

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie životního prostředí



Bc. Magdaléna Knappová

Vazba a mobilita arzenu v historických důlních odpadech
Speciation of arsenic in a historical mine waste

Diplomová práce

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

Praha 2016

Prohlášení

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

V Praze, květen 2016

Podpis:

Poděkování:

Tímto bych chtěla 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. Poděkování patří rovněž Mgr. Heleně Kindlové za cenné rady a pomoc v laboratoři i v terénu. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří se podíleli na mineralogických a geochemických analýzách; Mgr. Adamu Culkovi, Ph.D., Mgr. Michaele Fridrichové, Ph.D., prof. RNDr. Janu Jehličkovi, CSc., Prof. RNDr. Martinovi Mihaljevičovi, Csc., RNDr. Janu Rohovcovi, Ph.D., RNDr. Ondřeji Šebkovi, Ph.D. a RNDr. Františkovi Veselovskému. Nakonec bych ráda poděkovala své rodině za podporu, kterou mi po celou dobu poskytovali.

Výzkum, provedený v této práci, byl financován projektem Grantové agentury ČR (13_01706J).

Abstrakt

Na celém světě se nachází nespočetné množství historických důlních hald s vysokými koncentracemi zdraví škodlivých prvků. Mineralogické složení důlních odpadů zásadní měrou ovlivňuje uvolňování a migraci těchto prvků do okolí, kde mohou způsobovat environmentální problémy. Cílem této diplomové práce je poznat vazbu a mobilitu arzenu ve stejně starých důlních haldových materiálech na ložiskách Jedová jáma u Vejprtu a Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. Pro účely tohoto výzkumu byly na obou lokalitách odebrány vzorky důlního haldového materiálu a jejich pórových vod. Pevné vzorky byly charakterizovány celou řadou mineralogických (XRF, RTG, SEM-WDS a Ramanovská mikrospektrometrie) a geochemických (sekvenční extrakce) metod. Kapalně vzorky byly analyzovány na hlavní kationty a stopové prvky (IPC-MS), anionty (HPLC) a specíe železa (spektrofotometrie $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$). Z výsledků vyplývá, že primárním zdrojem As v haldovém materiálu na obou lokalitách byl arzenopyrit. Arzen se na lokalitě Jedová jáma váže zejména do amorfních Fe arzeničanů (HFA). Dalšími významnými As nositeli zde jsou krystalický skorodit a Fe (hydr)oxidy (max. 3,2 hm. % As_2O_5 v hematitu). V Dlouhé Vsi dochází díky zvětrávání velkého množství sulfidů (sfalerit, chalkopyrit, galenit, pyrit a pyrhotin) k vytvoření velmi kyselých podmínek ($\text{pH} \sim 2,67$). Arzen se v těchto podmínkách váže do Fe (hydr)oxidů (hlavně goethit) s obsahem 1,6–1,8 hm. % As_2O_5 a minerálů skupiny jarositu (zejména plumbojarositu). Pórové vody sebrané po vydatných deštích obsahovaly velmi vysoké koncentrace As ($\sim 4,6 \text{ mg.l}^{-1}$) pouze na lokalitě Jedová jáma, zatímco koncentrace As v pórových vodách na lokalitě Dlouhá Ves byly téměř zanedbatelné ($\sim 1,5 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$). Vysoká mobilita As na lokalitě Jedová jáma koresponduje s výsledky z mineralogických a geochemických analýz. Arzen je během dešťových srážek mobilizován z HFA, který se v mírně kyselých podmínkách ($\text{pH} \sim 4,01$) nekongruentně rozpouští. Naopak nízká mobilita arzenu na druhé lokalitě ukazuje na pevnou vazbu As do Fe (hydr)oxidů a hydroxosíranů.

Summary

There are many locations with historical mining wastes around the world that contain high concentrations of pollutants and harmful elements. Mineralogical composition of those wastes has a major impact on release and later migration of dangerous elements into surrounding environments, resulting in potential environmental risk. Goal of this master thesis is to characterize mobility and major sinks of arsenic in 50-years-old mining waste materials at Jedová mine near Vejprty and Dlouhá Ves mine near Havlíčkův Brod. For this purpose, solid waste and pore water samples were collected from both mining waste dumps. Solid samples were analysed by mineralogical (XRF, XRD, SEM-WDS and Raman microspectroscopy) and geochemical (sequential extraction) methods, while pore water samples were analysed using IPC-MS (cations), HPLC (anions) and spectrophotometry ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ species). Arsenopyrite is the primary source of As at both localities. In the mining waste at Jedová jáma mine, As precipitates predominantly as amorphous ferric arsenate (HFA) and is also accumulated in scorodite and Fe (hydr)oxide (up to 3.2 wt.% of As_2O_5). In Dlouhá Ves, due to weathering of large amount of sulphides (sphalerite, chalcopyrite, galena, pyrite and pyrrhotite), acidic conditions prevail ($\text{pH} \sim 2.7$). Under this pH, the major part of arsenic bounds to Fe (hydr)oxides with approx. 1.7 wt.% of As_2O_5 and Pb-rich jarosite. Pore water samples, collected after heavy rainfall events, had high arsenic concentrations ($\sim 4.6 \text{ mg.L}^{-1}$) at the Jedová jáma mine, while its dissolved concentrations at Dlouhá Ves were negligible ($\sim 1.5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). High arsenic mobility in Jedová mine waste dump is supported by mineralogical and geochemical results; incongruent dissolution of HFA at slightly acidic conditions ($\text{pH} \sim 4$) controls high concentration of aqueous As mobility in the pore waters percolating the waste dump. On the contrary, low arsenic mobility in the mining waste at Dlouhá Ves resulted from strong association of As with Fe (hydr)oxide and hydroxosulphates.

Obsah:

1. Úvod.....	1
2. Výskyt arzenu.....	1
2.1 Speciace arzenu	2
2.2 Arzen ve vodách.....	4
3. Problematika arzenu v důlních odpadech.....	5
3.2 As systémy v důlních haldových materiálech	6
3.2.1 Systém Fe(III)-As(V)-S(VI)-H ₂ O.....	6
3.2.2. Systém Ca-Fe(III)-As(V)-H ₂ O	8
3.2.3. Systém (Co,Cu,Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H ₂ O.....	9
4. Studované lokality.....	9
4.1 Jedová jáma u Vejprt.....	10
4.2 Dlouhá Ves	11
5. Cíle práce.....	13
6. Experimentální část	13
6.1 Laboratorní vybavení a použité chemikálie	13
6.2 Odběr a úprava vzorků	13
6.2.1 Odběr pevného materiálu	13
6.2.2 Odběr pórové vody.....	14
6.3 Geochemická a mineralogická charakteristika	15
6.3.1 Chemická analýza pevných vzorků	15
6.3.2 Sekvenční extrakce.....	16
6.3.3 Chemická analýza pórové vody.....	17
7. Výsledky.....	18
7.1 Charakteristika haldového materiálu	18
7.1.1 Jedová jáma u Vejprt.....	18
7.1.2 Dlouhá Ves	19
7.2. Mineralogická charakteristika	20
7.2.1 Jedová jáma – RTG difrakce	20
7.2.2 Jedová jáma – Chemické složení a Ramanova mikrospektroskopie	21
7.2.3 Dlouhá Ves – RTG difrakce	24

7.3 Sekvenční extrakce.....	27
7.3.1 Jedová jáma u Vejprt.....	27
7.3.2 Dlouhá Ves.....	29
7.4 Chemismus pórových vod.....	30
7.4.1. Jedová jáma u Vejprt.....	30
7.4.2 Dlouhá Ves.....	33
8. Diskuze.....	36
8.1 Charakterizace minerálních fází.....	36
8.1.1 Jedová jáma u Vejprt.....	37
8.1.2 Dlouhá Ves.....	38
8.2 Mobilita arzenu.....	39
8.2.1 Jedová jáma u Vejprt.....	39
8.2.2 Dlouhá Ves.....	40
8.3 Dopady na životní prostředí.....	41
9. Závěr.....	41
10. Použitá literatura.....	42

Seznam obrázků:

- 1 Schématický empirický model geochemických systémů, který ukazuje distribuci sekundárních minerálů As v důlních haldových materiálech v závislosti na distribuci primárních minerálů a pH. Zkratky minerálů: Py (pyrit), Po (pyrhotin), Apy (arzenopyrit), Lo (löllingit) (Majzlan a kol. 2014).
- 2 Lokalizace studovaných historických dolů.
- 3 Rozvlečená halda dolu Jedová jáma u Vejprt.
- 4 Důlní halda ložiska u Dlouhé Vsi.
- 5 Odběr pórové vody pomocí lyzimetrů značky Rhizon na lokalitě Dlouhá Ves.
- 6 A: Profil haldovým materiálem s označením odebraných vzorků – Jedová jáma, Vejprt. B: Hodnoty pH a vybraných parametrů (TC a As_2O_3) v haldovém profilu Jedové jámy – Jedová jáma.
- 7 A: Haldový materiál s vyznačenými vzorky – Dlouhá Ves. B: Hodnoty pH a dalších vybraných komponent (TC, As_2O_5 , SO_3 a Fe_2O_3) v profilu důlní haldy – Dlouhá Ves.
- 8 Graf chemického složení sekundárních minerálních fází obsahující arzen získaných elektronovou mikrosondou ($n = 94$) z lokality Jedová jáma.
- 9 BSE fotografie zrn vzorků VP3 a VP5 z Jedové jámy u Vejprt, kruhy označující místa bodových chemických analýz, která jsou totožná s místy analyzovanými Ramanovou mikrospektroskopií. Zkratky minerálů: AFA (amorfní Fe arzeničan), sco (skorodit), hem (hematit), mca (muskovit), qtz (křemen).
- 10 Ramanovo spektrum HFA z lokality Jedová jáma u Vejprt.
- 11 Ramanova spektra skoroditu a hematitu z lokality Jedová jáma u Vejprt.
- 12 BSE fotografie zrn ze vzorků DV3 a DV6 z Dlouhé Vsi. Kruhy označují místa bodových chemických analýz, která jsou totožná s místy analyzovanými Ramanovou mikrospektroskopií. Zkratky minerálů: sco (skorodit), qtz (křemen), Pb-jrs (plumbojarosit).
- 13 BSE fotografie zrn ze vzorku DV6 z Dlouhé Vsi. Kruhy označují místa bodových chemických analýz. Zkratky minerálů: qtz (křemen), gt (goethit), jrs (jarosit).
- 14 Graf chemického složení jednotlivých analýz z elektronové mikrosondy ($n = 94$) z lokality Dlouhá Ves.
- 15 Ramanova spektra goethitu a jarositu z lokality Dlouhá Ves.
- 16 Ramanovo spektrum smíšené struktury goethitu a jarositu z lokality Dlouhá Ves.
- 17 Výsledky sekvenční extrakce arzenu v haldovém materiálu z lokality Jedová jáma u Vejprt (VP1–VP6 jsou jednotlivé intervaly v haldovém profilu, které odpovídají jednotlivým vzorkům; černými body je v grafu vyznačeno celkové množství As zjištěné pomocí XRF).
- 18 Výsledky sekvenční extrakce As z lokality Dlouhá Ves (DV1–DV8 jsou jednotlivé intervaly v haldovém profilu, ze kterých byly odebírané vzorky; černě je v grafu vyznačeno celkové množství As zjištěné pomocí XRF).
- 19 Fyzikálně chemické parametry (pH, Eh) pórových roztoků v profilu haldového materiálu lokality Jedová jáma u Vejprt. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.
- 20 Koncentrace vybraných aniontů (síranů, fluoridů) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Jedová jáma u Vejprt. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.

- 21 Koncentrace vybraných prvků (Fe, As, Al, Cu, Zn, Ni) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Jedová jáma u Vejprt. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.
- 22 Fyzikálně chemické parametry (pH, Eh) pórových roztoků v profilu haldového materiálu lokality Dlouhá Ves. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 1. 4. 2015, hodnoty (b) odběru dne 2. 4. 2015.
- 23 Koncentrace aniontů (síranů, chloridů) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Dlouhá Ves. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.
- 24 Koncentrace vybraných prvků (Fe, Al, As, Pb, Cu, Zn) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Dlouhá Ves. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.
- 25 Graf zobrazuje koncentrace As v pórových vodách haldového materiálu z Jedové jámy (trojúhelníky) v závislosti na pH. Šedé symboly ukazují rozpustnost skoroditu (čtverce) a amorfních Fe arzeničnanů (kosočtverce) a byly zjištěny následujícími autory: Bluteau a Demopoulos (2007), Chukhlantsev (1956), Dove a Rimstidt (1985), Krause a Ettel (1988), Robins (1987) a Tozawa a kol. (1978). Čárkovaná křivky zobrazují modely rozpustnosti skoroditu a Fe (hydr)oxidů, které se z něj sráží (Majzlan a kol. 2012).

Seznam tabulek:

- 1 Průměrné obsahy As ve vybraných typech hornin a půd (Smedley a Kinniburgh 2002; Bowell a kol. 2013).
- 2 Hlavní primární As minerály.
- 3 Vybrané sekundární minerály arzenu.
- 4 Jednotlivé kroky sekvenční extrakce. LT: laboratorní teplota.
- 5 Molární poměr Fe/As, který odpovídá třetímu (šřavelan amonný, tma) a čtvrtému (šřavelan amonný, světlo, 80 °C) kroku sekvenční extrakce ve vzorcích z Jedové jámy.
- 6 Molární poměr Fe/As, který odpovídá třetímu (šřavelan amonný, tma) a čtvrtému (šřavelan amonný, světlo, 80 °C) kroku sekvenční extrakce ve vzorcích z Dlouhé Vsi.

Seznam příloh:

- Příloha I Výsledky analýz XRF.
- Příloha II Výsledky chemických analýz vzorků pórových vod (pH, Eh, anionty, kationty, stopové prvky a specie železa).
- Příloha III Výsledky z modelování ve PHREEQC.

1. ÚVOD

Arzen je toxický prvek, který řadíme mezi polokovy. Je schopen měnit barvu, chování, reaktivitu a toxicitu podle prostředí, ve kterém se vyskytuje. Přestože je poměrně vzácný, nacházíme ho v malých koncentracích prakticky v jakémkoliv prostředí. Ve vyšších koncentracích v životním prostředí pochází z několika zdrojů. Tyto zdroje mohou být antropogenního (spalování, hutní a průmyslová výroba, těžba nerostných surovin, zemědělská činnost) nebo přirozeného (vulkanická činnost, zvětrávání rudních ložisek) původu. Zvýšené obsahy arzenu v těchto oblastech jsou spojovány se zvýšeným výskytem kožních chorob, neurologických a hematologických změn, rakoviny kůže, plic a močového měchýře. Tyto problémy vedou k tomu, že se arzen poslední dobou stává velmi diskutovaným tématem v odborných kruzích.

Arzen vstupuje do organismu nejčastěji požitím kontaminované vody, do které je mobilizován z půdy, sedimentů a zvětrávajících hornin. Pro mnoho lidí je voda s vyššími koncentrací As jediným pitným zdrojem, a tak jim hrozí riziko vzniku chronických otrav a vážných zdravotních potíží. Arzen v podzemních vodách v současnosti způsobuje tyto problémy zejména v Bangladéši nebo v Západním Bengálsku, kde přibližně 40 milionů lidí přijímá zvýšené dávky arzenu z kontaminovaných zdrojů pitné vody s koncentracemi As převyšující $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Mandal a kol. 2002). Přirozená kontaminace podzemních vod je závažným problémem i v dalších v státech světa (např. USA, Argentina, Taiwan, Čína, Chile, Mexiko).

Zvýšené množství arzenu nezpůsobuje v České republice závažné environmentální problémy. Jeho vyšší koncentrace jsou vázány především na lokální zdroje spojené s historickou těžbou zlata a dalších kovů v oblasti Českého masivu. Dvěma lokalitám, na kterých se nachází vysoké množství As v důlních odpadech, se budu věnovat v této diplomové práci. Aby tato prostředí nepředstavovala hrozbu pro okolní ekosystémy, je potřeba pochopit procesy, které probíhají v těchto specifických geochemických prostředích a mohou uvolňovat arzen do okolí. Proto se tato práce zaměřuje na studium vazby a mobility As v důlních haldových materiálech.

2. VÝSKYT ARZENU

Veškerý arzen, který se nachází v biosféře, atmosféře a hydrosféře, pochází z litosféry. Jeho průměrný obsah v zemské kůře je odhadován na $2,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Bowel a kol. 2014). Množství arzenu v jednotlivých horninách se však značně liší, jak ukazuje tabulka 1. Jeho nejvyšší koncentrace se nacházejí v horní části kontinentální kůry ($5,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Hu a Gao 2008) a v mořských břidlicích a jílovcích (Tourtelot 1964). Zvýšené množství arzenu je často asociováno s hydrotermálními mineralizacemi jiných kovů, zejména Cu, Ag, Au, Zn, Hg, U, Sn, Pb, Mo, W, Ni, Co a PGE (platinové kovy) nebo v ložiskách hnědého a černého uhlí (průměrně $7,4$ a $9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Tab. 1: Průměrné obsahy As ve vybraných typech hornin a půd (Smedley a Kinniburgh 2002; Bowell a kol. 2013).

typ horniny/půdy	průměrný obsah As (mg.kg ⁻¹)
granit	1,3
bazalt	2,3
pískovec	4,1
vápenec	2,6
fylity/břidlice	18
jílovce/mořské břidlice	9
aluviální písky (Bangladéš)	2,9
tropické půdy (Ghana)	0,3
půda, bohatá na sulfidy	126
ledovcové tily (Kanada)	9,2
odpadní kaly	9,8
těžbou kontaminované sedimenty (USA)	342
těžbou kontaminovaná půda (Cornwall)	1800

2.1 Speciace arzenu

V současnosti je známo více než 560 minerálů, které obsahují As jako významnou komponentu ve své struktuře (Majzlan a kol. 2014). Tyto minerály zahrnují arzeničnany (58 %), sulfidy a sulfosoli (28 %), oxidy a arzenidy (8 %). Variabilita As minerálů v blízkosti zemském povrchu je výsledkem odlišných fyzikálně-chemických podmínek, v kterých tyto minerály vznikají. Jejich vznik je také úzce spjat s ostatními prvkovými cykly, které v prostředí s arzenem asociují (Majzlan a kol. 2014). Minerály arzenu jsou proto dobrými indikátory geochemických prostředí (např. redox podmínek).

Redukovaný arzen se v primárních minerálech vyskytuje v podobě arzenidu nebo sulfoarzenidu (löllingit a arzenopyrit). Ve většině sulfidů se však nalézá jako kationt As³⁺ (např. realgar). I přes vysoké množství známých sulfidických minerálních As fází je největší množství arzenu zřejmě uloženo ve všudypřítomném pyritu, ve kterém As nahrazuje síru (Nordstrom 2000). Nejčastější primární minerály arzenu jsou znázorněny v tabulce 2. Pouze nepatrné koncentrace arzenu se nacházejí v hlavních horninotvorných minerálech, jako jsou karbonáty a silikáty. Přítomnost arzenu v horninách je indikována výskytem jiných minerálů: sulfidů, oxidů nebo fosfátů, z nichž zejména ty poslední zmíněné obsahují obvykle jen stopové množství As ve své struktuře (Smedley a Kinniburgh 2002). Díky zvětrávání těchto minerálů se arzen stává mobilním.

V mírně redukčních podmínkách může arzen migrovat v podobě kyseliny arzenité (H₃AsO₃) nebo komplexů thioarzenitanu až mnoho km daleko od svého zdroje (alterované horniny nebo pohřbeného sedimentu), dokud se nezmění fyzikálně-chemické vlastnosti prostředí a dojde k vysrážení sulfidů arzenu nebo jiných sekundárních As fází (Fendorf a kol. 2010). Pokud jsou podmínky v půdních roztocích dostatečně oxidační, dochází ke vzniku pětimocného arzenu a jeho komplexů. Ty se pak mohou také přesouvat prostředím, dokud nedojde k jejich vysrážení či adsorpci (Strunz a Nickel 2001).

Tab. 2 Hlavní primární As minerály.

Minerál	chemický vzorec
Auripigment	As ₂ S ₃
Arzenopyrit	FeAsS
arzenonosný pyrit/markazit	Fe(S,As) ₂
Löllingit	FeAs ₂
enargit/luzonit	Cu ₃ AsS ₄
realgar	AsS
tennantit	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃

Sekundární As minerály jsou v přírodě vzácné a vyskytují se obvykle jako produkty hydrotermálních alterací v mírně redukčních podmínkách nebo častěji v těsné blízkosti zemského povrchu vlivem oxických podmínek a zvětrávání primárních fází As. Schopnost sekundárních minerálů zadržovat arzen a kontrolovat jeho mobilitu je velmi proměnlivá a závisí na rozpustnosti těchto fází. Odlišná rozpustnost sekundárních As minerálů je ovlivněna termodynamickými vlastnostmi dané fáze a geochemickými vlastnostmi a biologickou aktivitou v prostředí (Walker a kol. 2009).

