesis, characterization, and thermodynamics of arsenates forming in the Ca-Fe(III)-As(V)-NO<sub>3</sub> system: Implications for the stability of Ca-Fe arsenates. *Am. Miner.*, 100: 1803–1820.
- Pansu M., Gautheyrou J., 2006. *Handbook of soil Analysis—Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer–Verlag. Berlin, Heidelberg, 993 str.
- Parviainen A., Cruz-Hernández P., Pérez-López R., Nieto J.M., Delgado-López J.M., 2015. Raman identification of Fe precipitates and evaluation of As fate during phase transformation in Tinto and Odiel River Basins. *Chem. Geol.*, 398: 22–31.
- Pieczka A., Golobiewska B., Franus W., 1998. Yukonite, a rare Ca–Fe arsenate, from Redziny (Sudetes, Poland). *Eur. J. Mineral.*, 10: 1367-1370.
- Pivec E., 1983. *Distribuce zlata v granitoidech jihovýchodní oblasti Příbramska a jejich minerálech*. Ústav geo. a geotech. ČSAV, Praha.
- Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencer P., 2001. Arsenic disposal practice in the metallurgical industry. *Can. Metall. Q.*, 40(4): 395-420.
- Ruby M.V., Davis A., Kempton J.H., Drexler J.W., Bergstrom P.D., 1992. Lead bioavailability: Dissolution kinetics under simulated gastric conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1242-1248.
- Seidl K., 1991. *Jilovské pásmo – dílčí úkol Smolotely*. MS Geofond Praha (FZ 6371), 57 str.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17: 517-568.
- Smith L., Beckie R., 2003. Hydrologic and geochemical transport processes in mine waste rock. In: Jambor J.L., Blowes D.W., Ritchie A.I.M., (ed.) *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Short Course Series, Volume 31. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, str. 51–72.
- Shin J., Bhange D.S., Camblor M.A., Hong S.B., 2011. Synthesis and structural characterization of aluminogermanate pharmacosiderites with different crystal symmetries. *Microporous Mesoporous Mat.* 139: 148-157.
- Starý J., Sitenský I., Mašek D., Hodková T., Vaněček M., Novák J., Horáková A., Kavina P., 2014. *Surovinové zdroje České republiky, Nerostné suroviny*. Čes. geo. služba, Praha, 330-331.
- Strauch B., 1988. Možnosti laserové Ramanovy spektrometrie. In: Zýka J. (ed.) *Nové směry v analytické chemii*. 3<sup>rd</sup> ed., SNTL, Praha, str. 171-203.
- Valta K., 1936. *Po stopách utrpení a slávy hornictva na Příbramsku*. Nákl. zaměstnanců St. báňského ředitelství, Příbram, 514 str.
- Vyhláška 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. In: *Sbírka zákonů*. 17. 05. 2016.



WWW zdroje

<https://www.mindat.org/>, 14. 3. 2016.

<http://www.mining.cz/TEXTY/H-Lisnic/S-HL.htm>, 10. 02. 2016.

Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy (Vumop): <http://bpej.vumop.cz/>, 09. 08. 20

Výsledky XRF analýzy.

Příloha I

Tab. 8. Výsledky XRF analýzy vybraných kovů a polokovů z I. etapy odběrů. V kolonce SD jsou uvedeny maximální směrodatné odchylky ze všech vzorků z tripplikovaných měření pro daný prvek.

| Vzorek | As<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Ba<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Cr<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Cu<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Ni<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Pb<br>mg.kg <sup>-1</sup> | V<br>mg.kg <sup>-1</sup> | Zn<br>mg.kg <sup>-1</sup> |
|--------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1      | 370                       | 880                       | 54                        | 69                        | 94                        | 36                        | 180                      | 100                       |
| 2      | 150                       | 1500                      | -                         | 47                        | 130                       | 23                        | 200                      | 72                        |
| 3      | 1400                      | 1300                      | 37                        | 34                        | 110                       | 32                        | 140                      | 92                        |
| 4      | 470                       | 1300                      | 40                        | 42                        | 100                       | 27                        | 110                      | 63                        |
| 5      | 590                       | 570                       | 51                        | 42                        | 72                        | 36                        | 150                      | 75                        |
| 6      | 370                       | 1200                      | 59                        | 31                        | 110                       | 32                        | 120                      | 70                        |
| 7      | 4200                      | 1500                      | 69                        | 110                       | 99                        | 48                        | 200                      | 170                       |
| 8      | 430                       | 870                       | 85                        | 40                        | 70                        | 38                        | 140                      | 75                        |
| 9      | 530                       | 810                       | 69                        | 32                        | 77                        | 28                        | 110                      | 69                        |
| 10     | 58                        | 1000                      | 59                        | 46                        | 74                        | 31                        | 180                      | 68                        |
| 11     | 1400                      | 1100                      | 54                        | 38                        | 87                        | 73                        | 120                      | 100                       |
| 12     | 6400                      | 660                       | 58                        | 68                        | 93                        | 50                        | 160                      | 280                       |
| 13     | 300                       | 710                       | 450                       | 90                        | 100                       | 46                        | 160                      | 94                        |
| 14     | 67                        | 710                       | 47                        | 32                        | 81                        | 44                        | 72                       | 200                       |
| 15     | 75                        | 1100                      | 58                        | 44                        | 75                        | 31                        | 150                      | 76                        |
| 16     | 120                       | 1000                      | 56                        | 41                        | 86                        | 48                        | 120                      | 95                        |
| 17     | 960                       | 1200                      | 42                        | 77                        | 100                       | 54                        | 130                      | 110                       |
| 18     | 171                       | 1100                      | 36                        | 37                        | 74                        | 39                        | 140                      | 80                        |
| 19     | 104                       | 1300                      | 50                        | 49                        | 89                        | 43                        | 160                      | 100                       |
| 20     | 56                        | 260                       | 46                        | 59                        | 47                        | 24                        | 96                       | 47                        |
| 21     | 24                        | 1200                      | 43                        | 89                        | 130                       | 35                        | 160                      | 98                        |
| 22     | 860                       | 1300                      | 69                        | 31                        | 130                       | 26                        | 110                      | 47                        |
| 23     | 940                       | 970                       | 86                        | 42                        | 93                        | 25                        | 150                      | 65                        |
| 24     | 1100                      | 1400                      | 50                        | 39                        | 95                        | 39                        | 140                      | 130                       |
| 25     | 3200                      | 1500                      | 46                        | 58                        | 110                       | 36                        | 180                      | 100                       |
| 26     | 550                       | 1200                      | 49                        | 48                        | 94                        | 34                        | 120                      | 78                        |
| 27     | 690                       | 1100                      | 64                        | 38                        | 83                        | 44                        | 170                      | 77                        |
| 28     | 760                       | 1000                      | 61                        | 42                        | 100                       | 48                        | 170                      | 110                       |
| 29     | 190                       | 750                       | 81                        | 49                        | 83                        | 28                        | 140                      | 99                        |
| SD %   | <11                       | <22                       | <28                       | <24                       | <32                       | <23                       | <25                      | <19                       |

Geochemicko-mineralogická charakterizace půd a důlních odvalů na lokalitě Smolotely u Příbrami  
postížené historickou těžbou zlata. Ondřej Kulakowski

Kvantitativní analýza zájmových prvků.

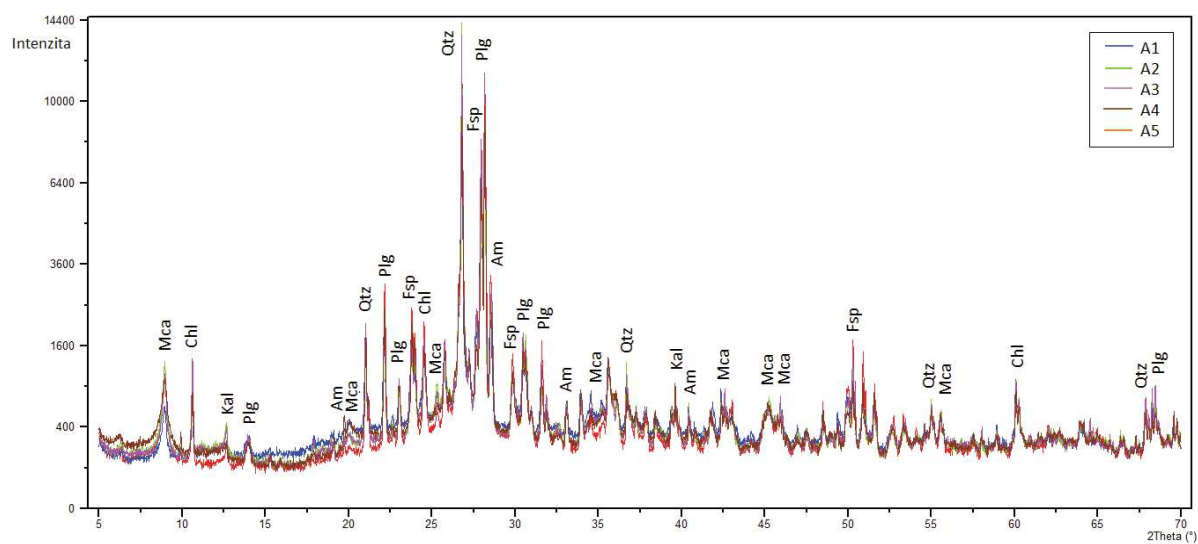
Příloha II

Tab. 9. Kvantitativní analýzy hlavních zájmových prvků ve vzorcích ze Smolotel.