Ke srážení sekundárních minerálů dochází v prostředí, kde je koncentrace As a kationtů kovů tak vysoká, že dochází za daných podmínek k přesycení roztoků. Rozpustnost jednotlivých fází často závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech prostředí, a proto například změnou pH a dalších faktorů může dojít k vysrážení těchto sekundárních fází (Drahota a Filippi 2009). Prostředí, ve kterých tyto minerály vznikají, jsou většinou reprezentována několika geochemickými systémy, které převládají v kontaminovaném prostředí bohatém arzenem. Jsou jimi systémy (1) Fe(III)-As(V)-S(VI)-H₂O, (2) Ca-Fe(III)-As(V)-H₂O a (3) (Co, Cu, Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H₂O.

Mezi sekundární minerály As patří zejména As oxidy (arsenolit, claudetit), Fe arzeničnany (skorodit, sympleisit, farmakosiderit, arseniosiderit a yukonit), Fe sulfoarzeničnany a sulfoarzenitany (beudantit, bukovskýit, tooeleit, zýkait), Ca, Mg a Ca–Mg arzeničnany (hornesit, farmakolit, pikrofarmakolit, weilit) a další arzeničnany (annabergit, bayldonit, erytrín, mimetit, olivenit) (Tab. 3). Zřejmě nejběžnějším sekundárním minerálem As je skorodit (Drahota a Filippi 2009). Arzen se také může vázat na goethit, jarosit, HFO a Fe oxidy pomocí adsorpce (Courtin-Nomade a kol. 2009), kterou mohou způsobovat dva odlišné mechanismy. Relativně slabými silami váže As nespecifická (fyzikální) adsorpce, která využívá elektrostatických přitažlivých sil mezi nabitým povrchem a opačně nabitými ionty roztoku. Oproti tomu specifická (chemická) adsorpce arzenu probíhá pomocí ligandové výměny s povrchovými funkčními skupinami OH. Během specifické adsorpce vznikají na povrchu sorbentu koordinační komplexy, jejichž chemické vazby jsou daleko silnější než u nespecifické adsorpce (Stollenwerk 2003). Kromě výše zmíněných Fe fází se As může podobně efektivně adsorbovat na krystalické i amorfni oxidy Al a Mn (Courtin-Nomade a kol. 2009).

Tab. 3: Vybrané sekundární minerály arzenu.

minerál	chemický vzorec	minerál	chemický vzorec
adamit	$Zn_2(AsO_4)(OH)$	hornesit	$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$
adelit	$Ca, Mg(AsO_4)(OH)$	kaatialait	$Fe^{3+}_3(H_2)_3(AsO_4) \cdot 5,5(H_2O)$
annabergit	$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	kaňkit	$FeAsO_4 \cdot 3,5H_2O$
arseniosiderit	$Ca_2, Fe^{3+}_3(AsO_4)_3O_2 \cdot 3H_2O$	klinoklas	$Cu_3(AsO_4)(OH)_3$
arsenolit	As_2O_3	mimetit	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$
arthurit	$CuFe^{3+}_2(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$	olivenit	$Cu_2(AsO_4)(OH)$
bayldonit	$PbCu_3(AsO_4)_2(OH)_2$	pikrofarmakolit	$H_2Ca_4M(AsO_4)_4 \cdot 11H_2O$
beudantit	$PbFe^{3+}_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$	sarmientit	$Fe^{3+}_2(AsO_4)(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$
brassit	$Mg(AsO_3OH) \cdot 4(H_2O)$	skorodit	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$
bukovskýit	$Fe^{3+}_2(AsO_4)(SO_4)(OH) \cdot 9H_2O$	symplesit	$Fe^{2+}_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$
claudetit	As_2O_3	tyrolit	$Ca_2Cu_2(AsO_4)_4(CO_3)(OH)_8 \cdot 11H_2O$
cornwallit	$Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$	tooeleit	$Fe^{3+}_6(As_3+O_3)_4(SO_4)(OH)_4 \cdot 4H_2O$
erytrín	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	weilit	$CaAsO_3OH$
farmakosiderit	$KFe^{3+}(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6-7H_2O$	yukonit	$Ca_2Fe^{3+}_2(AsO_4)_4(OH) \cdot 12H_2O$
farmakolit	$CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$	zýkait	$Fe_3(AsO_4)_3(SO_4)(OH) \cdot 15H_2O$

2.2 Arzen ve vodách

Arzen je běžnou součástí podzemních i povrchových vod. Do vod se arzen dostává různými způsoby a z odlišných zdrojů, které jsou buď přírodní (vulkanická činnost, půdní eroze, zvětrávací procesy) nebo antropogenní (metalurgický průmysl, spalování fosilních paliv, užívání pesticidů, prostředky na konzervaci dřeva). Přírodní zdroje způsobují většinou plošně rozsáhlé kontaminace zejména podzemních vod, zatímco antropogenní zdroje mají spíše lokální charakter. Koncentrace As v nekontaminovaných vodách se pohybují v desetinách až desítkách $\mu g \cdot l^{-1}$. V České republice jeho koncentrace v pitných vodách obvykle nepřesahují 2 $\mu g \cdot l^{-1}$, přičemž maximální povolený limit pro pitnou vodu v ČR je 10 $\mu g \cdot l^{-1}$. V mořské vodě je množství arzenu poměrně nízké (jednotky $\mu g \cdot l^{-1}$). Velmi vysoké obsahy arzenu (přes 1000 $\mu g \cdot l^{-1}$) však nalézáme v důlních odpadních vodách zejména v blízkosti sulfidických mineralizací s As (Williams 2001).

Arzen se vodě obvykle vyskytuje ve dvou oxidačních stavech As(III) a As(V). V oxidačních stavech As(-III) se nachází jen velmi vzácně. Speciace rozpuštěného As je velmi závislá na pH, redoxních podmínkách, chemismu vody a biologické aktivitě. Chování arzeničnanů ve vodním prostředí je podobné chování fosforečnanů (Tamaki a Frankenberger 1992) a chování arzenitanů je často blízké speciím boru. Dominantní formou As(V) ve vodě je kyselina arzeničná H_3AsO_3 a její anionty $H_2AsO_4^-$ (pK 2,25), $HAsO_4^{2-}$ (pK 6,98) a AsO_4^{3-} (pK 11,58) (Campbell a Nordstrom 2014). Trojmocný arzen běžně nalézáme ve vodním prostředí v anoxických podmínkách. Při pH nižším než 9 se As(III) ve vodách nachází jako nedisociovaná kyselina arzenitá H_3AsO_3 , při vyšším pH se disociuje na $H_2AsO_3^-$

(pK 9,24), HAsO_3^{2-} (pK 12,13) a AsO_3^{3-} (pK 13,40) (Bissen a Frimmel 2003). Redukovaná trojmocná forma anorganického arzenu je mnohem mobilnější a také toxičtější než jeho oxidovaná forma. Prostřednictvím mikrobiálních procesů dochází ke vzniku methylovaných organických sloučenin arzenu, které jsou obvykle méně toxické.

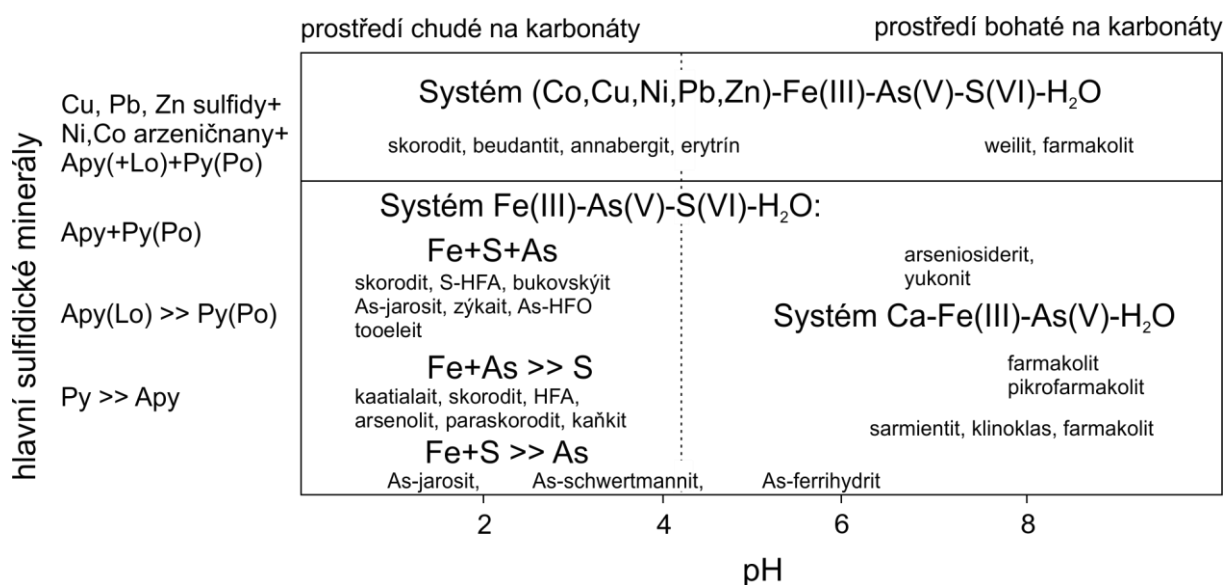
3. PROBLEMATIKA ARZENU V DŮLNÍCH ODPADECH

Důlní odpady jsou dobře známé jako významné lokální zdroje As na zemském povrchu. Na desítkách tisíc míst po celém světě se v důlních haldových materiálech nachází koncentrace As dosahující až několika hm. % (DeSisto a kol. 2011; Cappuyns a kol. 2002; Ettler a kol. 2009; Filippi 2004). Nriagu a Pacyna (1988) odhadují, že arzen vstupující do půdy z haldového materiálu tvoří až 16 % ze všech antropogenních zdrojů As kontaminující pedosféru. Množství arzenu přicházející takto do půdy představuje přibližně 5 tisíc tun každý rok (Majzlan a kol. 2014).

Důlní odpad je běžně klasifikován podle jeho fyzikálně-chemických vlastností a zdrojů (Lottermoser 2003). Nejvýznamnějším co do objemu je zřejmě hlušina, která je generována důlní činností během samotné těžby a která již neobsahuje klíčovou surovinu nebo její koncentrace není dostatečně ekonomicky cenná. Vytěžený důlní materiál je ukládán na haldy nejčastěji v těsné blízkosti dolů. Tyto hlušiny obsahují velmi heterogenní materiál, který je složen z různě velikých částic (od jílových minerálů až po balvany dosahující několika desítek cm). Velké a malé částice mají v důlních haldách svůj specifický význam při chemických a fyzikálních procesech. Jemnější frakce je důležitá při geochemických reakcích vlivem velkého plošného povrchu. Větší částice zase zajišťují, že hladina podzemní vody bývá často pod základnami hald. Proto se důlní haldový materiál obvykle nachází v oxických podmínkách a pórová voda je spíše vázána do malých puklin a pórů (Smith a Beckie 2003). Větší póry jsou vyplněny vzduchem, a pokud dojde v tomto prostředí k intenzivnímu výparu, pak evaporace způsobuje srážení sekundárních fází na stěnách těchto pórů. Tímto způsobem vznikají známé krusty a cementace. Srážení sekundárních fází může probíhat, dokud do systému nepříjde méně nasycený roztok, který naakumulovanou sraženinu rozpustí. Je tedy zřejmé, že v haldovém materiálu může docházet ke složitým geochemickým procesům, které mohou zahrnovat neustále opakované srážení a rozpouštění minerálních fází např. během střídání klimatických období během roku nebo i dílčích srážkových událostí. Důležitou roli ve vytváření sekundárních minerálů arzenu hraje mimo jiné lokální klima a rychlost uvolňování As z důlního haldového materiálu. Většinou vedou tyto procesy nejdříve ke srážení špatně krystalických nebo metastabilních As fází (HFA, amorfní arzeničan trojmocného železa), které mohou podléhat pozdější přeměně na lépe krystalické a v daných podmínkách i více stabilní arzeničnany (kaňkit) a sulfoarzeničnany (bukovskýit), až se nakonec transformují na stabilní skorodit či Fe oxidy (Paktunc a kol. 2008; Filippi a kol. 2009; Majzlan a kol. 2012b).

3.2 As systémy v důlních haldových materiálech

Sekundární mineralogie As v důlních odpadech je velmi bohatá a také proměnlivá v závislosti na místu výskytu. Často lze ale pozorovat, že některé minerální fáze As se na těchto lokalitách velmi často opakovaně vyskytují a představují tedy dominantní a environmentálně významné minerály v životním prostředí (Drahota a Filippi 2009). Tyto nejhojnější sekundární As fáze vykazují specifickou diverzitu a vzhledem k jejich specifické stabilitě v geochemických systémech o různém pH a aktivitě dalších složek mohou být vodítkem pro tyto charakteristické systémy. Majzlan a kol. (2014) popsali tři principiálně odlišné geochemické systémy (Obr. 1), které se opakovaně vyskytují v důlních haldových materiálech. Sekundární As minerály, které vznikají v těchto systémech, korespondují se složením primárních rudních ložisek. Těmito systémy se zabývají následující tři subkapitoly.



Obr. 1: Schématický empirický model geochemických systémů, který ukazuje distribuci sekundárních minerálů As v důlních haldových materiálech v závislosti na distribuci primárních minerálů a pH. Zkratky minerálů: Py (pyrit), Po (pyrhotin), Apy (arzenopyrit), Lo (löllingit) (Majzlan a kol. 2014).

3.2.1 Systém Fe(III)-As(V)-S(VI)-H₂O

Dominantním zdrojem arzenu v tomto systému je arzenopyrit a/nebo arzenonosný pyrit. Oxidací těchto primárních sulfidů v důlních odpadech dochází k vytvoření relativně nízkého pH a uvolnění As, Fe²⁺ a SO₄²⁻ složek. Tyto komponenty se snadno dostávají do zvětrávacích roztoků, z kterých vznikají nové sekundární As fáze. Vytvářejí se zde proto hlavně As-HFO, As-Fe oxidy, skorodit, As-jarosit, HFA a méně často arsenolit, bukovskýit, kaatialait, kaňkit, paraskorodit, sarmientit, tooleit a zýkait. Mineralogické složení sekundárních As fází je ovlivněno několika proměnnými. Nejdůležitějším faktorem je relativní poměr sulfidů, sulfoarzenidů a arzenidů v důlním haldovém materiálu. Systém Fe(III)-As(V)-S(VI)-H₂O je v sulfidických důlních haldách nejběžnější, a proto se mu budu ve své práci nejvíce věnovat. Dle Majzlana a kol. (2014) je podle relativního poměru primárních rud rozdělen na tři typy:

Fe+S>>As

Tento typ je pravděpodobně nejrozšířenější mezi důlními haldovými materiály. Hlavním zdrojem arzenu pro sekundární As fáze je zde pyrit nebo je tento minerál či jiný sulfid Fe přítomný ve značném množství. Množství železa a síry v hlušině silně převládá nad koncentrací arzenu a molární poměr Fe/As v půdních roztocích, které cirkulují celým systémem, je obvykle výrazně větší než 3. Dominantními sekundárními As fázemi, které v tomto typu materiálu vznikají, jsou As-HFO, As-Fe oxidy a As-jarosity. Klasickým příkladem tohoto systému je důlní odpad, který vzniká při těžbě sulfidického uhlí.

Fe+As>>S

Hlavním zdrojem As v tomto typu důlního haldového materiálu je arzenopyrit a löllingite. V oxidačních podmínkách tyto minerály podléhají rychlému zvětrávání a vytvářejí velmi kyselé pH. Půdní roztoky obsahují vysoké koncentrace As, Fe a relativně nízké množství S. Molární poměr Fe/As je nižší než u Fe+S>>As systému a obvykle nepřesahuje hodnotu 3. Tyto podmínky umožňují vznik arzeničnanů trojmocného železa: HFA, skoroditu, kaňkitu a vzácně kaatialaitu. Příkladem prostředí, kde vzniká kaatialait, je starý opuštěný důl Přebuz v České republice. Oxidace materiálu v haldě rudního koncentráту, který je tvořený zejména arzenopyritem a löllingitem, vedla k vytvoření velmi kyselého prostředí. Alterační produkty na této lokalitě vznikaly v posloupnosti: arsenolit – skorodit – ryzí síra – velice vzácně kaatialait (Filippi 2004). V méně zvětralých částech koncentráту byla nalezena zrna arzenopyritu a löllingitu, která byla cementována skoroditem a v menší míře arsenolitem. Kaatialait byl nalezen společně s práškovým arsenolitem. Jeho vznik v důlních hlušinách nebyl doposud popsán v jiných pracích, a proto lze usoudit, že potřebuje specifické geochemické podmínky pro svůj vznik, mezi které patří velmi vysoké množství rozpuštěného arzenu a velmi nízké pH < 1.

Více autorů se shoduje, že hlavními sekundárními nositeli As v tomto typu haldového materiálu jsou: skorodit, HFA a As-HFO, méně často: As-jarosit, kaňkit (Čech a kol. 1976; Filippi a kol. 2009; Kocourková a kol. 2011; Parviainen a kol. 2012). V kyselém prostředí přeměnou arzenopyritu iniciálně vzniká obvykle amorfni arzeničnan trojmocného železa (HFA neboli pitticit) (Filippi a kol. 2009; Courtin-Nomade a kol. 2010). Tento mineraloid je považovaný za amorfni ekvivalent skoroditu a nemá přesně definovanou stechiometrii (Dunn 1982).

Kaňkit se často nachází v přítomnosti HFA a skoroditu. Obvykle tvoří povlak, který je složený z krystalků uspořádaných do lamel. Místa výskytu kaňkitu nám naznačují, že se přednostně sráží ve větších pórech haldového materiálu, kterými prochází vodní pára po infiltračních událostech. Tento minerál je metastabilní vzhledem ke skoroditu (Majzlan a kol. 2012a) a v prostředí zůstává tedy pravděpodobně pouze v omezeném čase. Jeho vznik a častá přítomnost v důlních odpadech však nebyla dosud uspokojivě vysvětlena.

Vysoké koncentrace Fe, As a S

Tento typ geochemického systému je charakterizován výskytem velkých obsahů arzenopyritu a zároveň přítomností pyritu nebo pyrhotinu. Zvětráváním těchto sulfidů vznikají velmi kyselé zvětrávací roztoky, které obsahují velmi vysoké koncentrace As a Fe (více než desítky mg.l⁻¹) a síry (až desítky g.l⁻¹).

Typickými sekundárními fázemi, které vznikají v tomto typu haldových materiálů, jsou sulfoarzeničnany (bukovskýit, zýkait, a velice vzácně sarmientit), As-sírany a HFA.

Sulfoarzeničnany vznikají pouze vzácně a jejich výskyt je zaznamenán jen na několika místech světa. Přítomnost bukovskýitu a zýkaitu byla poprvé zjištěna ve středověké haldě v obci Kaňk poblíž Kutné Hory (Novák a kol. 1967). Zde se velmi často vyskytují i jiné arzeničnany (skorodit, kaňkit, HFA, paraskorodit) a méně často sírany (např. sádrovec, jarosit, melanterit) (Majzlan a kol. 2012b; Kocourková a kol. 2015). Kulovité útvary bukovskýitu zde krystalizují pouze v jílovité části důlní haldy z Si-Al gelů bohatých Fe, As a S. Majzlan a kol. (2012b) předpokládají, že bukovskýit se vytváří v mikroprostředí, které je extrémně bohaté na Fe^{3+} , SO_4^{2-} a AsO_4^{3-} . Jílové minerály uvolňují tyto prvky ze svých mezivrství, a tím vytvářejí dlouhodobě příznivé podmínky pro srážení bukovskýitu.

Naopak zýkait vzniká striktně v otevřeném prostoru pórovitých partií haldy a často je jeho výskyt asociován s přítomností kaňkitu. Bukovskýit a zýkait se nikdy nenacházejí v těsné blízkosti, a proto se předpokládá, že jejich vznik je podmíněn odlišnými geochemickými mechanismy. Oba tyto minerály byly později identifikovány na více lokalitách důlních odpadů (Hyršl a Kaden 1992; Mains a Craw 2005; Haffert a Craw 2010).

Tooeleit pokrytý kůrou jarositu a skoroditu byl nalezen v důlních odpadech v U.S. Mine, Utah a také v historickém důlním odpadu po těžbě zlata v Montague (Cesbron a Williams 1992).