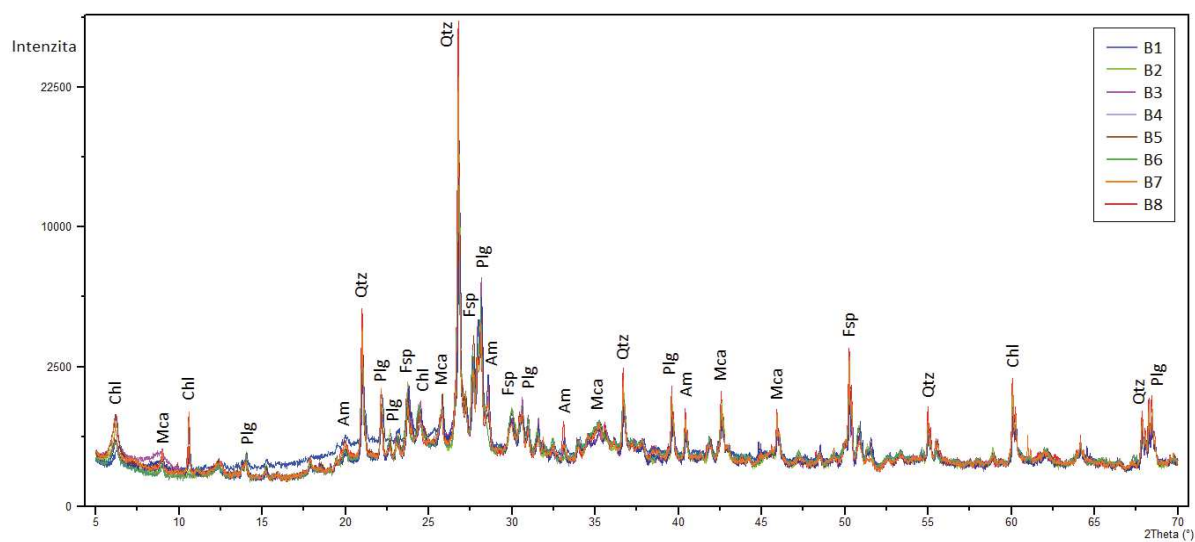
| Vzorek                              | Al<br>hm. % | As<br>hm. % | Ba<br>hm. % | Bi<br>μg.kg <sup>-1</sup> | C (TOC)<br>hm. % | Ca<br>hm. % | Cu<br>μg.kg <sup>-1</sup> | Fe<br>hm. % | K<br>hm. % | Mg<br>hm. % | Mn<br>hm. % | Mo<br>μg.kg <sup>-1</sup> | Na<br>hm. % | P<br>hm. % | Pb<br>mg.kg <sup>-1</sup> | S<br>hm. % | Sb<br>μg.kg <sup>-1</sup> | Zn<br>mg.kg <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------|------------------|-------------|---------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|---------------------------|-------------|------------|---------------------------|------------|---------------------------|---------------------------|
| A1                                  | 8,90        | 0,13        | 0,09        | 3,64                      | 6,14             | 3,67        | 26,86                     | 4,81        | 1,74       | 1,11        | 0,09        | <                         | 1,68        | 0,28       | 0,11                      | 0,13       | 15,74                     | 0,17                      |
| A2                                  | 10,15       | 0,20        | 0,11        | 5,46                      | 1,03             | 3,65        | 27,52                     | 5,60        | 2,04       | 1,30        | 0,10        | <                         | 1,96        | 0,19       | 0,06                      | 0,03       | 20,28                     | 0,12                      |
| A3                                  | 10,63       | 0,19        | 0,11        | 2,79                      | 0,74             | 3,77        | 26,99                     | 5,46        | 2,09       | 1,26        | 0,09        | <                         | 2,09        | 0,19       | 0,05                      | 0,02       | 17,60                     | 0,11                      |
| A4                                  | 11,44       | 0,09        | 0,09        | 3,28                      | 0,54             | 3,64        | 33,17                     | 5,64        | 1,98       | 1,22        | 0,08        | <                         | 1,93        | 0,14       | 0,05                      | 0,01       | 13,12                     | 0,12                      |
| A5                                  | 13,59       | 0,03        | 0,13        | <                         | 0,16             | 5,40        | 28,91                     | 6,28        | 2,64       | 1,54        | 0,10        | <                         | 3,01        | 0,22       | 0,04                      | 0,01       | 7,63                      | 0,13                      |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | 10,94±1,56  | 0,13±0,07   | 0,10±0,01   | 3,79±1,01                 | 1,72±2,23        | 4,02±0,69   | 28,69±2,35                | 5,56±0,47   | 2,10±0,30  | 1,28±0,14   | 0,09±0,01   | <                         | 2,13±0,46   | 0,20±0,04  | 0,06±0,02                 | 0,04±0,05  | 14,87±4,31                | 0,13±0,02                 |
| B1                                  | 6,80        | 0,20        | 0,08        | 72,65                     | 9,34             | 1,18        | 79,89                     | 4,42        | 1,94       | 0,96        | 0,04        | 2,19                      | 1,21        | 0,13       | 0,30                      | 0,10       | 29,58                     | 0,21                      |
| B2                                  | 8,32        | 0,44        | 0,14        | 265,80                    | 0,23             | 1,36        | 137,20                    | 5,27        | 3,24       | 1,11        | 0,08        | 2,91                      | 1,84        | 0,11       | 0,10                      | 0,01       | 31,93                     | 0,21                      |
| B3                                  | 8,96        | 0,31        | 0,11        | 32,68                     | 0,18             | 2,26        | 78,89                     | 5,95        | 2,54       | 1,65        | 0,07        | 1,05                      | 1,60        | 0,13       | 0,04                      | 0,00       | 19,30                     | 0,17                      |
| B4                                  | 9,24        | 0,20        | 0,11        | 11,34                     | 0,21             | 2,74        | 65,07                     | 6,25        | 2,41       | 1,74        | 0,09        | 1,08                      | 1,61        | 0,16       | 0,04                      | 0,01       | 17,78                     | 0,16                      |
| B5                                  | 8,69        | 0,48        | 0,12        | 152,70                    | 0,19             | 1,75        | 123,90                    | 6,17        | 3,06       | 1,45        | 0,08        | 2,02                      | 1,48        | 0,12       | 0,06                      | 0,01       | 27,50                     | 0,21                      |
| B6                                  | 8,52        | 0,87        | 0,16        | 313,00                    | 0,09             | 1,53        | 104,20                    | 5,68        | 2,99       | 1,23        | 0,05        | 2,21                      | 1,73        | 0,12       | 0,11                      | 0,01       | 36,80                     | 0,17                      |