3.2.2. Systém Ca-Fe(III)-As(V)-H₂O

Tento geochemický systém se objevuje v důlních odpadech bohatých na kalcit, dolomit nebo ankerit. Společným zvětráváním arzenopyritu a karbonátu v tomto prostředí dochází k vytváření téměř neutrálních podmínek s vyšší koncentrací As, Fe a Ca. Arzen se v neutrálním pH váže zejména do HFO a Fe oxidů. Pokud je z důvodu primárně nízkého obsahu Fe sulfidů v systému molární poměr Fe/As zvětrávacích roztoků velmi nízký, rozpuštěný As snadno reaguje s Ca^{2+} a vytváří Ca arzeničnany. Nejběžnějšími sekundárními As minerály v tomto systému jsou arsenosiderit a yukonit (Walker a kol. 2009; Foster a kol. 2011). Arsenosiderit byl nalezen na mnoha místech po celém světě: např. Lost Lake (Foster a kol. 2011), Mokrsko (Filippi a kol. 2004), Lava Cap gold Mine Superfund Site (Foster a kol. 2011), Ruth gold-silver mine (Rytuba a kol. 2011). Pórové vody procházející geochemickým systémem v důlním haldovém materiálu na lokalitě Lost Lake byly lehce zásadité a jejich molární poměr Fe/As byl velmi proměnlivý (0,01–13) s vysokými koncentracemi Ca (až 65,5 mg.l⁻¹). Tyto geochemické podmínky jsou podobné jako na lokalitě Mokrsko v České republice a odpovídají poli stability tohoto minerálu, která byla v nedávné minulosti zjištěna kalorimetrickým měřením (Paktunc a kol. 2015). Arsenosiderit je často doprovázen výskytem yukonitu (Paktunc a kol. 2003; Rytuba a kol. 2011). Yukonit byl nalezen také v hlušíně po těžbě zlata v Novém Skotsku, kde se nalézá v asociaci s arzenopyritem a karbonáty železa (Walker a kol. 2009). Popsané geochemické systémy obsahující Ca arzeničnany byly téměř vždy bez přítomnosti sádrovce. V mnoha pracích bylo pozorováno, že pokud se v roztocích objevily vyšší koncentrace síranů, pak yukonit ani arsenosiderit nevznikají (Mahoney a kol.

2007; Pantuzzo a Ciminelli 2010), a to zřejmě z důvodu nízkých koncentrací Ca v roztoku, které jsou kontrolovány srážením sádrovce.

3.2.3. Systém (Co,Cu,Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H₂O

Primární minerály arzenu jsou často doprovázeny sulfidy a sulfosolemi, které obsahují jiné kovy než železo (např. Cu, Zn, Co, Ni, Pb). Tyto prvky, které se v roztoku nachází v podobě kationů, se jednoduše vážou na arzeničnany a vytvářejí nespočetné množství sekundárních minerálů. Arzeničnany těchto kovů nejsou příliš hojné a často tvoří tenké povlaky, práškové agregáty a krusty, které obalují primární sulfidy (Horák 2000; Petronic a kol. 2009). Důvodem jejich nižší četnosti v haldových materiálech je nejspíš kombinace dvou faktorů. Prvním faktorem jsou relativně nízké koncentrace těchto rozpuštěných kovů v roztocích (Cu, Zn, Co, Ni, Pb) v porovnání s Fe a druhým je poměrně vysoká rozpustnost většiny arzeničnanů, které obsahují tyto kovy (Drahota a Filippi 2009). Tyto sekundární As minerály nejsou environmentálně příliš význačné, a proto neexistuje mnoho relevantní literatury o jejich vzniku a stabilitě. Jedním z nečastějších As minerálů, který se vyskytuje v tomto geochemickém prostředí, je beudantit. Ten byl nalezen opakovaně v důlních materiálech mnoha lokalit ve světě (Romero a kol. 2007; Kocourková a kol. 2011). V důlním odpadu La Petite Faye ve Francii se beudanit vyskytuje spolu se skoroditem jako nejvýznamnější nositel As (Courtin-Nomade a kol. 2002), na Sibiři, v Mexiku a na Kubě je popsána přítomnost jarosit-beudantitu (Gieré a kol. 2003; Romero a kol. 2010). Mezi další sekundární As fáze, které se vyskytují v tomto typu důlního haldového materiálu, patří erytrín a annabergit. Annabergit byl identifikován v asociaci se skoroditem a HFO v důlním odpadu po těžbě uranu (Mahoney a kol. 2007) a také byl nalezen v asociaci s hojnějším erytrínem v opuštěných haldách po historické těžbě stříbra a kobaltu v Kanadě (Percival a kol. 2004).

4. STUDOVANÉ LOKALITY

Pro tuto práci byly vybrány dvě lokality: Jedová jáma u Vejprt v Krušných horách a Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu (Obr. 2). Obě lokality byly v minulosti předmětem těžby a v jejich okolí lze nalézt zbytky důlních odpadů, které obsahují zvýšené množství arzenu. Tyto důlní haldy byly vybrány proto, že vznikly v přibližně stejné době (cca před 50 lety).



Obr. 2: Lokalizace studovaných historických dolů.

4.1 Jedová jáma u Vejprt

Jedová jáma (Obr. 3), nazývána také Dreikönig/Harald/Giftschacht, se nachází 1,5 km jihovýchodně od obce Vejprty (Velebil a Přibíl 2012). Město Vejprty leží v Krušných horách těsně při česko-německé státní hranici severovýchodně od obce Jáchymova. Starý opuštěný důl Jedová jáma se nachází na mýtině uprostřed lesů, severně od vrcholu Přísečnické hory, v nadmořské výšce 830 m. n. m. Průměrné roční teploty jsou poměrně nízké a pohybují se okolo 4 °C. Naproti tomu je v zde relativně vysoký průměrný roční srážkový úhrn (kolem 900 mm).

Z regionálně geologického hlediska důl Jedová jáma leží v jednotce krušnohorského krystalinika, které je součástí saxothuringika. Ložisko Jedová jáma je vázáno na hydrotermálně postiženou poruchovou zónu, která vystupuje v muskovitických pararulách. Tato zrudněná zóna je přibližně 60 m dlouhá, mohutně mineralizována arzenopyritem, a její mocnost dosahuje 2 m. Horniny jsou silně prokřemeněné a na puklinách jsou vyvinuté tenké křemenné žíly, na které narůstá hematit a fluorit (Gramblička a kol. 2015). Fluorit tvoří světle až tmavě fialové povlaky nebo tenké žilky a výplně puklin. Hlavním rudním minerálem je zde arzenopyrit, který impregnuje křemen, mateční horninu a na puklinách tvoří prizmatické krystaly až 5 mm velké. Ze sulfidů se zde řidce vyskytují ještě chalkopyrit a pyrit; ten tvoří zrnité agregáty a drobné krychličky zarůstající do křemene (Gramblička a kol. 2015).

Stáří dolu není zcela jasné, protože je důl v literatuře často zaměňován za jiný (Dreikönig na severním okraji Nového Zvolání, cca 2 km jižně od Jedové jámy). Důl Jedová jáma sestává z těžní šachty 22 m hluboké, ze které vede sledná chodba, a z dalších dvou větracích šachet. Patrně jde o velmi starý důl zmáhaný v první polovině 19. století (1811–1843) na arzenopyrit (Kořan 1947). V první polovině 20. století byla těžba na pár let obnovena společností Argenta (Dejmek 1965). Poslední zmínka o činnosti na tomto území je z roku 1964, kdy byl důl vyzmáhán při prospekci na fluorit. V dnešní době zde

můžeme vidět dvě blízko sebe ležící šachty se zachovanou výdřevou, které jsou zakryté betonovými víky. Většina haldového materiálu byla po ukončení průzkumu na fluorit rozvlečena (Obr. 3). Chování a vazba arzenu na této lokalitě nebyly nikdy v minulosti předmětem vědeckého zkoumání.



Obr. 3: Rozvlečená halda dolu Jedová jáma u Vejprt.

4.2 Dlouhá Ves

Ložisko Dlouhá Ves leží v Českomoravské vrchovině přibližně 6 km od Havlíčkova brodu. Studovaná lokalita sestává z několika částečně aplanovaných hald vzdálených přibližně 0,5 km severovýchodně od obce Dlouhá Ves (Obr. 4). Lokalita se nachází v nadmořské výšce 490 m. n. m. a průměrná roční teplota se zde pohybuje kolem 7 °C. Průměrný roční úhrn srážek je o něco nižší než na předchozí lokalitě, a to 650 mm.

Polymetalické žilné ložisko u Dlouhé Vsi se nachází v komplexu metamorfovaných hornin moldanubika. Tento komplex je reprezentován páskovanými biotitickými rulami až migmatity (Pauliš a kol. 2015). Ložisko je tvořeno impregnačním pásmem ve směru SZ–JV (Hak a Novák 1973) a vysokoteplotními žilami, které se vyznačují vyšším podílem pyrotinu, arzenopyritu, pyritu, sfaleritu, s lokálním zastoupením galenitu a chalkopyritu (Houzar 2011). Jediným stříbrnosným minerálem je zde dyskrazit, který tvoří mikroskopické inkluze v galenitu (Hak a Novák 1973). Akcesoricky se zde vyskytují minerály: ryzí bismut, bismutit, kasiterit, molybdenit a vallerit. Mocnost hlavní rudní žíly velmi kolísá, v průměru dosahuje 1,5 m (Pauliš a kol. 2015).

Ložisko patří do tzv. havlíčkobrodského rudního revíru a již od středověku zde probíhala těžba Ag-Pb-Zn rud. Tato těžba však nebyla nijak rozlehlá, kutalo se jen na poměrně málo mocných žilách (do 0,5 m). Hlavní rudní poloha byla ověřena až po roce 1958. V roce 1957 zde byl proveden rozsáhlý geologický průzkum a v následujících letech (1963–1966) bylo vytěženo 20 000 tun rudy. Průměrný obsah kovů byl poměrně vysoký (olovo 0,98 %, zinek 1,98 % a stříbro 50 ppm). V těchto letech nejspíše vznikla důlní halda, kterou jsme vybrali pro tuto práci. K úpravám po těžebních pracích došlo později, až po roce 1989, kdy byl haldový materiál z větší části rozhrnut a část byla použita na úpravu okolních lesních cest.

Zvětrávací pochody na haldách se projevují rozsáhlou přeměnou sulfidů na sekundární minerály, z nichž nejběžnějšími jsou oxidy a hydroxidy železa, jarosit a schwertmannit, který tvoří povlaky a drobné krápníky v dutinách (Dokoupilová a Sulovský 2007). Vhodné prostředí umožňuje i vznik sekundárních minerálu arzenu: Fojt (1960) uvádí světlezelené práškovité povlaky i drobné krystalky farmakosideritu, Pauliš a kol. (2005) zde popsal nazelenalé ledvinovité silně porézní agregáty skoroditu a Kocourková a kol. (2011) zde našla až 1 mm velká zrna kaňkitu, která byla doprovázena žlutošedými kůrami skoroditu a HFA. Z dalších sekundárních minerálů byly na této lokalitě Houzarem a kol. (2011) nalezeny vodou rozpustné sírany (alunogen, epsomit, halotrichit, romboklas, rozenit a sádrovec).



Obr. 4: Důlní halda ložiska u Dlouhé Vsi.

5. CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem této práce je určit vazbu a mobilitu arzenu v důlním haldovém materiálu ložisek Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu a Jedová jáma u Vejprtu.

Dílní experimenty diplomové práce:

- Identifikovat minerální fáze, do kterých se arzen váže, pomocí kombinace mineralogických a geochemických metod (binokulární mikroskop, RTG, SEM-WDS, Ramanova mikrospektroskopie).
- Posoudit stabilitu vazeb As pomocí pěti krokové sekvenční extrakce.
- Charakterizovat pórové vody za pomoci chemických metod (ICP-MS, HPLC, spektrofotometrie).
- Zhodnotit a porovnat obě lokality s ohledem na možné dopady na životní prostředí.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Laboratorní vybavení a použité chemikálie

Všechna měření uvedená v experimentální části proběhla na pracovištích: Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ) Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy (PřF UK) Praha-Albertov; Geologický ústav (GLÚ) Akademie Věd (AV) ČR v.v.i. Praha–Suchdol; Centrální laboratoře Vysoké školy chemicko-technologické (VŠCHT) Praha–Dejvice; Centrální laboratoře geologických ústavů PřF UK Praha–Albertov; Laboratoře České geologické služby (ČGS) Praha–Barrandov.

Při všech experimentech byla použita deionizovaná voda Milli-Q® od firmy Merck Millipore (18,2 MΩ.cm⁻¹). Dále byly použity následující chemikálie:

Dihydrogenfosforečnan amonný, NH₄H₂PO₄·2H₂O, čistý, Riedel–de Haën

Chlorečnan draselný, KClO₃, čistý, Lachema Neratovice

Kyselina dusičná, HNO₃, 65 %, p.a., Lach:Ner; 65% Suprapur, Merck

Kyselina šťavelová, C₂H₂O₄·2H₂O, p.a., Penta

Kyselina chlorovodíková, HCl, 35 %, p.a., Lach:Ner

Šťavelan diamonný monohydrát, C₂H₈N₂O₄·H₂O, p.a., Merck

6.2 Odběr a úprava vzorků

6.2.1 Odběr pevného materiálu

Vzorky byly odebírány v prosinci 2014. Na obou lokalitách byl vykopán profil v haldovém materiálu. Halda ložiska Jedová jáma u Vejprtu byla v minulosti rozvlečená (aplanovaná) a vykopaný profil byl proto jen 1 m hluboký. Ve spodních částech byly přesto jasně vidět svrchní vrstvy půdních horizontů.

Na haldě u Dlouhé Vsi byl profil hluboký 2 m. Ani v této hloubce však nebyly viditelné původní svrchní vrstvy půdních horizontů. Profily obou hald byly dle morfologických a dalších vizuálních odlišností (např. konzistence a barva) rozděleny do intervalů po 10–30 cm. Z každého intervalu bylo odebráno 1–2 kg vzorku. Získaný materiál byl vložen do čistých PE sáčků, které byly pečlivě uzavřeny a převezeny do laboratoře. Zde byly vzorky rozloženy na filtrační papíry a při laboratorní teplotě vysušeny.

Po usušení byl veškerý materiál vzorků přesetý přes analytické nerezové síto o velikosti ok 2 mm (Retsch, Německo). Část podsítné frakce byla umleta na analytickou jemnost v planetovém mlýnu pro celkovou chemickou a mineralogickou analýzu. Další část byla umyta v ethanolu a přibližně 10 g vzorku bylo podrobena separaci v těžkých kapalinách o hustotě $2,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. K oddělení těžké frakce byl použit 1,1,2,2-tetrabromoethan. Separace v těžkých kapalinách provedl RNDr. František Veselovský v laboratořích ČGS Praha-Barrandov. Z těžké frakce vzorků vyseparovaných v těžkých kapalinách a vybraných vzorků z podsítné frakce (<2 mm) byl zhotoven leštěný nábrus pro analýzu pomocí mikrosondy a na Ramanovy mikrospektroskopie. Nábrusy připravila Jaroslava Jabůrková v laboratořích GLÚ AV ČR v.v.i. Praha–Suchdol. Ze zbylých vzorků podsítné frakce byla v binokulárním mikroskopu vyseparována jednotlivá zrna pro rentgenovou difrakční analýzu (RTG).

6.2.2 Odběr pórové vody

Pórová voda byla odebírána z důlních hald v dubnu 2015 při tání sněhu a po vydatných srážkách (Obr. 5). Odběr byl proveden na obou lokalitách dvakrát a byly k němu použity lyzimetry značky Rhizon (Rhizon Research Product, Holandsko). Nylonové lyzimetry s propustností $0,1 \mu\text{m}$, průměru $2,5 \text{ mm}$ a délce 100 mm byly nainstalovány doprostřed jednotlivých intervalů v profilu, které byly v minulosti použity pro geochemickou a mineralogickou analýzu. Ve vzorcích pórové vody z haldy u Vejprt bylo na místě změřeno pH, Eh a teplota a vzorky pro stanovení kationtů a stopových prvků byly následně okyseleny pomocí 1 M HNO_3 (Suprapur). Vzorky z haldy u Dlouhé Vsi byly v odběrových stříkačkách převezeny do laboratoře a ihned zpracovány (měření pH, Eh, teplota a stabilizace pomocí HNO_3).



Obr. 5: Odběr pórové vody pomocí lyzimetrů značky Rhizon na lokalitě Dlouhá Ves.

6.3 Geochemická a mineralogická charakteristika

Jednotlivé vzorky vysušeného haldového materiálu byly porovnány s Munsellovou barevnou škálou. Měření pH vzorků proběhlo podle Pansu a Gautheyrou (2006). Nejprve bylo odváženo 10 g vzorku, poté zalito 25 ml převařené deonizované vody a mírně třepáno po dobu 1 h v třepačce zn. GFL/3018. Následně bylo provedeno měření pH roztoků pomocí multimetru pH 3310 (WTW, Německo) a kombinované elektrody SenTix 41. Pro kalibraci byly použity kalibrační roztoky $1,679 \pm 0,02$; $4,006 \pm 0,02$; $6,865 \pm 0,02$; (25 °C, WTW). Následně byla ve vzorcích určena volná voda metodou ztráty žiháním při 105 °C (LOI) taktéž podle Pansu a Gautheyrou (2006).

6.3.1 Chemická analýza pevných vzorků

Celkové obsahy prvků (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , S/SO_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO , ZnO , Rb_2O , ZrO_2 , PbO , Co_3O_4 , SnO_2 , Ag_2O) v důlních haldových materiálech byly stanoveny pomocí metody XRF s vlnově-disperzním spektrometrem ARL 9400 XP. Vzorky byly vylisovány do tablet o průměru 40 mm a tloušťce 5 mm. Naměřená data byla vyhodnocena v programu Uniquant 4. Stanovení bylo provedeno v Laboratoři rentgenové difraktometrie, VŠCHT Praha–Dejvice (operátorka: Ing. S. Randáková).

Všechny vzorky byly dále analyzovány na celkový obsah uhlíku (TC) a síry (TS) pomocí simultánního analyzátoru ELTRA CS 500. Analýza probíhá prostřednictvím spalování a rozložením pomocí H_3PO_3 a následnou detekcí na CO_2 a SO_2 v infračervených celách. Stanovení TC a TS bylo provedeno v centrálních Laboratořích geologických ústavů PřF UK, Praha-Albertov (operátor RNDr. Ondřej Šebek, Ph.D.).

Minerální fáze byly stanoveny pomocí rentgenové difrakční analýzy. Analyzovaly se tři skupiny vzorků: všechny vzorky podsítné frakce (< 2 mm; $n = 14$), jednotlivá zrna vybraná při pozorování v binokulárním mikroskopu ($n = 35$) a některá zrna vyseparovaná z těžkých kapalin ($n = 3$). Rentgenová difrakční analýza byla provedena na přístroji PANalytical X'PertPro (PW3040/60) s detektorem X'Celerator. Měření probíhalo při následujících podmínkách: záření CuK α , 40 kV, 30 mA, v úhlovém rozsahu 3–70° 2 θ , krok 0,02°/200 s. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí programu X'Pert HighScore Plus software 1.0d s databází JCPDS PDF–2 (ICDD 2002). Měření bylo provedeno v Laboratoři práškové rentgenové difrakce ÚGMNZ PřF UK Praha–Albertov (operátor: Doc. Mgr. P. Drahot, Ph.D.).

Chemická složení jednotlivých zrn vybraných vzorků z obou zkoumaných lokalit byla stanovena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s vlnově disperzním spektrometrem (SEM-WDS) značky CAMECA SX–100 (podmínky měření: 15 keV, 10 nA, průměr svazku 2 μ m, standardizace byla provedena pomocí: Na jadeit (K α), Mg, Ca diopsit (oba K α), Si sanidin (K α), Al plagioklas (K α), K leucit (K α), S baryt (K α), P apatit (K α), Cr oxid chromitý (K α), Mn rodonit (K α), Fe magnetit (K α), Cu kuprit (L α), Zn willemit (L α), Ti rutil (K α), Sn kasiterit (L α), Pb olovo (M α), As skutterudit (L α)). Celkově bylo provedeno 187 mikroanalýz z 8 leštěných nábrusů. Obrázky ve zpětně odražených elektronech byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu na přístroji Vega 3XM zn. Tescan. Mikroanalýzy prvkového složení a snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE) byly provedeny v Laboratoři elektronové mikroanalýzy Geologického ústavu AV ČR v.v.i. Praha–Suchdol (operátorka: Mgr. Michaela Fridrichová, Ph.D.).