| B7                                  | 8,45        | 0,25        | 0,09        | 37,95                     | 0,20             | 1,94        | 53,72                     | 5,09        | 2,30       | 1,29        | 0,07        | 0,55                      | 1,25        | 0,11       | 0,05                      | 0,01       | 12,75                     | 0,14                      |
| B8                                  | 8,27        | 0,05        | 0,07        | 4,97                      | 0,23             | 1,98        | 32,25                     | 4,31        | 2,23       | 1,12        | 0,08        | 0,57                      | 1,23        | 0,08       | 0,05                      | 0,01       | 8,52                      | 0,11                      |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | 8,41±0,68   | 0,35±0,24   | 0,11±0,03   | 111,39±112,15             | 1,33±3,03        | 1,84±0,47   | 84,40±33,21               | 5,39±0,70   | 2,58±0,43  | 1,32±0,25   | 0,07±0,02   | 1,57±0,82                 | 1,49±0,23   | 0,12±0,02  | 0,09±0,08                 | 0,02±0,03  | 23,02±9,28                | 0,17±0,03                 |
| C1                                  | 7,59        | 0,06        | 0,09        | 1,90                      | 4,97             | 2,74        | 26,64                     | 5,37        | 1,92       | 1,11        | 0,09        | 0,02                      | 1,52        | 0,16       | 0,07                      | 0,22       | 6,58                      | 0,17                      |
| C2                                  | 7,81        | 0,05        | 0,09        | 2,06                      | 3,85             | 2,66        | 28,46                     | 5,14        | 1,97       | 1,15        | 0,08        | 0,28                      | 1,50        | 0,14       | 0,07                      | 0,29       | 7,23                      | 0,11                      |
| C3                                  | 8,75        | 0,02        | 0,09        | 1,09                      | 0,49             | 3,06        | 33,04                     | 5,20        | 2,24       | 1,49        | 0,08        | 1,18                      | 1,64        | 0,11       | 0,06                      | 0,04       | 8,20                      | 0,11                      |
| C4                                  | 8,71        | 0,01        | 0,10        | 0,91                      | 0,47             | 3,01        | 30,54                     | 4,90        | 2,28       | 1,41        | 0,07        | 0,19                      | 1,65        | 0,11       | 0,06                      | 0,02       | 7,18                      | 0,11                      |
| C5                                  | 8,62        | 0,02        | 0,09        | 1,01                      | 0,54             | 2,99        | 31,66                     | 5,26        | 2,22       | 1,50        | 0,08        | 0,38                      | 1,60        | 0,12       | 0,06                      | 0,06       | 7,37                      | 0,12                      |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | 8,29±0,49   | 0,03±0,02   | 0,09±0,00   | 1,39±0,48                 | 2,06±1,95        | 2,89±0,16   | 30,07±2,28                | 5,17±0,16   | 2,12±0,15  | 1,33±0,17   | 0,08±0,01   | 0,41±0,40                 | 1,58±0,06   | 0,13±0,02  | 0,06±0,01                 | 0,13±0,11  | 7,31±0,52                 | 0,13±0,02                 |
| D1                                  | 7,36        | 0,32        | 0,05        | 1,90                      | 7,29             | 1,43        | 62,60                     | 4,57        | 2,05       | 1,23        | 0,11        | 1,86                      | 0,72        | 0,28       | 0,12                      | 0,17       | 32,13                     | 0,20                      |
| D2                                  | 7,98        | 0,67        | 0,05        | 1,62                      | 3,68             | 1,13        | 61,53                     | 5,02        | 2,37       | 1,27        | 0,12        | 1,08                      | 0,61        | 0,27       | 0,19                      | 0,09       | 46,03                     | 0,22                      |
| D3                                  | 9,05        | 1,57        | 0,06        | 0,12                      | 0,61             | 0,74        | 53,45                     | 4,68        | 4,10       | 1,24        | 0,14        | <                         | 0,07        | 0,15       | 0,11                      | 0,02       | 58,18                     | 0,41                      |
| D4                                  | 9,53        | 1,87        | 0,06        | 0,72                      | 0,21             | 0,80        | 52,19                     | 4,72        | 4,32       | 1,25        | 0,13        | <                         | 0,22        | 0,11       | 0,19                      | 0,04       | 53,14                     | 0,36                      |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | 8,50±0,85   | 1,11±0,63   | 0,05±0,01   | 1,09±0,71                 | 2,95±2,85        | 1,02±0,28   | 57,44±4,66                | 4,75±0,17   | 3,21±1,01  | 1,25±0,01   | 0,12±0,01   | 1,47±0,39                 | 0,40±0,27   | 0,20±0,07  | 0,15±0,04                 | 0,08±0,06  | 47,37±9,80                | 0,30±0,09                 |

Difraktogramy půdních a haldového vzorku.

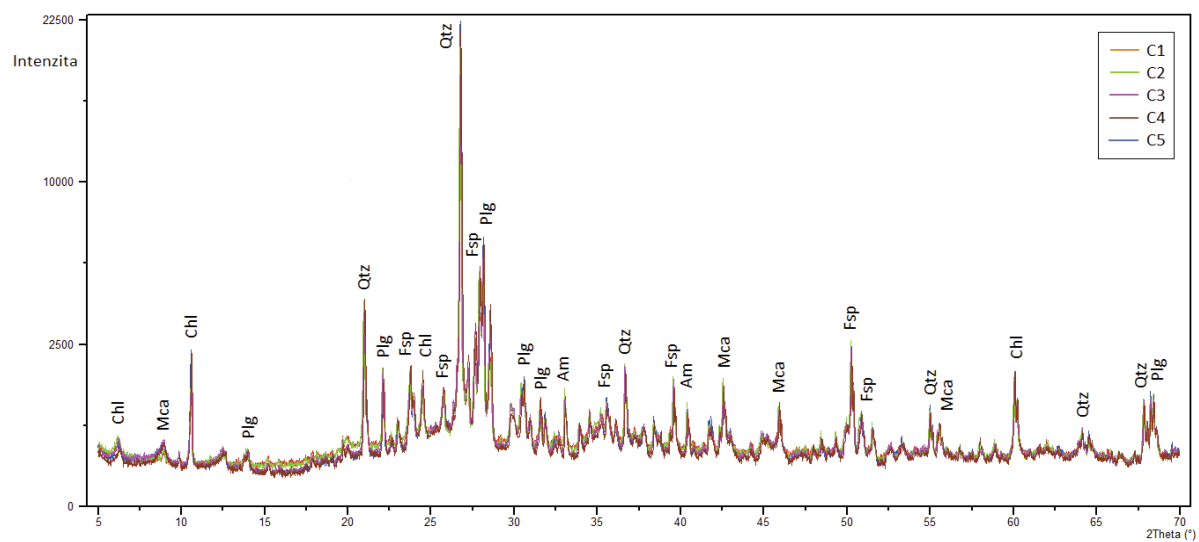
Příloha III



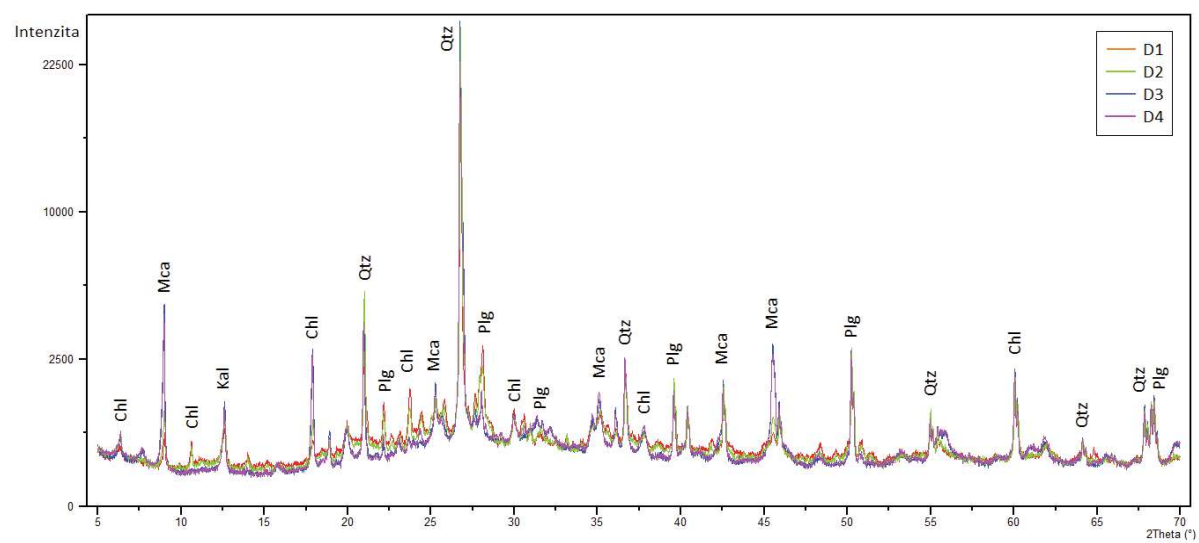
Obr. 29. Difraktogramy vzorků půdy z profilu A.



Obr. 30. Difraktogramy vzorků haldoviny z profilu B.



Obr. 31. Difraktogramy vzorků půdy z profilu C.

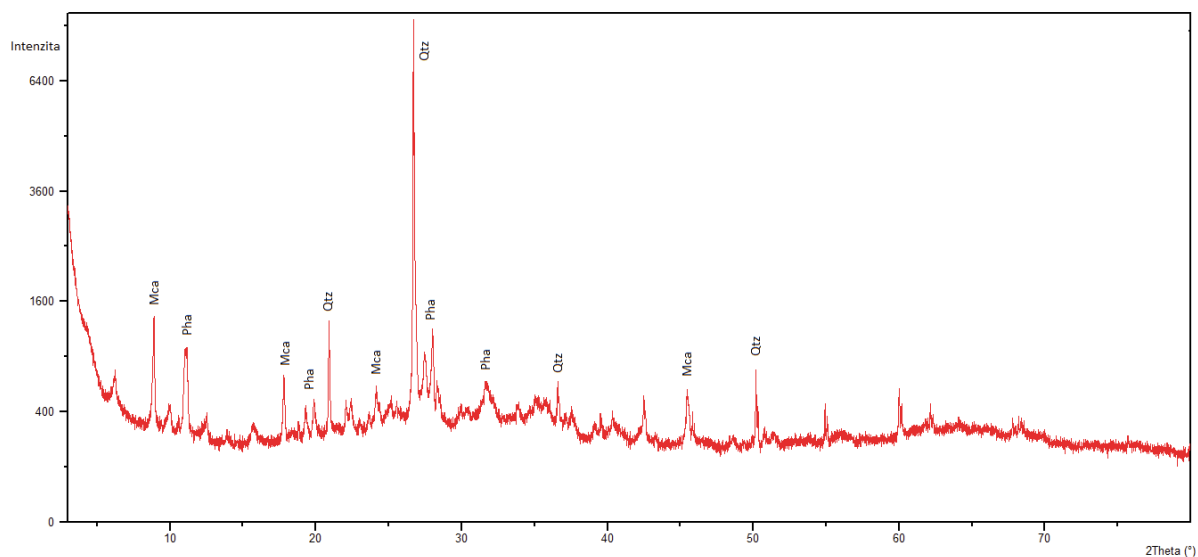


Obr. 32. Difraktogramy vzorků půdy z profilu D.