Pro detailnější charakterizaci jednotlivých minerálních fází byly chemické analýzy mikrosondou doplněny Ramanovou mikrospektroskopií (RMS). Místa, která byla analyzovaná pomocí RMS, přesně odpovídala bodům, ve kterých bylo předtím stanoveno chemické složení mikrosondou. Měření probíhalo na laboratorním Ramanově mikrospektrometru Renishaw InVia Reflex s CCD detektorem a dvěma excitačními paprsky. Tento přístroj byl propojen s mikroskopem značky Leica (objektiv 50 \times). Analýza jednotlivých zrn byla provedena pomocí diodového laseru o vlnové délce 785 nm (blízká infračervená oblast elektromagnetického spektra) s maximálním výkonem cca 100 mW (parametry měření: spektrální oblast v intervalu 100–1200 cm^{-1} ; čas jedné akumulace 20 s; počet akumulací pro získání jednoho spektra 10 – 20 \times ; intenzita laseru 10 %; výkon ~ 10 mW; rozlišení 2 cm^{-1}). Vyhodnocování Ramanových spekter bylo prováděno v softwaru GRAMS/AI 9.1. V případě dekonvoluce (fitování pásů) u nekystalických materiálů jako jsou HFA byla použita Voigtova funkce v softwaru GRAMS/AI. Měření bylo provedeno na ÚGMNZ PřF UK Praha–Albertov (operátor: prof. RNDr. Jan Jehlička, CSc. a Mgr. Adam Culka, Ph.D.).

6.3.2 Sekvenční extrakce

Všechny vzorky podsítné frakce ($n = 14$) byly podrobeny pěti krokové sekvenční extrakci. Tato extrakce byla provedena k rozlišení vazby arzenu v důlních haldových materiálech. Studovaný materiál se postupně nechal rozpouštět v různých extrakčních činidlech a poté byla sledována koncentrace rozpuštěného arzenu v roztoku. Sledována byla frakce As (1) rozpustného ve vodě, (2) adsorbovaného,

(3) vázaného v amorfních arzeničnanech a špatně krystalických Fe oxidech, (4) vázaného v krystalických Fe oxidech, sulfátech, arzeničnanech a (5) vázaného v sulfidech. Jednotlivé kroky jsou uvedeny v tabulce 4. Metodika použité sekvenční extrakce je blíže popsána v Drahot a kol. (2014).

Tab. 4: Jednotlivé kroky sekvenční extrakce. LT: laboratorní teplota

krok	extrakční činidlo	podmínky extrakce
1	deonizovaná H ₂ O	10 h., LT, inertní podmínky
2	0,01 M NH ₄ H ₂ PO ₄	16 h, LT
3	0,2 M NH ₄ -oxalát, pH 3	2 h., LT, tma
4	0,2 M NH ₄ -oxalát, pH 3	4 h., 80 °C
5	KClO ₃ /HCl/HNO ₃	70 min., 90 °C

Vzorky (0,5 g) byly umístěny do 25 ml uzavíratelných PE zkumavek. Postupně se k vzorku přidávalo odpovídající množství extrakčního činidla. Po každém kroku se suspenze odstředila v centrifuze ROTOFIX 32A Hettich (4000 rpm, 10 min.) a supernatant byl zfiltrován. K filtraci byly použity membránové nylonové filtry značky Profill (velikost pórů 0,2 μm). Po filtraci byl získaný roztok okyselen 200 μl 1M HNO₃ (Suprapur). Koncentrace prvků v roztoku byly stanoveny pomocí metody ICP OES na přístroji Agilent 5100. Analýza proběhla v Geologickém ústavu AV ČR v.v.i. v Praze–Suchdol. Stanovení provedly Bc. Magdaléna Knappová a Mgr. Helena Kindlová. Pro zjištění chyby stanovení byla každá třetí extrakce provedena duplicitně. Kontrola kvality byla kontrolována vkládáním inertního standardu po 20 vzorcích.

6.3.3 Chemická analýza pórové vody

Redoxní potenciál roztoků byl měřen pomocí multimetru značky Schott elektrodou Blue Line 31 RX. Kvalita elektrody byla prověřena pomocí Zobbelova činidla před i po sérii vzorků podle metodiky Nordstrom a Wilde (2005). Ke stanovení pH bylo využito multimetru pH 3310 (WTW, Německo) a kombinované elektrody SenTix 41. Pro kalibraci přístroje pro měření pórové vody odebrané u Dlouhé Vsi byly použity kalibrační roztoky s pH 1,679± 0,02 a 4,006 ± 0,02 (25 °C, WTW). Přístroj na měření roztoků odebraných na Jedové jámě u Vejprt byl kalibrován pufrů o pH 4,006 ± 0,02 a 6,865 ± 0,02 (25 °C, WTW).

Odebraná pórová voda byla přefiltrována přes stříkačkový filtr s nylonovou membránou o velikosti pórů 0,2 μm značky ProFill a pro stanovení koncentrace kationtů byla okyselena 200 μl 1M HNO₃ (Suprapur). Koncentrace hlavních kationtů a stopových prvků v pórové vodě byla stanovena na kvadrupólovém ICP MS značky ThermoScientific XSeries II. Detekční limity odpovídají trojnásobku směrodatné odchylky 3x opakovaného měření. Měření proběhlo v Laboratoři plazmové spektrometrie v ÚGMNZ PřF UK Praha-Albertov (operátor: Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, Csc.). Anionty v pórové vodě byly stanoveny pomocí kapalinové chromatografie (HPLC) s kolonou Dionex ICS-2000. Stanovení bylo provedeno v Centrálních laboratořích ÚGMNZ PřF UK Praha-Albertov (operátor: Lenka Jílková). Pro stanovení speciace železa Fe²⁺/Fe³⁺ bylo použito kyvetového testu 1,10-fenantrolin (HachLange) a přenosného UV–VIS spektrofotometru DR 3900 zn. HachLange (Německo).

Nakonec byly v pórových vodách pomocí PHREEQC-2 (verze 2.13.2 pro Windows) modelovány saturační indexy vybraných minerálních fází. K výpočtu byla využita databáze termodynamická databáze Wateq4f, která byla rozšířena o produkty rozpustnosti HFA, kaňkitu a skoroditu (Langmuir a kol. 2006; Majzlan a kol. 2012a).

7. VÝSLEDKY

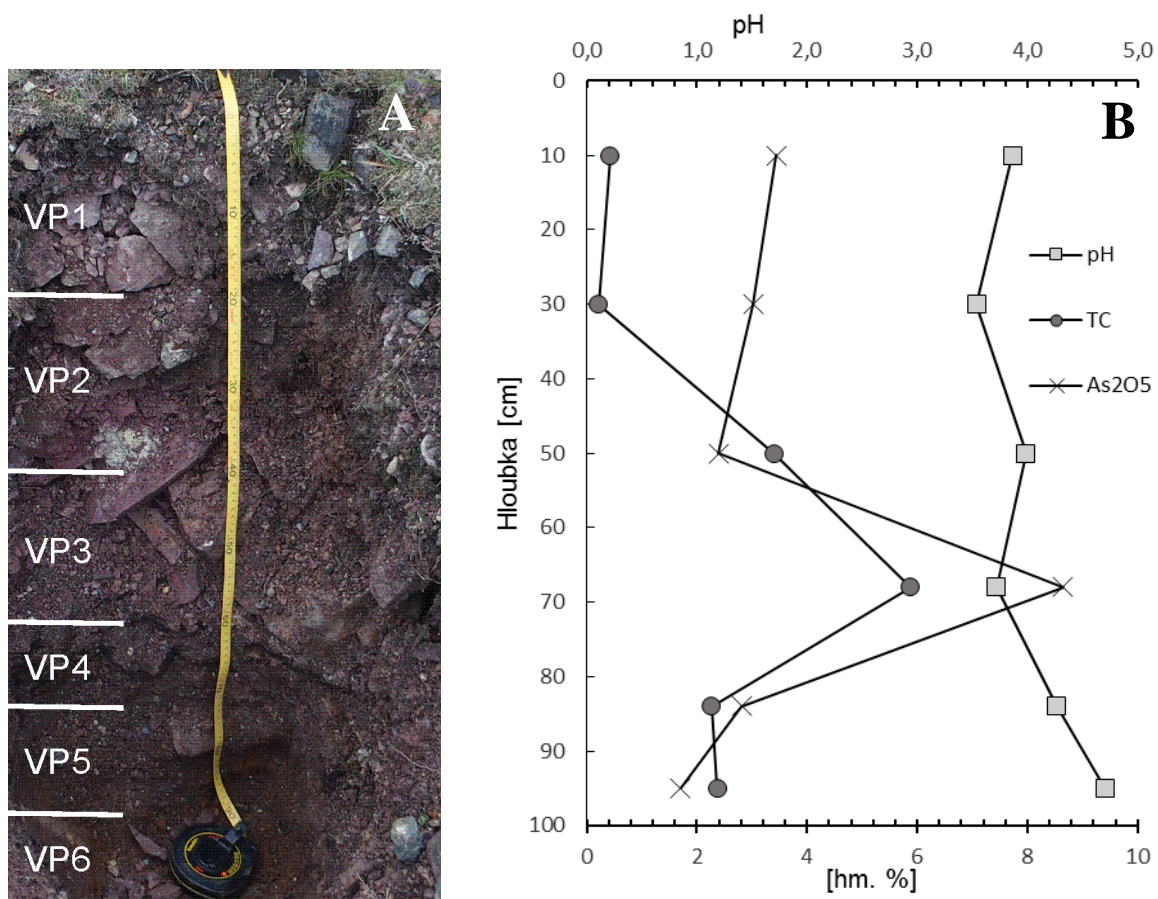
7.1 Charakteristika haldového materiálu

7.1.1 Jedová jáma u Vejprt

Studovaná halda ložiska Jedová jáma je poměrně málo rozlehlá, cca 900 m². Materiál haldy je rozvláčený a zřejmě představuje materiál vytěžený z ložiska Jedová jáma při prospekci na fluorit v 60. letech 20. století. Vykopaný haldový profil byl metr hluboký, ve svrchní polovině velmi hrubozrnný (více než 86 % materiálu tvořila frakce > 2 mm) a spojený ztvrdlou krustou. Některé klasty dosahovaly více než 30 cm (Obr. 6A).

Matrix, která tmelila tento materiál, měla podle Munsellových tabulek charakteristickou červeno hnědou barvu. Zvýšené množství jemnozrnné frakce bylo patrné přibližně od > 60 cm pod povrchem (více než 54 % tvořila frakce < 2 mm). Barva tohoto materiálu byla hnědá a vzhledem ke zvýšeným koncentracím organického uhlíku (až 5,9 %) v intervalu 63–73 cm předpokládám, že reprezentuje půdní profil pod haldovým materiálem. Mocnost samotné haldy je tedy velmi malá.

Celý profil je charakterizován kyselým pH, které dosahovalo hodnot v rozmezí 3,5–4,7 (Obr. 6B). Nejnížší hodnota pH byla naměřena ve vrchní polovině haldy (30 cm pod povrchem). Studované vzorky vykazují rozdílné obsahy Fe, S a As. Množství As₂O₅ bylo velmi vysoké, 1,7–8,7 hm. %. Nejvyšší koncentrace arzenu byly nalezeny na rozhraní haldového materiálu a půdy v jejím podloží 63–73 cm pod povrchem (Obr. 6B). Oproti tomu se na lokalitě objevují poměrně nízké koncentrace SO₃, které dosahují maximálně 0,4 hm. %. Množství Fe₂O₃ se pohybovalo od 5,5 do 9,5 hm. %. Ačkoliv je na této lokalitě popsán výskyt rudních minerálů obsahující Pb, Zn, Cu, Ag (Velebil a Přibil 2012), ve studovaných vzorcích byly obsahy těchto prvků velmi nízké (max. 0,1%). Obsahy všech analyzovaných prvků jsou uvedeny v příloze I.



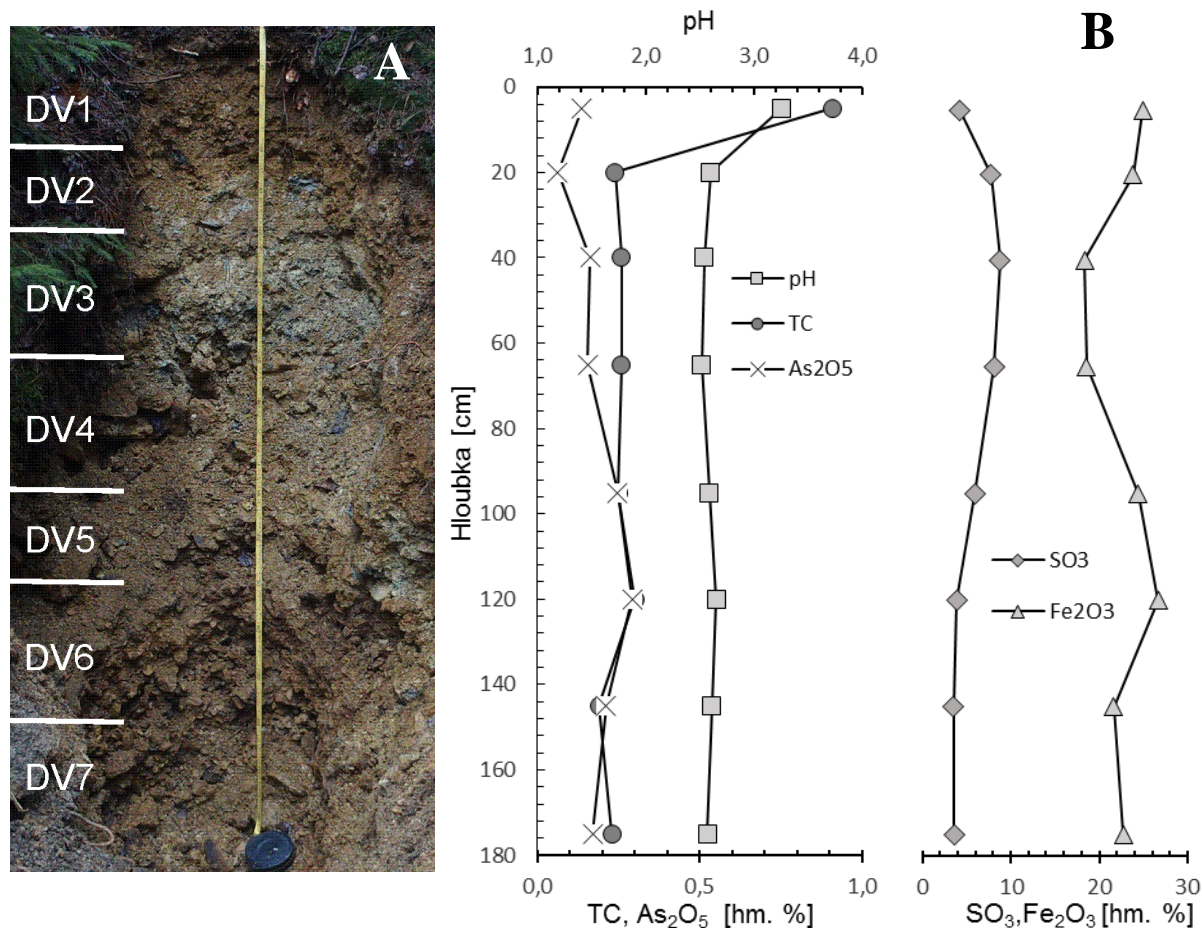
Obr. 6: A: Profil haldovým materiálem s označením odebraných vzorků – Jedová jáma, Vejprty. B: Hodnoty pH a vybraných parametrů (TC a As₂O₅) v haldovém profilu Jedové jámy – Jedová jáma.

7.1.2 Dlouhá Ves

V okolí obce Dlouhá Ves se nachází několik drobných těles důlních hald, které vznikly po těžbě polymetalických rud v letech 1964–1966. Cílem mého studia byla důlní halda v lese (Obr. 4), ve které byl v minulosti prokázán vysoký obsah arzenu (Kocourková a kol. 2011). Mnou studovaný haldový profil byl 180 cm hluboký. Oproti Jedové jámě zde byl na první pohled patrný vyšší obsah jemnozrnné (zřejmě jílovité) frakce. Vrchní část profilu měla žlutou barvu a vykazovala hrubozrnný charakter, stmelený mazlavou okrovou matrix (kolem 70 % materiálu tvořila frakce > 2 mm), ve spodních částech profilu byl zřejmý nárůst hrubozrnné frakce (přes 90 % materiálu tvořila frakce > 2 mm) a barva dosahovala žluto hnědých odstínů (Obr. 7A).

Halda je poměrně mocná, protože ani po vykopání necelých dvou metrů jsme nepozorovali žádné indicie pro půdní materiál. Obsah organického uhlíku byl poměrně nízký, nejvyšších hodnot (0,9 hm. %) dosahoval v prvním intervalu DV1 profilu (0–20 cm pod povrchem). Studovaná halda je velmi kyselá, hodnoty pH klesají od 3,3 do 2,5 (Obr. 7B). Až na počáteční zvýšení (3,3) jsou hodnoty pH téměř konstantní v celém profilu. Obsahy As₂O₅ byly relativně nízké, dosahovaly hodnot od 0,06 do 0,29 hm. %. Koncentrace arzenu v haldě roste od vzorku DV2 (cca 20 cm pod povrchem) až do vzorku DV6 (cca 120 cm pod povrchem).

Na rozdíl od Jedové jámy jsou koncentrace S a Fe nalezené ve vzorcích z Dlouhé Vsi poměrně vysoké. Množství Fe_2O_3 se pohybovalo mezi 18,3–26,7 hm. % a koncentrace SO_3 dosahovala až 8,8 hm. %. Vzhledem k těžbě polymetalické rudy jsme čekali vyšší koncentrace prvků Cu, Bi, Sn, Zn, avšak obsahy těchto prvků nepřesahovaly 0,15 hm. %. Pouze množství PbO ve vzorcích bylo poměrně vysoké: 0,5–2,0 hm. %. Vyšší koncentrace olova kladně korelují ($R^2 = 0,86$) se sírou a byly nalezeny v horní části profilu DV3 (40 cm pod povrchem) (viz příloha I).



Obr. 7: A: Haldový materiál s vyznačenými vzorky – Dlouhá Ves. B: Hodnoty pH a dalších vybraných komponent (TC, As_2O_5 , SO_3 a Fe_2O_3) v profilu důlní haldy – Dlouhá Ves.

7.2. Mineralogická charakteristika

7.2.1 Jedová jáma – RTG difrakce

Prášková difrakční analýza celkových směsných vzorků ukázala, že hlavní komponenty studovaného materiálu jsou křemen, plagioklas, muskovit/illit a jílové minerály (illit, chlorit, illit/smektit). Mezi méně časté fáze nalezené pomocí RTG v celkových vzorcích patří skorodit, který se vyskytoval pouze ve vrchní části profilu odpovídající haldovému materiálu (0–60 cm pod povrchem). Minoritní hematit (Fe_2O_3) a fluorit byly analyzovány jen ve vzorcích půdy pod haldou (VP4–VP6). Téměř při všech měřeních se ve výsledných grafech objevovaly charakteristické rozšířené píky, které jsou zřejmě

indikátorem výskytu HFA, protože jejich středy odpovídají mezivířinné vzdálenosti 3,02 a 1,64 Å typické pro tento mineraloid (Krause a Ettel 1988).

Ve vzorcích vybraných binokulárním mikroskopem byly nalezeny akcesorické minerály: arzenopyrit, dickit ($\text{Al}_4((\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10})$), goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), pyrit, rutil, ryzí síra a topas $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$. Vzorky získané separací v těžkých kapalinách obsahovaly hematit, kaolinit, křemen a skorodit.

7.2.2 Jedová jáma – chemické složení a Ramanova mikrospektroskopie

Pomocí EDS-WDS byly analyzovány 4 leštěné nábrusy (vzorky VP3 a VP6 a těžká frakce vyseparovaná z těchto vzorků VP3T a VP6T). Dohromady bylo provedeno 94 analýz chemického složení vybraných zrn v těchto 4 leštěných nábrusech (Obr. 8).

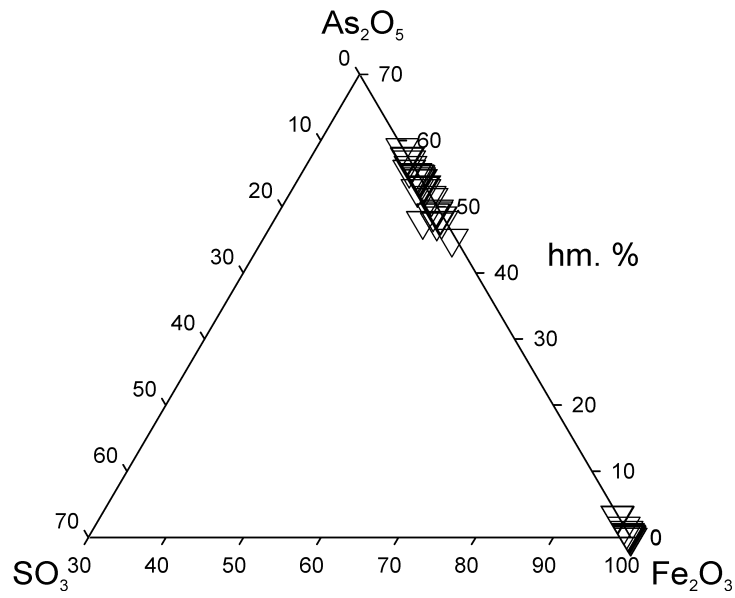
Sekundární As minerály byly nalézány ve vzorcích nejčastěji jako samotná zrna bez přítomnosti pozůstatku primárních sulfidických rud, které se ve studovaných vzorcích vyskytovaly jen velmi vzácně. Vznik takovýchto forem sekundárních As fází je složitým geochemickým procesem, při kterém nejspíše došlo k úplnému nahrazení/zatlačení primárních sulfidů nebo vysrážení sekundárních As minerálů z roztoků, které cirkulují haldovým materiálem. Až 3,2 hm. % As_2O_5 se vyskytovalo v oxidech železa ($n = 19$) a až hm. 14,7 hm. % As_2O_5 bylo nalezeno v draselných alumosilikátech ($n = 16$). Někteří zrna z leštěných nábrusů byla vyfotografována pomocí SEM (Obr. 9).

Analýzy vzorků na elektronovém mikroskopu s WDS nepochybně ukazují, že hlavními nositeli arzenu v haldovém materiálu z Jedové jámy jsou Fe arzeničnany. Protože nelze z chemického složení určit o které As fáze jde, použili jsme pro identifikaci těchto minerálních fází Ramanovu mikrospektroskopii. Pomocí Ramanova mikrospektroskopu byly ve vzorcích identifikovány sekundární arzeničnany trojmocného železa: skorodit a HFA (Obr. 9). Získaná spektra těchto arzeničnanů jsou znázorněna na Obr. 10 a 11.

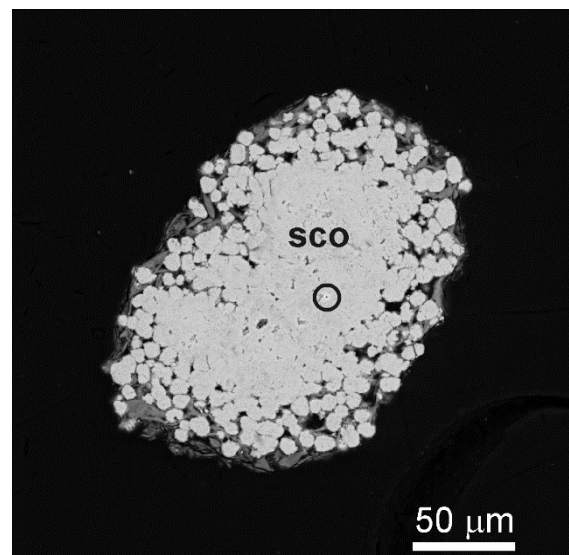
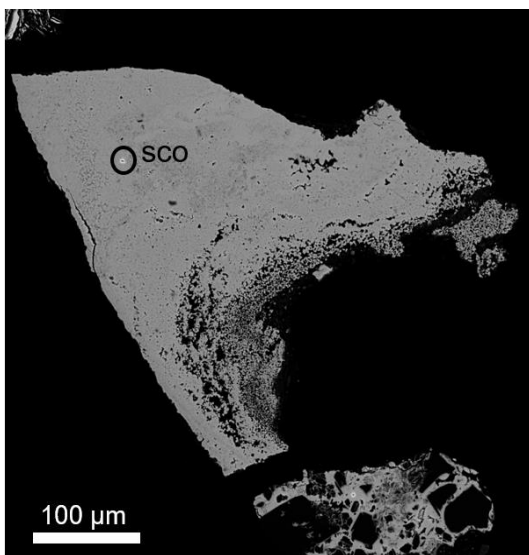
Ramanovská spektra skoroditu byla charakteristická ostrými pásy na pozicích 181, 294, 339, 382, 423, 452, 485, 801, 809, 831, 892 cm^{-1} , které byly shodné s již publikovanými pásy pro tuto minerální fázi (Filippi a kol. 2009; Culka a kol. 2016). Oproti tomu pro špatně krystalické HFA jsou typické široké pásy v pozicích 475, 820, 884 cm^{-1} (Filippi a kol. 2009; Courtin-Nomade a kol. 2010). Nalezené HFA ve vzorcích vykazovaly vyšší molární poměry Fe/As než skorodity, což může být na této lokalitě způsobeno nahrazením As v krystalové mřížce sírou a fosforem. Na tuto hypotézu ukazuje zvýšené množství S a P (cca 1 hm. % SO_3 a 1,5 hm. % P_2O_4) v HFA než ve skoroditu (max. 0,2 % hm. % SO_3 a P_2O_4).

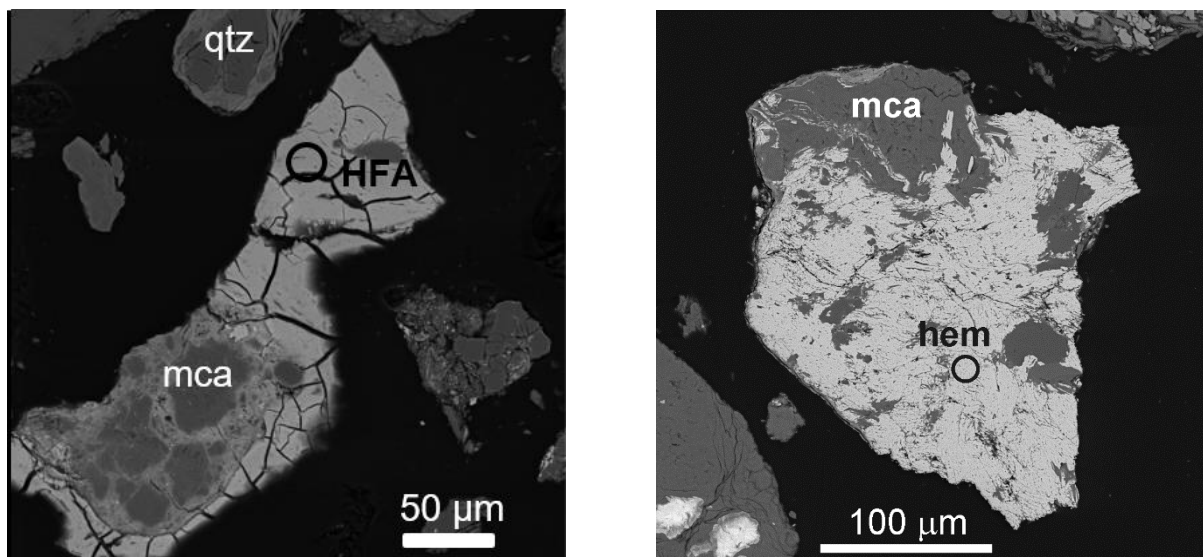
Oxidy a hydroxidy železa se ve vzorcích vyskytovaly méně často než arzeničnany a opakovaně byly uzavřeny v aluminosilikátech. Množství As v těchto fázích bylo poměrně nízké s průměrnou koncentrací kolem 0,9 hm. % As_2O_5 . Pro identifikaci těchto minerálních fází pomocí Ramanovské mikrospektroskopie byla vybrána zrna s nejvyšším obsahem As (max. 3,2 hm. %). Výsledky těchto analýz odhalily pouze hematit, který má pásy v pozicích 226, 246, 293, 299, 412, 497 a 612 cm^{-1} (Obr. 11). Nalezené pozice se shodují se spektry publikovanými (Parviainen a kol. 2015).

Téměř čtvrtina všech analýz odpovídala chemickému složení draselných aluminosilikátů. Ty měly velmi proměnlivou koncentraci As a Fe (0,5 – 14 hm. % As_2O_5 a 0,4 – 17,2 hm. % Fe_2O_3). Podle chemického složení jde nejspíše o muskovit/illit, chlorit a smektit, což koresponduje s výsledky mineralogického studia pomocí RTG. Obsah As v aluminosilikátech pozitivně koreluje s množstvím Fe ($R^2=0,97$; $n = 17$). Molární poměr Fe/As je téměř identický s poměrem v HFA (1,5), a proto se lze domnívat, že tyto aluminosilikáty se zvýšeným obsahem arzenu představují jílové minerály koprecipitované s HFA.

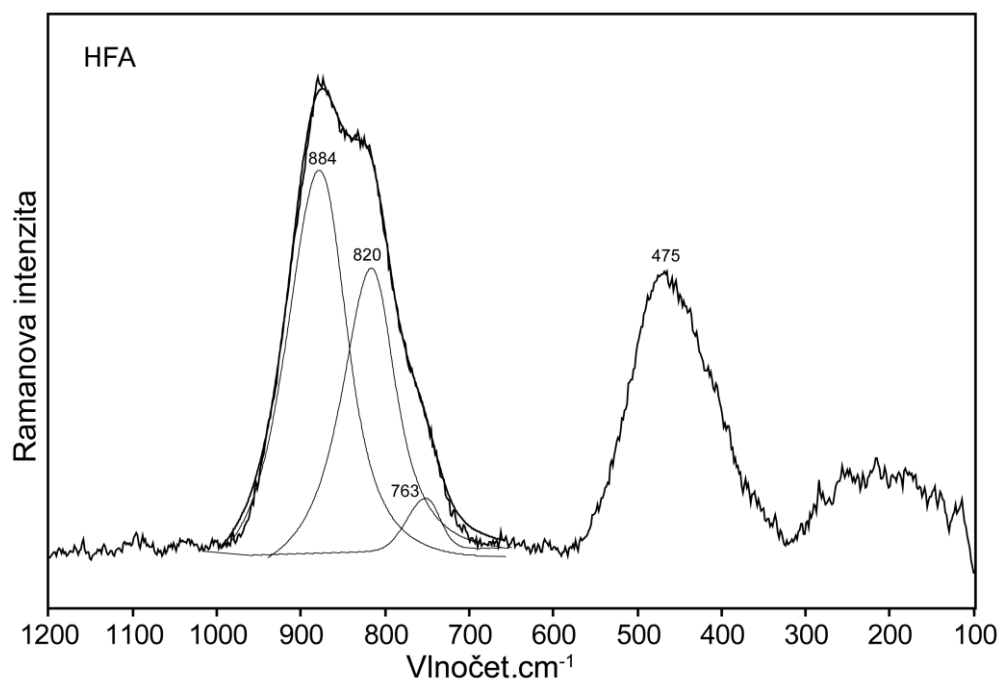


Obr. 8: Graf chemického složení sekundárních minerálních fází obsahující arzen získaných elektronovou mikrosondou ($n = 94$) z lokality Jedová jáma.

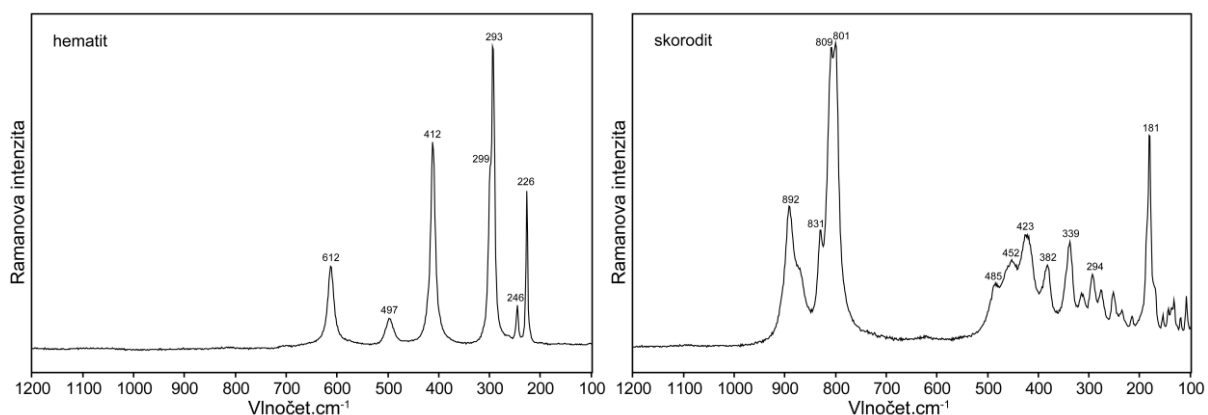




Obr. 9: BSE fotografie zrn vzorků VP3 a VP5 z Jedové jámy u Vejprt, kruhy označující místa bodových chemických analýz, která jsou totožná s místy analyzovanými Ramanovou mikrospektroskopií. Zkratky minerálů: HFA (amorfni Fe arzeničan), sco (skorodit), hem (hematit), mca (muskovit), qtz (křemen).



Obr. 10: Ramanovo spektrum HFA z lokality Jedová jáma u Vejprt.



Obr. 11: Ramanova spektra skoroditu a hematitu z lokality Jedová jáma u Vejprt.

7.2.3 Dlouhá Ves – RTG difrakce

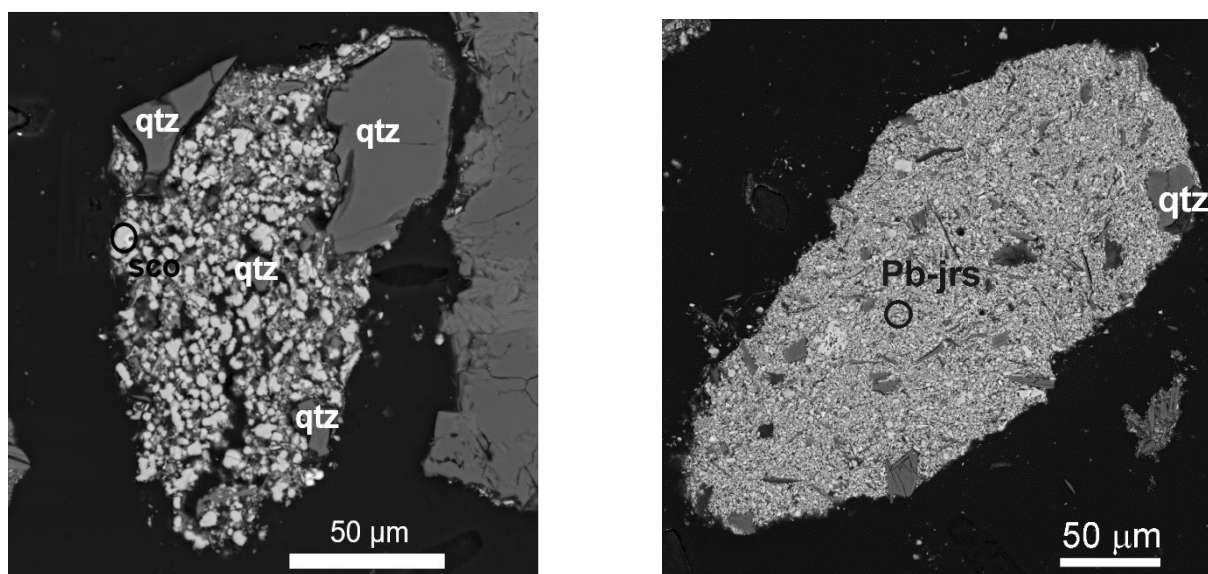
Haldový materiál ložiska u Dlouhé Vsi je tvořen zejména křemenem, muskovitem/illitem, jarositem ($(K,Na,H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), plagioklasem, goethitem a jílovými minerály (illit, chlorit, illit/smektit). Akcesorické minerály, které byly identifikovány ze zrn vybraných binokulárním mikroskopem a zrn získaných separací v těžkých kapalinách, zahrnují: arzenopyrit, pyrit, galenit (PbS), anglesit ($PbSO_4$) a schwertmannit ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$).

6.2.4 Dlouhá Ves – chemické složení a Ramanova mikrospektroskopie

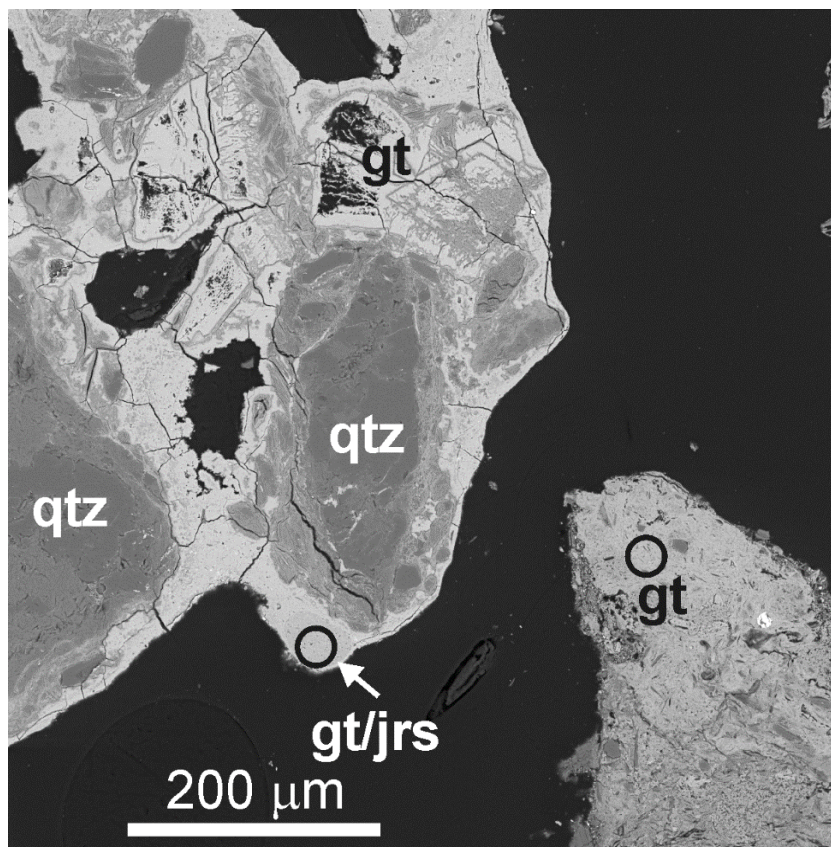
Pro analýzu elektronovou mikrosondou byly zhotoveny čtyři leštěné nábrusy (DV3 a DV6 a těžká frakce z těchto dvou vzorků, DV3T a DV6T). Výsledky všech analýz ($n = 93$) jsou zobrazeny v grafu na obrázku 14. Na začátku je třeba zmínit, že na lokalitě Dlouhá Ves již byly popsány běžně se vyskytující sekundární As fáze: HFA, skorodit a kaňkit (Kocourková a kol. 2011). V našich analyzovaných vzorcích se však Fe arzeničnany objevovaly jen velmi vzácně a pouze jedno zrno bylo identifikováno pomocí Ramanovi mikrospektroskopie jako skorodit (Obr. 12). Je proto zřejmé, že hlavními nositeli As v tomto haldovém materiálu budou jiné sekundární As fáze. Až 1,6 hm. % As_2O_5 se vyskytovalo v Fe hydroxosíranech, které byly ve studovaném haldovém materiálu velmi časté ($n = 34$). Tyto minerální As fáze často obsahovaly poměrně vysoké množství Pb (0,1 – 15,7 hm. % PbO, průměrně 11,0 hm. % PbO), méně K (max. 0,9 hm. % K_2O), stopové množství Cu (max. 0,4 hm. % CuO) a Zn (max. 0,3 hm. % ZnO). Pomocí Ramanova mikrospektroskopu byly Fe hydroxosírany vždy identifikovány jako jarosity. Nalezené jarosity resp. plumbojarosity měly ostré, intenzivní pásy v polohách 137, 221, 344, 433, 455, 570, 621, 850, 1003, 1010, 1102, 1163 cm^{-1} (Parviainen a kol. 2015). Pásy v polohách 1003 (1002) a 1102 (1108) cm^{-1} jsou typické pro plumbojarosit (Sasaki a kol. 1998). Široký málo intenzivní pás na pozici 850 cm^{-1} je pravděpodobně indikátorem výskytu $(AsO_4)^{3-}$ ve vzorcích (Savage a kol. 2005).

Oxidy a hydroxidy železa se ve studovaném materiálu vyskytovaly také velmi často ($n = 32$). Množství As v těchto fázích bylo poměrně nízké s průměrnou koncentrací kolem 0,7 hm. % As_2O_5 a nejvyšší koncentrací 1,8 hm. %. Obsahy ostatních prvků korespondují s Fe hydroxosírany (max. 0,1 hm. % CuO a 0,3 hm. % ZnO). V Fe (hydr)oxidech byl zjištěn i velmi vysoký obsah síry (až 15,9 hm.