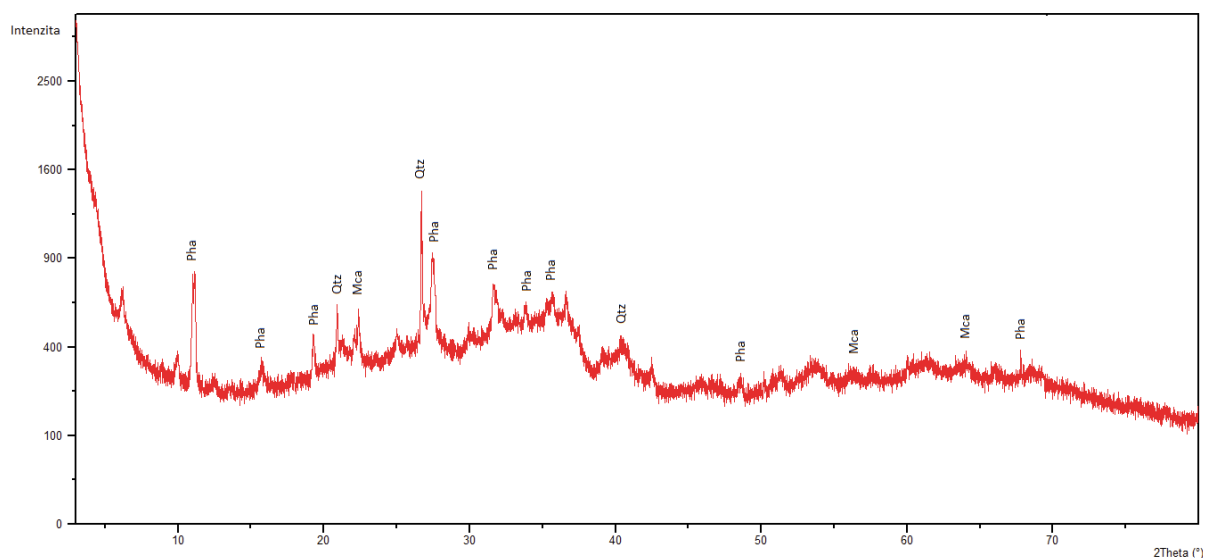


Difraktogramy těžkých frakcí.

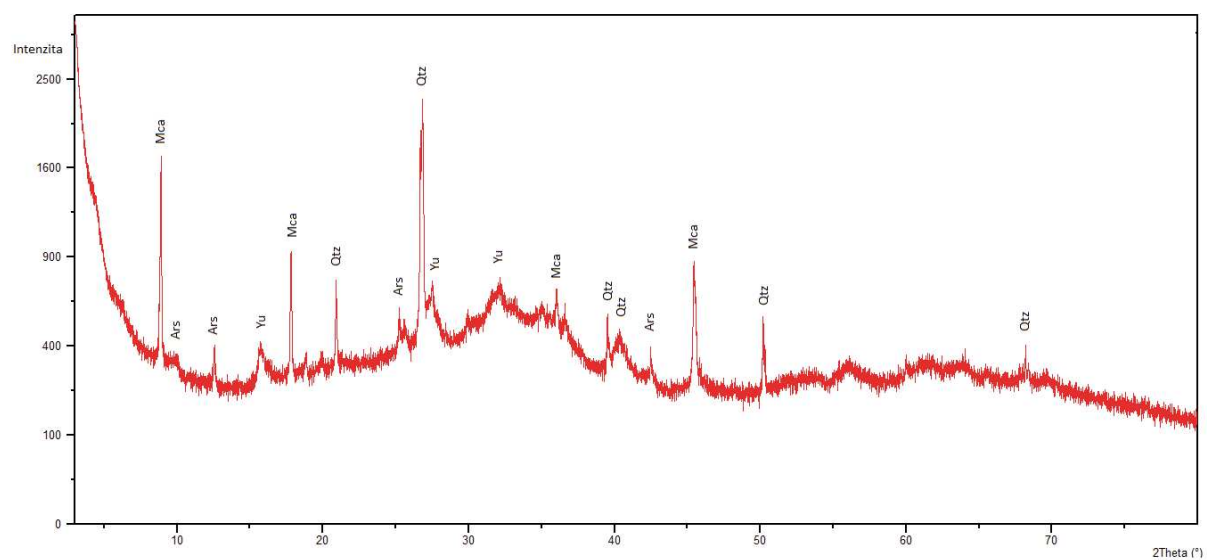
Příloha IV



Obr. 33. Difraktogram těžké frakce z profilu A. (Pha – bariofarmakosiderit, Mca – slídy, Qtz – křemen).



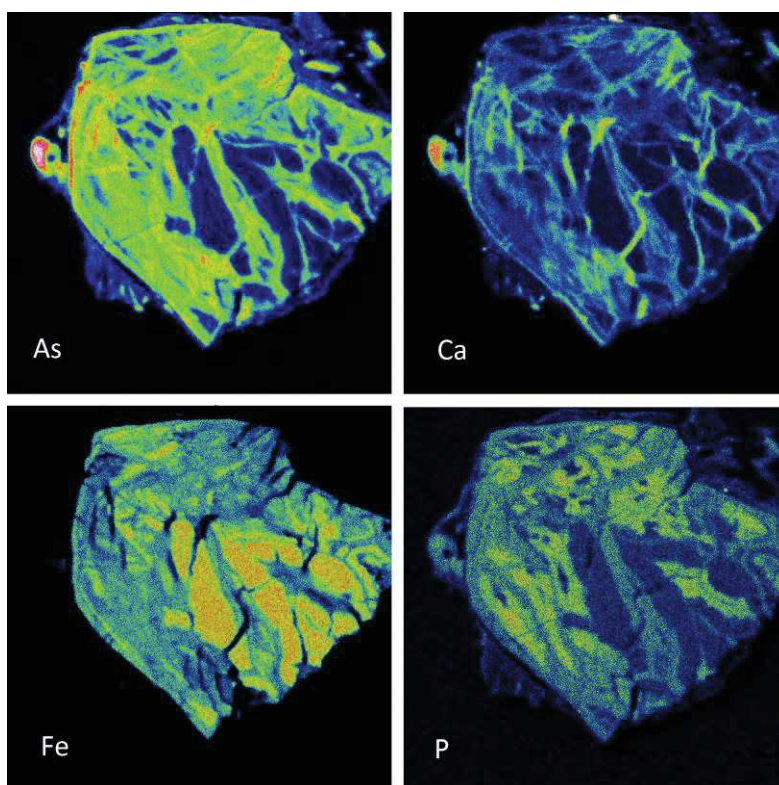
Obr. 34. Difraktogram těžké frakce z profilu B. (Pha – bariofarmakosiderit, Mca – slídy, Qtz – křemen).