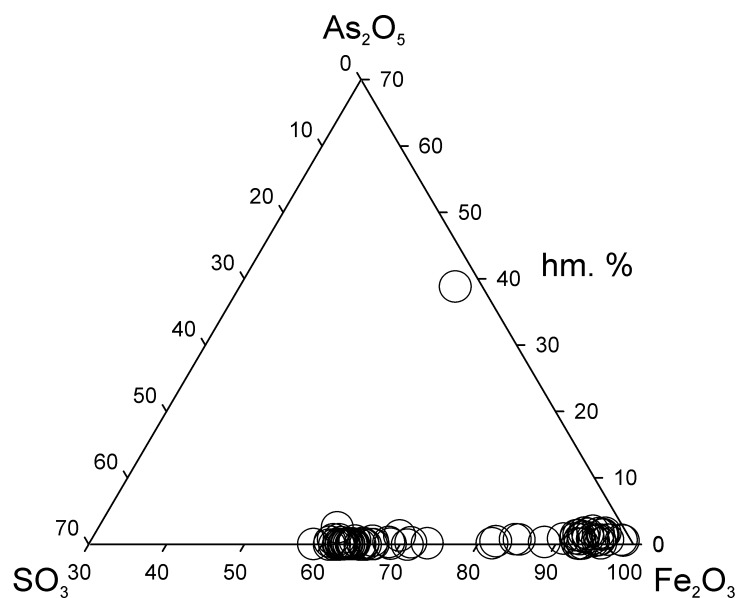
% SO_3 , průměrně 7 hm. %). Koncentrace síry v několika vzorcích překračovala dokonce i stechiometrické množství síry ve schwertmannitu (10 hm. % SO_3). Ramanova mikrospektroskopie však ukázala ve vzorcích pouze spektra odpovídající goethitu (Obr. 13, 15), ačkoliv v několika případech byla získána smíšená spektra goethitu/jarositu (Obr. 16). Spektra goethitu určují ostré intenzivní pásy v pozicích 248, 300, 389, 476, 554 cm^{-1} , což odpovídá spektru čistého goethitu v literatuře (Hanesch 2009; Das a Hendry 2011; Parviainen a kol. 2015). Širší a méně intenzivní pásy ve vzorcích s vysokou koncentrací síry na pozicích 983 a 1000 cm^{-1} odpovídají vibračním frekvencím SO_4 . Tento rozdvojený pás určuje, zda se síran adsorbovaný v goethitu váže pomocí fyzikálních či chemických vazeb na vnější respektive vnitřní sféru (Rudolph a kol. 1997).



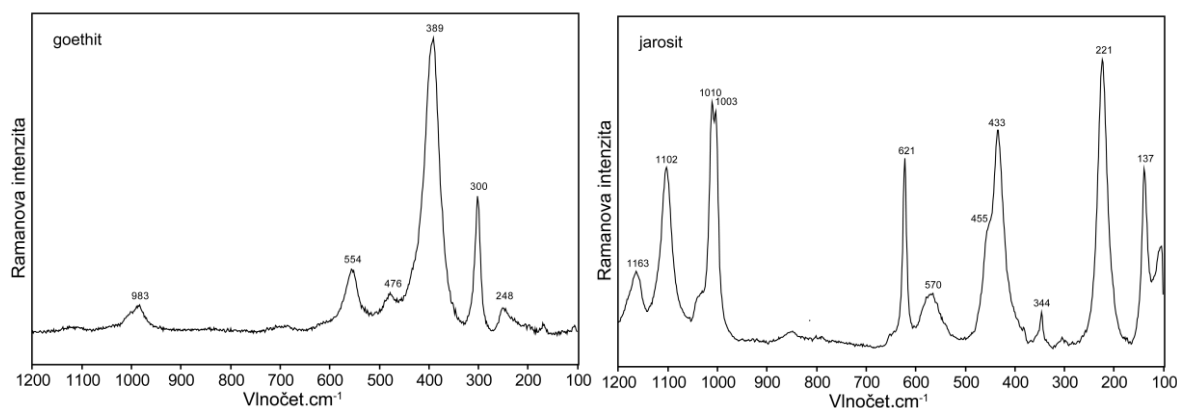
Obr. 12: BSE fotografie zrn ze vzorků DV3 a DV6 z Dlouhé Vsi. Kruhy označují místa bodových chemických analýz, která jsou totožná s místy analyzovanými Ramanovou mikrospektroskopií. Zkratky minerálů: sco (skorodit), qtz (křemen), Pb-jrs (plumbojarosit).



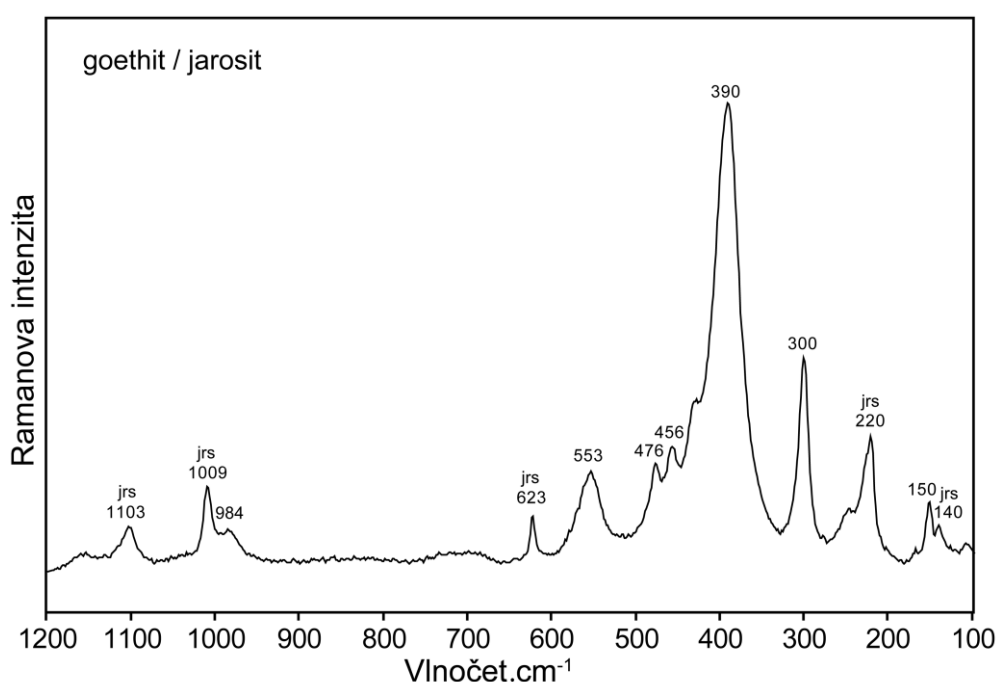
Obr. 13: BSE fotografie zrn ze vzorku DV6 z Dlouhé Vsi. Kruhy označují místa bodových chemických analýz. Zkratky minerálů: qtz (křemen), gt (goethit), jrs (jarosit).



Obr. 14: Graf chemického složení jednotlivých analýz z elektronové mikrosondy ($n = 94$) z lokality Dlouhá Ves.



Obr. 15: Ramanova spektra goethitu a jarositu z lokality Dlouhá Ves.



Obr. 16: Ramanovo spektrum smíšené struktury goethitu a jarositu z lokality Dlouhá Ves.

7.3 Sekvenční extrakce

7.3.1 Jedová jáma u Vejprt

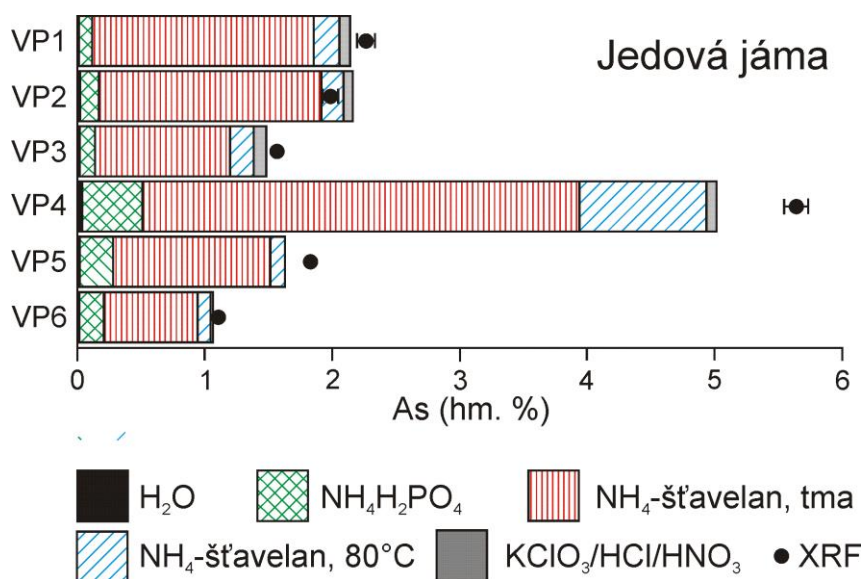
Výsledky ze sekvenční extrakce pomáhají pochopit vazbu a mobilitu As v haldovém materiálu. V prvním kroku (deionizovaná voda) se uvolnilo 0,7–3,2 % z celkově rozpuštěného As v roztocích (suma uvolněného As z pěti kroků SSE). Při druhém kroku (extrakci v dihydrogenfosforečnanu amonném) bylo rozpuštěno ze vzorků 4,6–36,9 % z celkového As. Po extrakci ve šťavelanu amonném za tmy (třetí krok) bylo uvolněno 36,8–81 % As.

Je zřejmé, že arzen v haldovém materiálu z Jedové jámy je velmi mobilní, protože 77–93 % As z celkového As bylo uvolněno po těchto třech krocích (Obr. 17). To nám ukazuje zcela převažující vazbu arzenu do amorfních Fe (hydr)oxidů a HFA, které jsou dle literatury (Cornell a Swertmann 1996;

Drahota a kol. 2014) rozpustné právě ve šřavelanu amonném za tmy. Pro rozlišení vazby As v těchto fázích uvádím molární poměr rozpuštěného Fe/As ve třetím a čtvrtém kroku extrakce (Tab. 5). V Fe arzeničnanech je molární poměr Fe/As přibližně 1,5 a v (hydr)oxidech je poměr Fe/As > 40 (spočítáno z mikrosondových analýz). V roztocích kroku 3 sekvenční extrakce se poměr Fe/As pohyboval od 1,4–3,2 a je tedy zřejmé, že arzen ve studovaných vzorcích bude vázán spíše do sekundárních HFA než do Fe (hydr)oxidů (Drahota a kol. 2014; Filippi a kol. 2015).

Ve čtvrtém kroku (šřavelan amonný, světlo, 80 °C) bylo uvolněno 8,6–20 % z celkového As. Při tomto kroku dochází k rozpouštění zejména krystalických arzeničnanů (skorodit) a krystalických (hydr)oxidů (goethit, hematit). Vzhledem k poměrně nízkému poměru Fe/As (2–12,6) se domnívám, že jde převážně o As uvolněný ze skoroditu, nicméně v nejhlubších dvou půdních vzorcích VP5 a VP6 poměr dosahuje vyšších hodnot (9,7 a 12,6) a pravděpodobně tyto vzorky obsahovaly vyšší množství Fe (hydr)oxidů. V posledním kroku dochází k rozpuštění většiny sulfidů; množství uvolněného arzenu zde bylo poměrně malé a odpovídalo 0,4–6,5 % As z celkově uvolněného As.

Nerozpuštěné reziduum bylo na závěr analyzováno pomocí RTG a byla zde zaznamenána úplná ztráta skoroditu a fluoritu. Naopak hematit byl nalezen ve všech reziduiích sekvenční extrakce a lze tedy předpokládat, že došlo jen k minimálnímu rozpouštění této minerální fáze. Lze se tedy domnívat, že nižší sumy jednotlivých frakcí sekvenční extrakce v porovnání s celkovými koncentracemi zjištěnými pomocí XRF (Obr. 17) mohou být způsobeny tím, že nedošlo k uvolnění veškerého arzenu vázaného v hematitu. Celkové hodnoty byly navíc získány z namletého vzorku, zatímco sekvenční extrakce byla provedena v nenamleté frakci < 2 mm. Určité množství minerálních fází arzenu tedy mohla být uchráněna před rozpuštěním uvnitř větších zrn rezistentních minerálů. I přesto však množství rozpuštěného As koreluje s koncentracemi zjištěnými pomocí XRF ($R^2 = 0,99$).



Obr. 17: Výsledky sekvenční extrakce arzenu v haldovému materiálu z lokality Jedová jáma u Vejprt (VP1–VP6 jsou jednotlivé intervaly v haldovému profilu, které odpovídají jednotlivým vzorkům; černými body je v grafu vyznačeno celkové množství As zjištěné pomocí XRF).

Tab. 5: Molární poměr Fe/As, který odpovídá třetímu (šřavelan amonný, tma) a čtvrtému (šřavelan amonný, světlo, 80 °C) kroku sekvenční extrakce ve vzorcích z Jedové jámy.

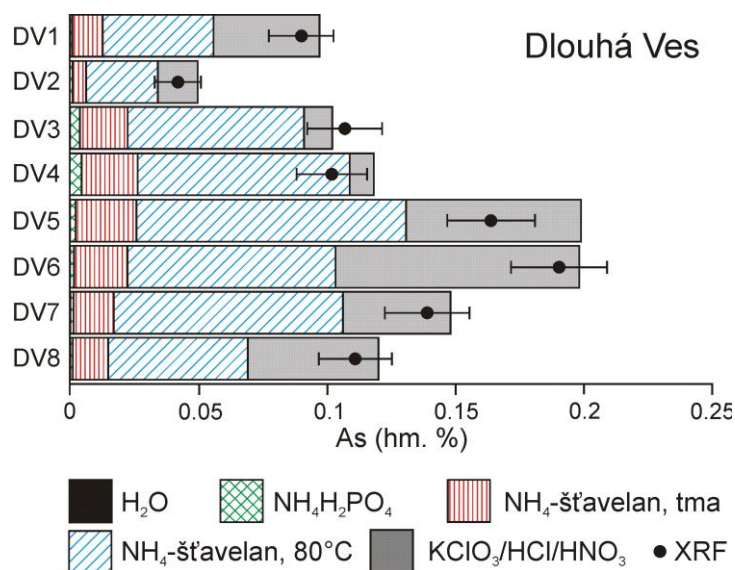
vzorek	šřavelan amonný, tma	šřavelan amonný, světlo, 80 °C
VP1	1,4	2
VP2	1,5	2,2
VP3	2,3	4,5
VP4	1,6	1,4
VP5	3,2	9,7
VP6	2,5	12,6

7.3.2 Dlouhá Ves

Výsledky ze sekvenční extrakce vzorků z lokality Dlouhá Ves jsou již na první pohled odlišné od těch, které jsou uvedeny v předchozí kapitole (Obr. 18). Nejvíce As bylo uvolněno v posledních dvou krocích sekvenční extrakce. V prvním kroku se rozpustilo pouze nepatrné množství As < 0,05 % z celkového množství. Při druhém kroku bylo rozpuštěno ze vzorků 0,8–3,9 % As. Po extrakci ve šřavelanu amonném za tmy (třetí krok) bylo uvolněno 10,4–19,2 % As.

Je zřejmé, že arzen v tomto haldovém materiálu je velmi málo mobilní (v prvních třech krocích došlo k rozpuštění méně než 24 % z celkového As). Naopak ve čtvrtém a pátém kroku bylo rozpuštěno poměrně vysoké množství As (77–88,3 %) z celkového As. Vysoké poměry Fe/As (Tab. 6) naznačují, že As bude spíše vázán do Fe (hydr)oxidů a hydroxosíranů než do sekundárních Fe arzeničnanů. To velmi dobře koresponduje s výsledky mineralogického studia.

Lze se tedy domnívat, že většina As v tomto haldovém materiálu je vázána v jarositech, goethitech a případně sulfidech. Nerozpuštěné reziduum bylo analyzováno pomocí RTG. Výsledky z této analýzy ukazují částečnou ztrátu chloritu a úplnou ztrátu goethitu a jarositu. Výsledky sekvenční extrakce na obrázku 20 ukazují, že jejich sumy jsou srovnatelné s celkovými koncentracemi arzenu zjištěných pomocí XRF ($R^2 = 0,97$).



Obr. 18: Výsledky sekvenční extrakce As z lokality Dlouhá Ves (DV1–DV8 jsou jednotlivé intervaly v haldovém profilu, ze kterých byly odebrány vzorky; černě je v grafu vyznačeno celkové množství As zjištěné pomocí XRF).

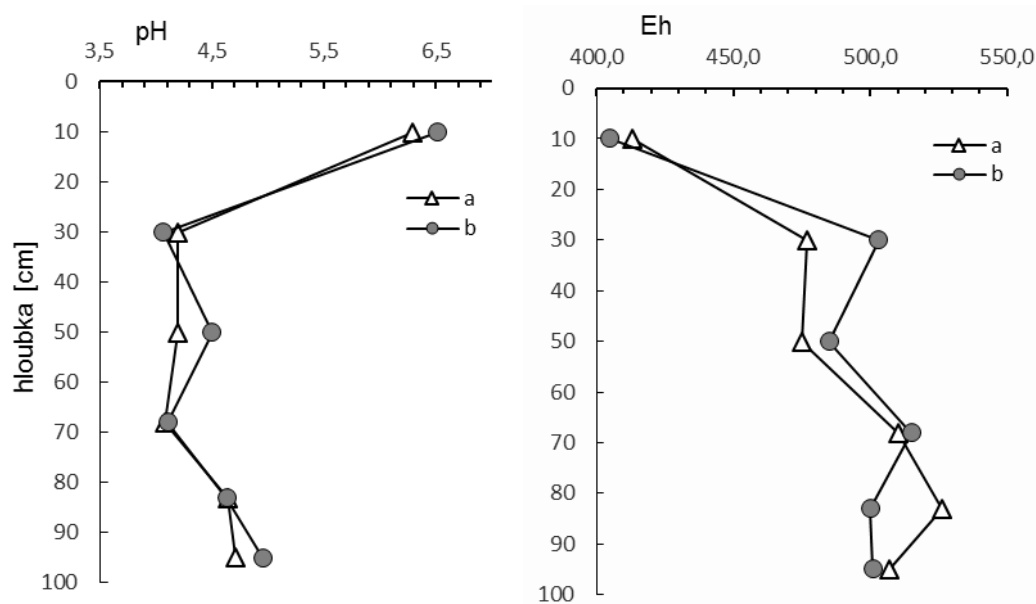
Tab. 6: Molární poměr Fe/As, který odpovídá třetímu (šřavelan amonný, tma) a čtvrtému (šřavelan amonný, světlo, 80 °C) kroku sekvenční extrakce ve vzorcích z Dlouhé Vsi.

vzorek	šřavelan amonný, tma	šřavelan amonný, světlo, 80 °C
DV1	167	308
DV2	292	520
DV3	35	203
DV4	46	67
DV5	106	153
DV6	149	177
DV7	200	37
DV8	219	177

7.4 Chemismus pórových vod

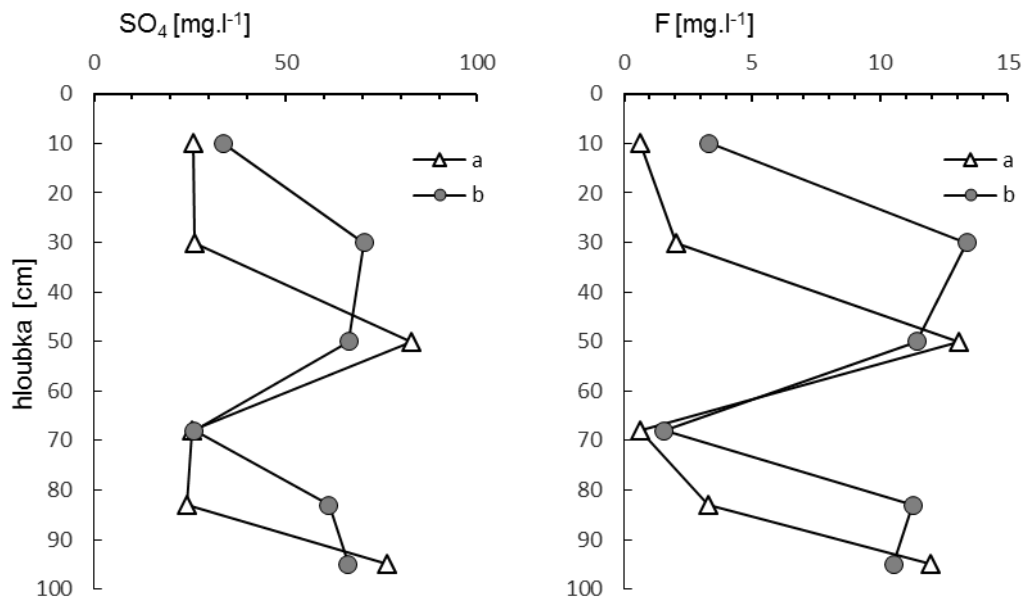
7.4.1. Jedová jáma u Vejprt

Vzorky byly odebrány z nesaturované zóny a byla u nich hned po odběru měřena teplota, Eh a pH. Oba odběry vykazovaly podobné hodnoty těchto parametrů (Obr. 19). Nejvyšší pH (6,4) bylo naměřeno ve svrchní části profilu. V ostatních částech profilu bylo pH mírně kyselé (4,1–5). Redoxní potenciál s hodnotami od 400 do 520 ukazuje na oxické podmínky v haldě a podložní půdě.

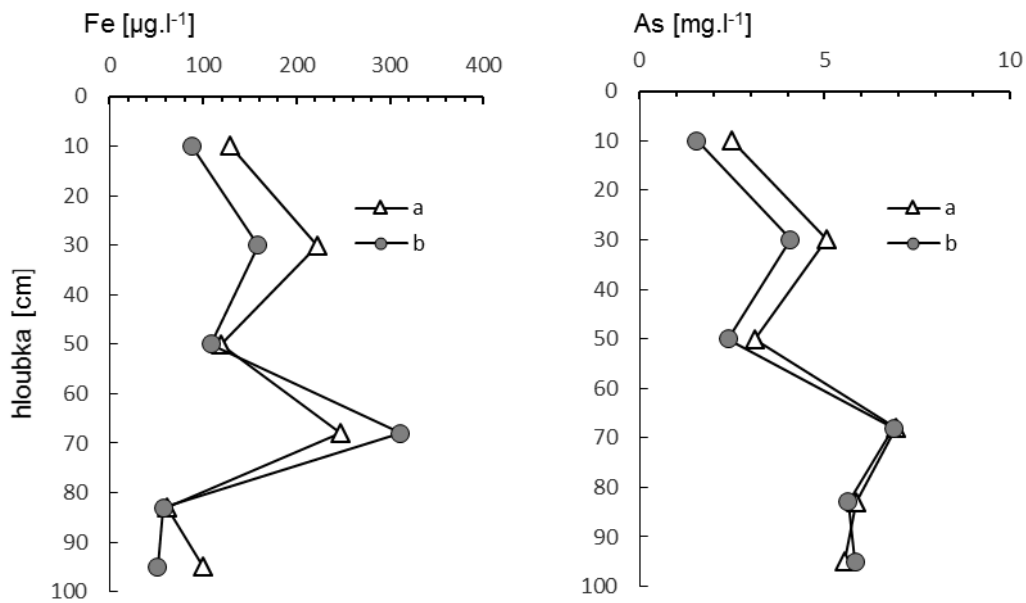


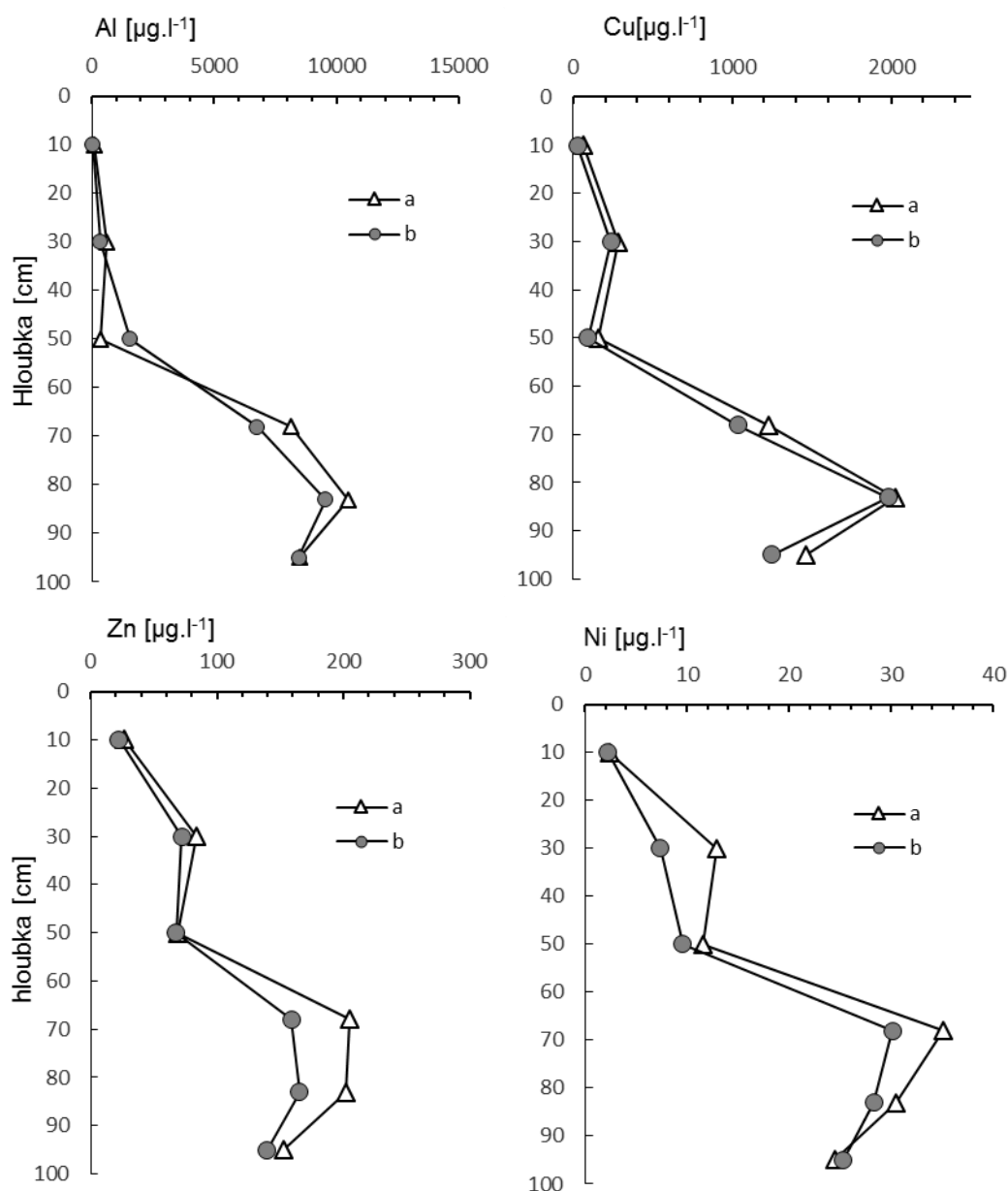
Obr. 19: Fyzikálně chemické parametry (pH, Eh) pórových roztoků v profilu haldového materiálu lokality Jedová jáma u Vejprt. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.

V půdních roztocích byly změřeny koncentrace fluoridů (F^-), chloridů (Cl^-), síranů (SO_4^{2-}) a dusičnanů (NO_3^-). Vývoj koncentrací některých aniontů v profilu je uveden na obrázku 20. Množství fluoridů v roztoku se v profilu měnilo od 0,5–13 $mg.l^{-1}$. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny v polovině profilu. Množství chloridů a dusičnanů v roztoku nepřesahovala 12 $mg.l^{-1}$. Dále byly v půdních roztocích změřeny koncentrace dalších prvků (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb, U). Vývoje koncentrací vybraných prvků v profilu jsou uvedeny na obrázku 21. Klíčovým prvkem této práce je arsen. Jeho koncentrace byly v roztocích odebraných na lokalitě Jedová jáma velmi vysoké. Ve spodních částech profilu množství arzenu v roztoku dosahovalo až 8 $mg.l^{-1}$. Koncentrace všech aniontů, kationtů, stopových prvků a specíe železa jsou uvedeny v příloze II. Výsledky modelování saturačních indexů (SI) ve PHREEQC podporují vznik krystalických sekundárních As fází - skorodit ($-0,1 < SI < 1,7$), goethite ($SI > 2,4$), hematit ($SI > 6,7$) - a také naznačují, že pouze HFA ($SI < -1,1$) se během infiltrace naředěných srážkových vod v haldovém materiálu rozpouští. Jednotlivé výsledky z modelování ve PHREEQC jsou uvedeny v příloze III.



Obr. 20: Koncentrace vybraných aniontů (siranů, fluoridů) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Jedová jáma u Vejprt. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.

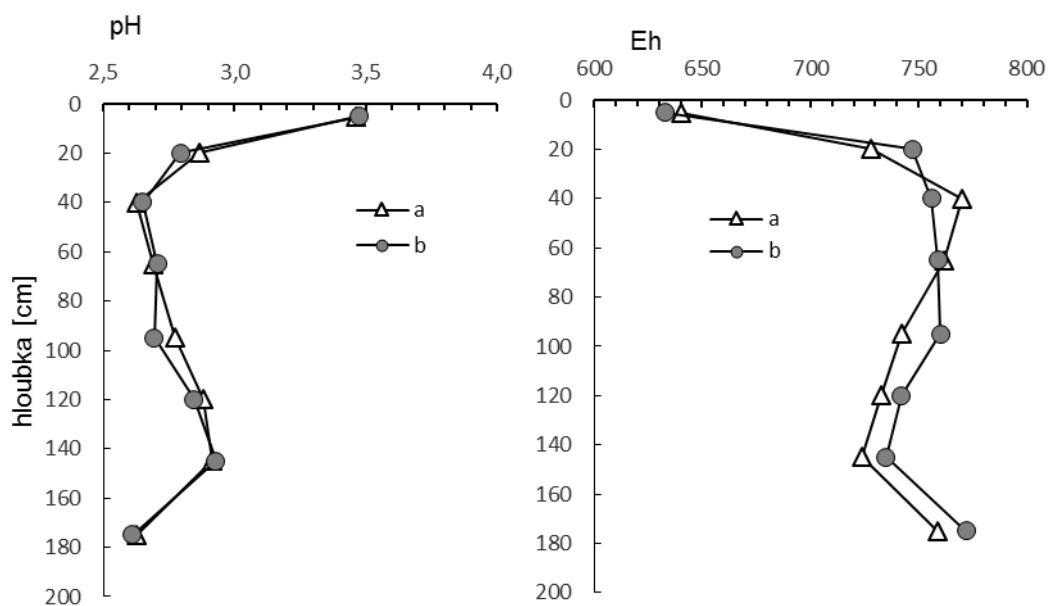




Obr. 21: Koncentrace vybraných prvků (Fe, As, Al, Cu, Zn, Ni) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Jedová jáma u Vejprt. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015

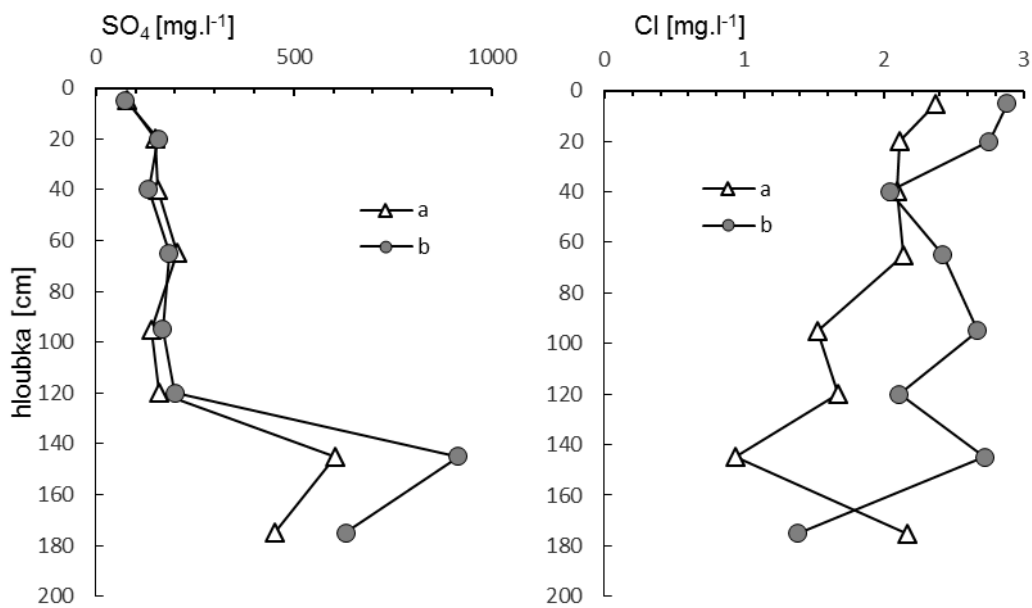
7.4.2 Dlouhá Ves

Vzorky byly odebrány 1. a 2. 4. 2015 a ihned převezeny do laboratoře, kde byly změřeny fyzikálně chemické parametry (pH, Eh). Oba parametry dosahovaly podobných hodnot během obou odběrů (Obr. 22). Odebrané vzorky byly velmi kyselé (pH 2,61–3,48) a silně oxidované (Eh > 630 mV). Nejvyšší pH (3,5) bylo naměřeno ve svrchní části profilu.

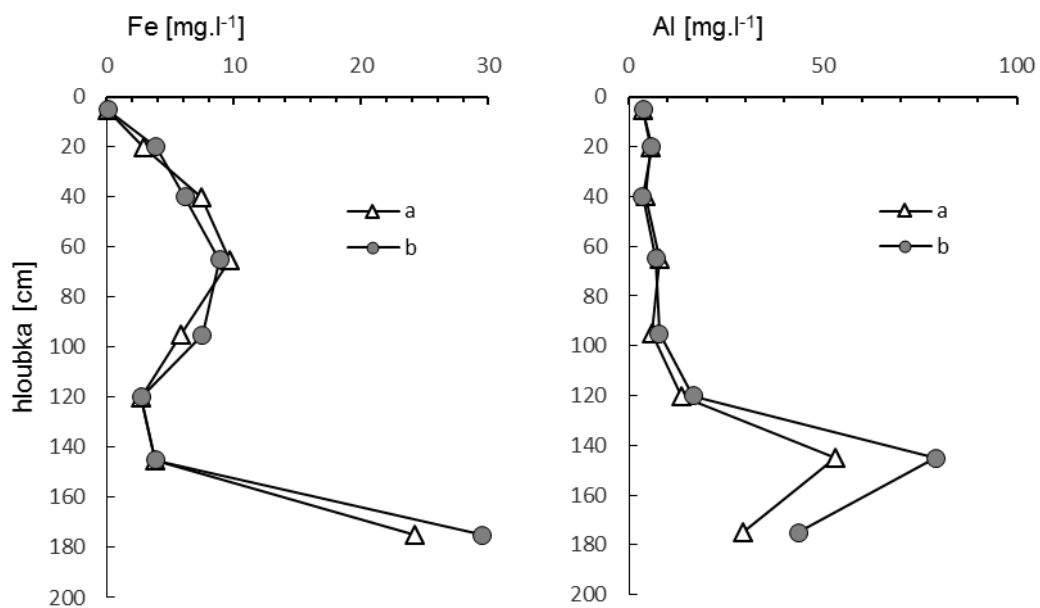


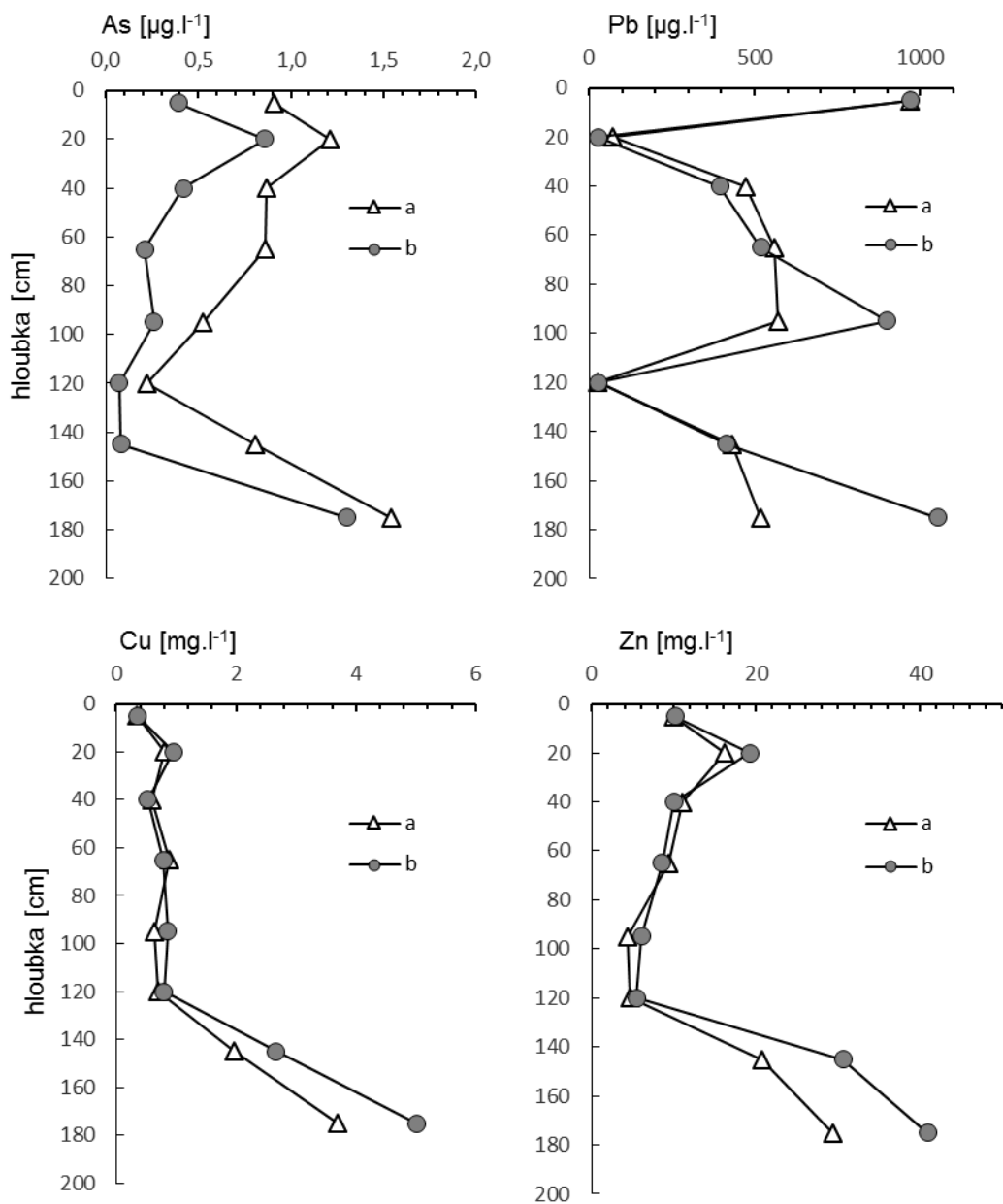
Obr. 22: Fyzikálně chemické parametry (pH, Eh) pórových roztoků v profilu haldového materiálu lokality Dlouhá Ves. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 1. 4. 2015, hodnoty (b) odběru dne 2. 4. 2015.

V půdních roztocích byly změřeny koncentrace fluoridů (F^-), chloridů (Cl^-), síranů (SO_4^{2-}) a dusičnanů (NO_3^-) a dalších prvků (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb, U). Vývoj koncentrací některých hlavních aniontů v profilu je uveden na obrázku 23. Vývoje koncentrací vybraných prvků v profilu jsou uvedeny na Obrázku 24. Množství prvků Fe, Al, Ca, Mg, Zn a SO_4 v pórové vodě byly v porovnání s lokalitou Jedová jáma velmi vysoké. Koncentrace Al, Ca SO_4 a Mg byly nejvyšší ve spodní části profilu (cca od 130 cm) a tyto prvky spolu pozitivně korelují ($R^2 > 0,98$). Koncentrace rozpuštěného arzenu byly na lokalitě Dlouhá Ves ve srovnání s předchozí lokalitou velmi nízké. Množství As v roztocích se pohybovalo $0,07-1,55 \mu g.l^{-1}$. Nejvyšších koncentrací arzenu v pórové vodě bylo zjištěno ve spodní části profilu ve vzorku DV8. Nízký obsah As v pórových roztocích koresponduje s výsledky předchozích analýz a podporuje fakt, že arzen je v tomto profilu málo mobilní. Koncentrace všech aniontů, kationtů, stopových prvků a specíe železa jsou uvedeny v příloze II. Výsledky modelování SI ve PHREEQC ukazují na srážení: goethitu ($SI > 1,85$) a jarositu ($-2,1 < SI < 1,6$). Jednotlivé výsledky z modelování ve PHREEQC jsou uvedeny v příloze III.



Obr. 23: Koncentrace aniontů (siranů, chloridů) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Dlouhá Ves. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.





Obr. 24: Koncentrace vybraných prvků (Fe, Al, As, Pb, Cu, Zn) v pórových roztocích v profilu haldového materiálu lokality Dlouhá Ves. Hodnoty (a) odpovídají prvnímu odběru ze dne 16. 4. 2015, hodnoty (b) odběru ze dne 20. 4. 2015.