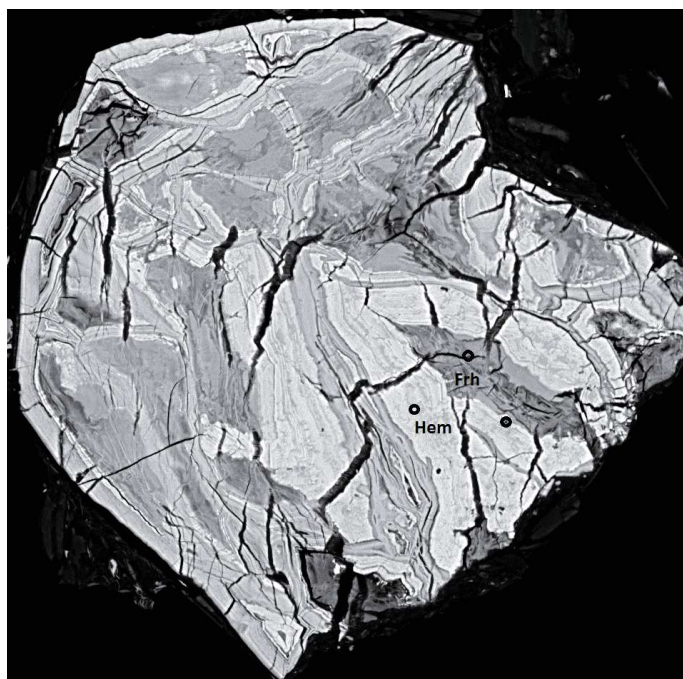
Obr. 35. Difraktogram těžké frakce z profilu D. (Ars – arseniosiderit, Mca – slídy, Qtz – křemen, Yu – yukonit).

BSE snímek a distribuční mapa prvků.

Příloha V



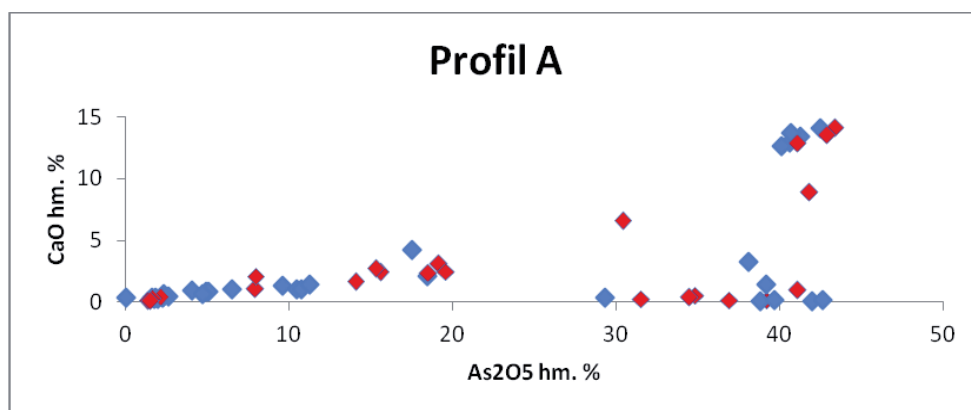
Obr. 36. Distribuční mapa prvků zobrazující zatlačování ferrihydritu hematitem.



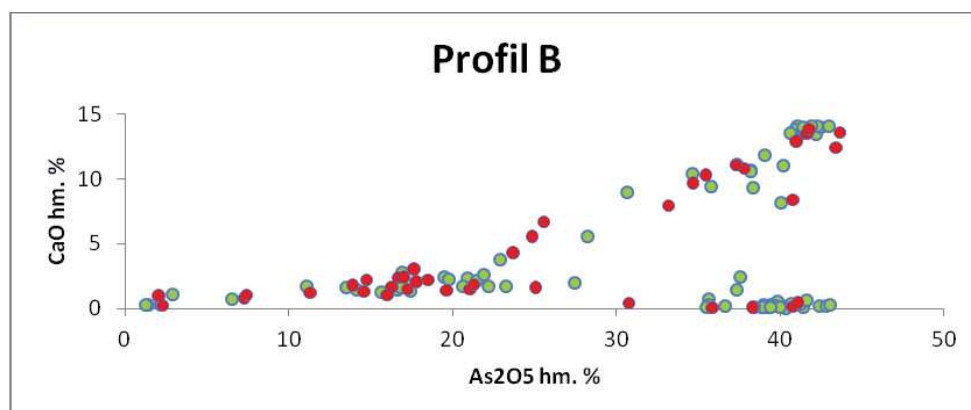
Obr. 37. BSE snímek zobrazující zatlačování ferrihydritu (Frh) hematitem (Hem).

Diagramy CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

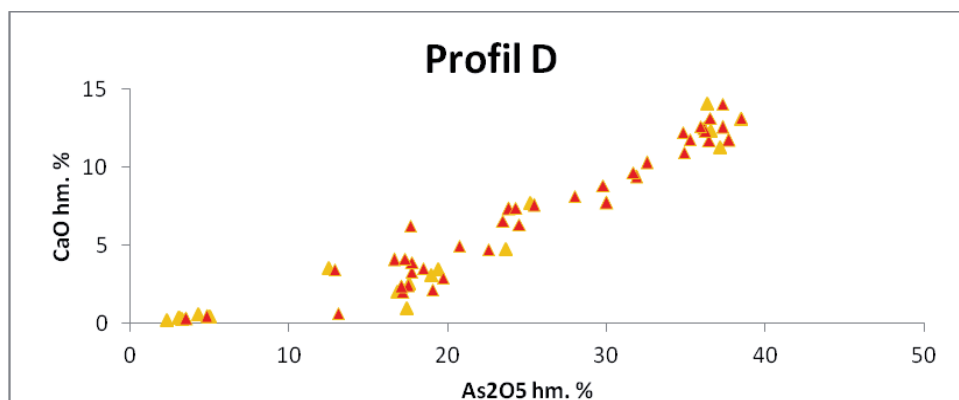
Příloha VI



Obr. 38. Složení sekundárních minerálů As z půdního profilu A v diagramu CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  s červeně vyznačenými analýzami fluorescence.



Obr. 39. Složení sekundárních minerálů As v haldovém profilu B v diagramu CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  s červeně vyznačenými analýzami fluorescence.



Obr. 40. Složení sekundárních minerálů As z půdního profilu D v diagramu CaO versus  $\text{As}_2\text{O}_5$  s červeně vyznačenými analýzami fluorescence.

Extrakce v  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Příloha VII

Tab. 10. Výsledky extrakce půdních a haldových vzorků v  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

| Vzorek                              | Al<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ | As<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ | Ba<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ | Ca<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ | Fe<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ | K<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ | Mg<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ | Na<br>$\text{mg.kg}^{-1}$ |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| A1                                  | 0,38                      | 0,20                      | 59,73                     | 2615                      | 0,45                      | 135,5                    | 96,53                     | 53,48                     |
| A2                                  | 0,28                      | 0,20                      | 95,35                     | 1058                      | 0,13                      | 83,15                    | 30,43                     | 73,65                     |
| A3                                  | 0,15                      | 0,16                      | 111,2                     | 1084                      | 0,05                      | 77,79                    | 48,66                     | 88,23                     |
| A4                                  | 0,13                      | 0,08                      | 163,9                     | 1785                      | 0,03                      | 88,73                    | 147,0                     | 139,8                     |
| A5                                  | 0,13                      | 0,05                      | 121,5                     | 707,5                     | 0,05                      | 21,73                    | 52,50                     | 100,7                     |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | <i>0,2 ±<br/>0,09</i>     | <i>0,14 ±<br/>0,06</i>    | <i>110,5 ±<br/>31,09</i>  | <i>1389 ±<br/>635,4</i>   | <i>0,13 ±<br/>0,15</i>    | <i>80,77 ±<br/>33,09</i> | <i>70,62 ±<br/>39,60</i>  | <i>90,68 ±<br/>26,50</i>  |
| B1                                  | 817,5                     | 0,55                      | 87,48                     | 582,5                     | 43,85                     | 93,20                    | 230,8                     | 81,10                     |
| B2                                  | 2,70                      | 0,23                      | 180,8                     | 3405                      | 0,08                      | 43,98                    | 382,8                     | 156,7                     |
| B3                                  | 0,43                      | 0,23                      | 162,9                     | 3058                      | 0,03                      | 53,40                    | 336,7                     | 143,2                     |
| B4                                  | 0,76                      | 0,18                      | 133,6                     | 2740                      | 0,03                      | 49,20                    | 317,7                     | 118,4                     |
| B5                                  | 0,38                      | 0,20                      | 172,3                     | 3265                      | 0,00                      | 53,00                    | 336,1                     | 150,9                     |
| B6                                  | 0,28                      | 0,40                      | 385,0                     | 3283                      | 0,00                      | 54,58                    | 328,3                     | 307,7                     |
| B7                                  | 1,70                      | 0,10                      | 164,8                     | 2385                      | 0,00                      | 63,28                    | 313,2                     | 145,6                     |
| B8                                  | 6,23                      | 0,03                      | 70,38                     | 1715                      | 0,03                      | 53,98                    | 272,6                     | 67,58                     |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | <i>92,30 ±<br/>256,4</i>  | <i>0,23 ±<br/>0,15</i>    | <i>165,7 ±<br/>85,42</i>  | <i>2575 ±<br/>866,3</i>   | <i>0,01 ±<br/>0,01</i>    | <i>53,87 ±<br/>4,80</i>  | <i>314,3 ±<br/>20,51</i>  | <i>151,4 ±<br/>74,91</i>  |
| C1                                  | 1,23                      | 0,20                      | 5,90                      | 1863                      | 3,85                      | 33,95                    | 240,6                     | 22,30                     |
| C2                                  | 15,03                     | 0,35                      | 3,15                      | 1563                      | 46,75                     | 29,88                    | 203,0                     | 15,88                     |
| C3                                  | 11,73                     | 0,43                      | 62,50                     | 637,5                     | 14,15                     | 35,68                    | 133,4                     | 56,68                     |
| C4                                  | 11,00                     | 0,20                      | 71,46                     | 700,0                     | 11,34                     | 38,41                    | 145,2                     | 64,70                     |
| C5                                  | 19,85                     | 0,45                      | 16,38                     | 725,0                     | 11,88                     | 39,45                    | 157,5                     | 22,10                     |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | <i>11,64 ±<br/>5,61</i>   | <i>0,30 ±<br/>0,11</i>    | <i>38,48 ±<br/>30,42</i>  | <i>1031 ±<br/>490,3</i>   | <i>16,55 ±<br/>13,88</i>  | <i>35,96 ±<br/>3,31</i>  | <i>170,8 ±<br/>38,30</i>  | <i>41,06 ±<br/>21,24</i>  |
| D1                                  | 0,90                      | 0,93                      | 16,55                     | 3070,                     | 0,58                      | 210,2                    | 245,5                     | 13,23                     |
| D2                                  | 1,65                      | 1,30                      | 10,70                     | 2598                      | 0,50                      | 139,3                    | 193,8                     | 10,30                     |
| D3                                  | 0,58                      | 4,33                      | 1,90                      | 1575                      | 0,08                      | 152,5                    | 170,7                     | 5,20                      |
| D4                                  | 0,21                      | 4,45                      | 0,03                      | 1439                      | 0,03                      | 162,2                    | 138,0                     | 3,35                      |
| <i>průměr ± stand.<br/>odchylka</i> | <i>0,71 ±<br/>0,55</i>    | <i>3,09 ±<br/>1,62</i>    | <i>5,84 ±<br/>6,66</i>    | <i>2024 ±<br/>679,7</i>   | <i>0,24 ±<br/>0,25</i>    | <i>143,7 ±<br/>52,93</i> | <i>176,1 ±<br/>36,73</i>  | <i>12,75 ±<br/>13,17</i>  |