8. DISKUZE

8.1 Charakterizace minerálních fází

Z výsledků mineralogických analýz a rešerše literatury je zřejmé, že primární zdroj arzenu je na obou lokalitách arzenopyrit. Stopové množství arzenopyritu bylo nalezeno téměř ve všech vzorcích s výjimkou svrchní části profilu Dlouhá Ves (DV1–4) a spodní části profilu Jedová jáma (VP6–7). Zvětráváním arzenopyritu a dalších sulfidů, které byly identifikovány na obou lokalitách, vzniká v prostředí chudém na karbonáty velmi kyselé pH. Do půdních roztoků se dostávají zejména As, Fe a SO₄, které jsou hlavní komponenty pro vznik sekundárních As minerálů v důlních haldových

materiálech. Lokality, které jsou předmětem zkoumání této diplomové práce, jsou však přesto charakterizovány mírně odlišnými geochemickými systémy.

8.1.1 Jedová jáma u Vejprt

Na ložisku Jedová jáma je dominantním primárním sulfidem arzenopyrit. Alterací tohoto sulfidu se uvolňují vysoké koncentrace As a relativně nízké množství SO_4^{2-} do půdních roztoků. Molární poměr Fe/As je v pórové vodě velmi nízký (max. 0,08). Tyto geochemické podmínky jsou příznivé pro vznik arzeničnanů Fe(III), jako jsou HFA a skorodit. Výsledky sekvenční extrakce ukazují, že HFA, který zde tvoří nejčastěji povlaky a sraženiny, bude zřejmě dominantní sekundární As fází v tomto geochemickém systému. Ke srážení HFA zde dochází zřejmě díky evaporaci a rychlému přesycení roztoků vůči této fázi, které se do haldy dostávají infiltrací dešťové vody po srážkových událostech. Vzhledem k značnému množství velkých pórů a dutin ve velmi hrubozrnném haldovém materiálu jím pórová voda protéká velmi rychle. Větší póry jsou proto rychle vyplněny vzduchem, a pokud se v těchto podmínkách začne vypařovat voda, dochází ke srážení sekundárních As fází na stěnách těchto pórů a dutin.

Pro výpočet saturačních indexů jsem použila modelování ve PHREEQC. Výsledky tohoto modelování ukazují, že dobře krystalické arzeničnany trojmocného železa jako je skorodit by se zde měly srážet ve větší míře než HFA (příloha III). To že tomu tak není, je nejspíše způsobeno tím, že k vysrážení skoroditu je potřeba aby přesycené roztoky zůstávaly v pórech delší dobu (Paktunc a kol. 2008). Vznik skoroditu tedy lze očekávat spíše v menších pórech haldové matrix, kde dochází k delšímu setrvání roztoku než ve větší dutinách, a také rekrystalizací amorfního HFA.

Dalším arzeničnanem, který se často vyskytuje v podobných geochemických podmínkách, je kaňkit. Tento sekundární As minerál nebyl na této lokalitě identifikován, což je nejspíše způsobeno tím, že jeho vznik je podmíněn dlouhodobě velmi vlhkým prostředím (Filippi a kol. 2015), kterého zde však nebylo dosaženo. Je však možné, že v budoucnu, kdy bude haldový materiál více zvětralý a bude schopen zadržet vodu po delší čas, zde kaňkit vznikne.

Z výsledků práškové difrakční analýzy a mikrosondové analýzy kombinované s Ramanovou mikrospektroskopií je také zřejmé, že arzen uvolněný ze zvětralého arzenopyritu nebo rozpuštěný z HFA se adsorbuje na Fe (hydr)oxidy. Dominantním Fe (hydr)oxidem v tomto důlním haldovém materiálu je hematit. Ten nejspíše vznikl hydrotermální alterací (Velebil a Příbil 2012) a nejedná se o sekundární minerál v pravém slova smyslu vzniklý po uložení vyrubaného materiálu na haldu. Tuto hypotézu podporuje skutečnost, že většina zrn Fe (hydr)oxidů, která byla analyzována pomocí elektronové mikrosondy, měla velmi podobné chemické složení ($> 95 \text{ hm. \% Fe}_2\text{O}_3$ a $< 0,5 \text{ hm. \% Al}_2\text{O}_3$ a SiO_2). Jediné, co se v chemickém složení jednotlivých zrn měnilo, byla koncentrace As_2O_5 . To je pravděpodobně způsobeno tím, že jednotlivá zrna hematitu adsorbují různé množství As ze zvětrávacích roztoků, které interagovaly s analyzovanými zrny hematitu. Nicméně z modelování saturačních indexů není vyloučeno, že by se na této lokalitě nemohl srážet hematit sekundárně (příloha III). Dalším Fe (hydr)oxidem, který zde byl vzácně identifikován, je goethit.

8.1.2 Dlouhá Ves

Ložisko dlouhá Ves bylo v minulosti bohaté na sulfidy, jako je sfalerit, arzenopyrit, chalkopyrit, galenit, pyrit a pyrhotin. Díky rychlému zvětrávání jsou v současné době téměř všechny primární sulfidy ve studovaném profilu haldy rozloženy, a tím vzniklo v prostředí velmi nízké pH (~ 2,6). V těchto podmínkách dochází k další oxidaci sulfidů pomocí Fe^{3+} , které je v takto kyselých podmínkách výrazně rychlejší než samotným kyslíkem (Nordstrom 1982). Dle mineralogických a geochemických analýz je zřejmé, že arzenopyritová zrna v Dlouhé Vsi byla iniciálně nahrazena sekundárními As fázemi, jako jsou skorodit, HFA a vzácně kaňkit (Kocourková a kol. 2011). Skorodit je z těchto fází nejstabilnější minerál v trvale kyselých podmínkách (Majzlan a kol. 2014), a proto by měl být dominantní sekundární As fází v tomto haldovém materiálu. Nicméně z mikrosondových analýz kombinovaných s Ramanovou mikrospektroskopií je očividné, že hlavními nositeli As zde jsou goethit a minerály ze skupiny jarositu. Jedním z dominantních minerálů této skupiny je zde plumbojarosit, ve kterém As substituuje síru (arzeničan za síran) (Savage a kol. 2005). Tyto minerály dominují v horní části haldového profilu, která je charakterizována nižším pH a výrazně vyššími koncentracemi Pb a S (Obr. 9 a příloha I). Domnívám se, že tyto plumbojarosity vznikly alterací galenitu nebo anglesitu (Forray a kol. 2010), které byly zřejmě ve svrchní vrstvě haldy akumulovány.

Dalším dominantním sekundárním As minerálem na této lokalitě je goethit, který se hojně vyskytuje zejména ve spodních částech profilu a tvoří základní složku haldového matrix. Goethit často obsahuje zvýšené množství SO_3 ; až 70 % mikrosondových analýz ukázalo, že množství SO_3 ve vzorcích Fe (hydr)oxidů se pohybuje od 2 do 6,2 hm. %. Některé analýzy také naznačují, že fázové složení jednotlivých zrn je komplikované, protože mikroanalýzy ukazují na směs jarositu a goethitu. Většina analýz však ukazuje jen na čistý goethit a vysoký obsah SO_3 musí být tedy vázán jen adsorbci. Různé studie demonstrují, že pokud goethit obsahuje vyšší koncentrace adsorbovaného SO_4 , pak je asociován se schwertmannitem (Kumpulainen a kol. 2007; Peretyazhko a kol. 2009).

Schwertmannit byl ve vzorcích identifikován jen pomocí RTG v separovaných zrnech. V přírodě se tento minerál vyskytuje jako metastabilní fáze, která časem přechází na stabilní goethit. Tento proces probíhá měsíce až roky a je závislý na pH, teplotě a přítomnosti dalších iontů (Schwertmann a Carlson 2005). Tato studie podporuje hypotézu Schwertmanna a Carlsona (2005), že značné množství síry zůstává v goethitu po transformaci schwertmannitu. Síran není již vázán ve struktuře, ale je adsorbován na goethit chemickou vazbou nebo fyzikálními přitažlivými silami. Ramanovská mikrospektroskopie prokázala tento jev téměř na všech studovaných zrnech. Vznik jarositů, goethitu a jarosit/goethitů v haldovém materiálu Dlouhé Vsi je tedy nejspíše podmíněn přeměnou původního schwertmannitu. Při této přeměně pravděpodobně dochází nejprve k vytvoření špatně krystalického goethitu, který obsahuje vyšší koncentrace adsorbovaného SO_4^{2-} a časem se mění na lépe krystalický minerál a přitom uvolňuje SO_4^{2-} do pórových roztoků. K uvolňování As a těžkých kovů vázaných ve schwertmannitu během jeho transformace na goethit nedochází (Courtin-Nomade a kol. 2005).

8.2 Mobilita arzenu

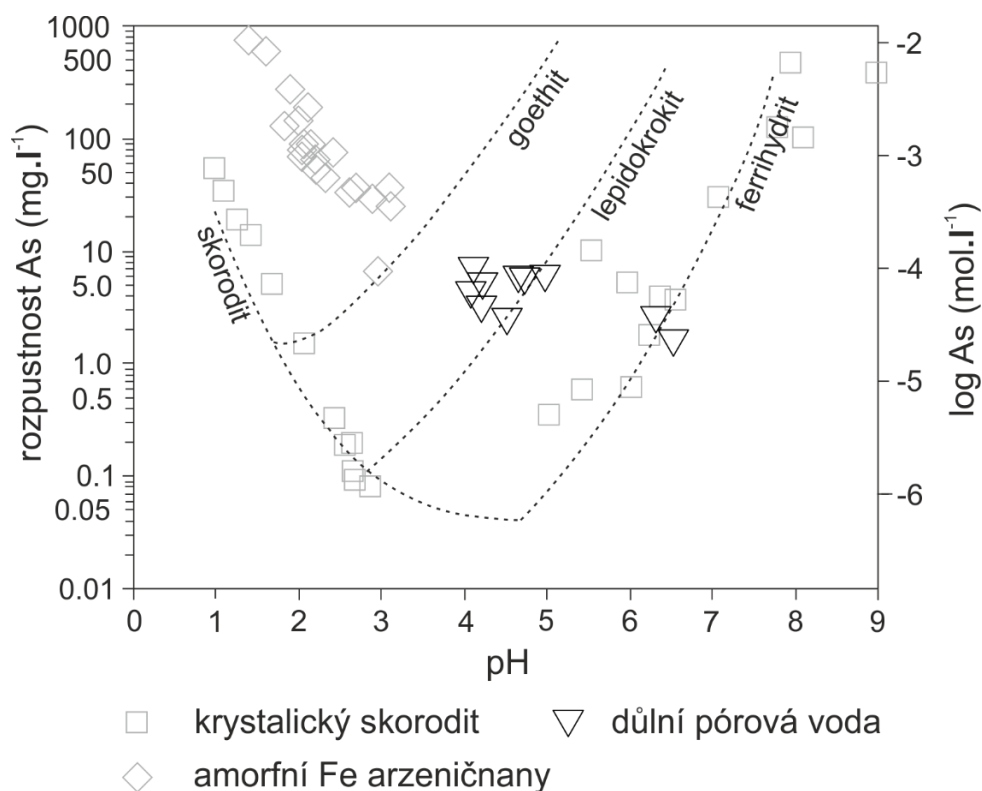
Obě studované lokality obsahovaly relativně vysoké koncentrace As v pevné fázi (stovky až desítky tisíc ppm). Množství As v pórových vodách však bylo velmi odlišné. Na lokalitě Jedová jáma byla koncentrace As v pórových vodách velmi vysoká ($\sim 4,6 \text{ mg.l}^{-1}$) a dosahovala hodnot o více než 3 řády vyšších než v Dlouhé Vsi. Rozdílná mobilita arzenu na obou lokalitách je pravděpodobně způsobena právě jeho odlišnou vazbou, která byla popsána v minulé kapitole.

8.2.1 Jedová jáma u Vejprt

Výsledky mineralogických studií a sekvenční extrakce ukazují, že arzen je na ložisku Jedová jáma dominantně vázán do HFA. Z grafu na obrázku 25 je očividné, že rozpustnost HFA je až o dva řády vyšší, než rozpustnost dobře krystalického skoroditu (Langmuir a kol. 2006). Tato skutečnost naznačuje, že rozpouštění HFA během infiltrace srážkových vod bude hlavním zdrojem vysokých koncentrací As v pórových vodách. Tuto hypotézu podporují výsledky geochemického modelování ve PHREEQC, které ukázalo, že saturační index HFA je mírně záporný (příloha III).

Zvětrávací roztoky které protékají geochemickým systémem haldového materiálu, mají relativně nízké pH hodnoty ($\sim 4,4$). V těchto podmínkách se HFA a jiné arzeničnany trojmocného železa rozpouštějí nekongruentně (Majzlan a kol. 2012a). Při tomto rozpouštění dochází k uvolnění As a Fe do roztoku a srážení sekundárních (hydr)oxidů Fe(III). Rozpouštění HFA a souběžné srážení hydr(oxidů) způsobuje pokles koncentrace Fe(III) v pórových roztocích a tím také ke zvýšení rozpustnosti HFA, zatímco množství As(V) v roztoku narůstá. Tato skutečnost se shoduje se zjištěnými hodnotami koncentrací Fe a As v haldových roztocích, které ukazují velice nízké molární poměry Fe/As ($< 0,8$) ve zvětrávacích roztocích.

Nově sražené (hydr)oxidy nejspíše zahrnují i amorfní fáze HFO, které mohou být ve studovaném materiálu snadno přehlédnuty. Přestože HFO nebyly v našich vzorcích pomocí mineralogicko-geochemických metod identifikovány, jsou zde nejspíše přítomné. Jejich výskyt je indikován vyšším molárním poměrem Fe/As ve výluzích z haldového materiálu, které byly získány po extrakci ve šřavelanu amonném za tmy. V tomto třetím kroku sekvenční extrakce dochází bezpochyby k rozpouštění HFA, ve kterých molární poměr Fe/As odpovídá hodnotě 1,5 zjištěné na základě mikrosondových analýz. Ve výluzích studovaných vzorků se tento poměr pohyboval v rozmezí 1,4–3,2 a právě zvýšené hodnoty tohoto poměru mohou být způsobeny příspěvkem z rozpouštění amorfních (hydr)oxidů železa. HFO se časem přeměňují na krystalické formy (goethit, hematit) a uvolňují adsorbovaný As do roztoků (Majzlan 2011). Volný As(V) se pak může adsorbovat na hematit při nízkém pH (Mamindy-Pajany a kol. 2009).



Obr. 25: Graf zobrazuje koncentrace As v pórových vodách haldového materiálu z Jedové jámy (trojúhelníky) v závislosti na pH. Šedé symboly ukazují rozpustnost skoroditu (čtverce) a amorfni Fe arzeničnanů (kosočtverce) a byly zjištěny následujícími autory: Bluteau a Demopoulos (2007), Chukhlantsev (1956), Dove a Rimstidt (1985), Krause a Ettl (1988), Robins (1987) a Tozawa a kol. (1978). Čárkovaná křivky zobrazují modely rozpustnosti skoroditu a Fe (hydr)oxidů, které se z něj sráží (Majzlan a kol. 2012).

8.2.2 Dlouhá Ves

Koncentrace arzenu v pórových vodách v Dlouhé Vsi dosahují velmi nízkých hodnot ($< 1,5 \mu\text{g.l}^{-1}$). Nízká mobilita As v tomto haldovém materiálu je nejspíše způsobena dominantní vazbou arzenu do krystalických (hydr)oxidů (hlavně goethitu) a minerálů skupiny jarositu, ke které dochází ve velmi nízkých pH podmínkách (Kendall a kol. 2013). Tuto skutečnost podporuje i vysoký molární poměr Fe/As (> 100) v roztoku. Pokud by byl arzen vázán dominantně do Fe arzeničnanů a jejich rozpustnost by ovlivňovala koncentraci As v roztoku, molární poměr Fe/As by byl mnohem nižší a koncentrace As v pórové vodě mnohem vyšší (Langmuir a kol. 2006).

Nízké koncentrace As v pórových vodách jsou doprovázeny relativně vysokými koncentracemi jiných kovových prvků (Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Ni), které jsou silně závislé na koncentraci SO_4 ($R^2 > 0,97$) (příloha II). Předpokládám proto, že jejich koncentrace v roztocích je ovlivněna rozpustností vodou rozpustných minerálních fází, které obsahují tyto kovy ve své krystalové mřížce. Ačkoliv se mi nepodařilo přítomnost těchto minerálů ve studovaných vzorcích prokázat, Houzar a kol. (2011) v haldovém materiálu na této lokalitě popsali přítomnost celé řady snadno rozpustných síranů: sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), alunogen ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), halotrichit ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) a melanerit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Výsledky z geochemického modelování saturačních indexů vznik těchto fází podporují (příloha III). Většina přírodních geochemických systémů má ve svých pórových vodách vyšší koncentrace Ca než Mg. To neodpovídá výsledkům na této lokalitě, které ukazují téměř vždy vyšší

koncentrace Mg než Ca. Domnívám se, že je to způsobeno nižší rozpustností sádrovce než epsomitu ve vodném prostředí.

8.3 Dopady na životní prostředí

Výsledky této studie ukazují specifickou vazbu a mobilitu As v důlních haldových materiálech Jedová jáma u Vejprt a Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. Již na první pohled je zřejmé, že tyto dvě téměř stejně staré důlní haldy mají odlišné vlastnosti a charakteristiky. Haldový materiál z lokality Dlouhá Ves je více zvětralý než materiál z Jedové jámy, kde můžeme často nalézt i nezvětralý primární zdroj arzenu, arzenopyrit. Domnívám se, že je to způsobeno mnoha faktory, ke kterým patří zejména rozdílná distribuce Fe sulfidů, a s tím související odlišné mechanismy oxidace a výsledné pH podmínky, vyloučit nelze ani vliv klimatických faktorů. Lokalita dlouhá Ves se nachází celoročně v teplejších a vlhčích klimatických podmínkách.

Z výzkumu vyplývá, že As na lokalitě Jedová jáma je mnohem mobilnější a jeho potenciál kontaminovat přírodní prostředí je tedy mnohem vyšší než v Dlouhé Vsi, kde se i přes jeho relativně vysoké koncentrace v haldovém materiálu dostává pouze minimum As do pórových roztoků. Lokalita Dlouhá Ves je tedy z hlediska migrace rozpuštěného As do okolního životního prostředí zcela bezpečná. Lokálně zvýšené množství As ani na jedné lokalitě zkoumané v této studii však nevede k významným environmentálním problémům, protože materiál důlních hald je dostatečně daleko od lidských sídel.

9. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo poznat vazbu a mobilitu arzenu v důlních haldových materiálech na ložiskách Jedová jáma u Vejprt a Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. Na obou lokalitách byly odebrány pevné vzorky důlního haldového materiálu a vzorky pórových vod. Pro určení speciace arzenu na zkoumaných lokalitách byly pevné vzorky podrobeny mineralogickým a geochemickým analýzám (XRF, RTG, SEM-WDS, Ramanovská mikrospektrometrie). Kapalné vzorky byly analyzovány na kationty a stopové prvky (IPC-MS), anionty (HPLC) a specie železa (spektrofotometrie $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$). Pro pochopení mobility arzenu byla provedena pěti kroková sekvenční extrakce (Drahota a kol., 2014).

Z výsledků je patrné, že primárním zdrojem As na obou lokalitách je arzenopyrit. Zvětráváním arzenopyritu na ložisku Jedová jáma se vytváří kyselé podmínky ($\text{pH} \sim 4,01$) s vysokou koncentrací arzenu v pórových vodách (až $6,9 \text{ mg.l}^{-1}$) a koncentrací As v pevné fázi až $8,7 \text{ hm. \% As}_2\text{O}_5$. Tyto geochemické podmínky vedou k tomu, že se uvolněný arzen ze zvětrávání arzenopyritu váže zejména do amorfních Fe arzeničanů (HFA) a méně do krystalického skoroditu. Dalšími sekundárními nositeli As jsou zde Fe (hydr)oxidy (zejména hematit). Zvětrávání arzenopyritu a dalších sulfidů (sfalerit, chalkopyrit, galenit, pyrit a pyrhotin) na lokalitě Dlouhá Ves vedlo k vytvoření velmi kyselých podmínek ($\text{pH} \sim 2,67$). Množství As v pórových vodách protékajících tímto geochemickým systémem nepřesahuje $1,5 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$, zatímco tyto vody obsahují vysoké koncentrace Fe (až $22,8 \text{ mg.l}^{-1}$) a SO_4 (až 915 mg.l^{-1}). V těchto podmínkách jsou přítomné sekundární Fe arzeničnany nestabilní, a proto se zde As

váže zejména do (hydr)oxidů (špatně krystalický goethit) a minerálů skupiny jarositu (plumbojarosit). Tyto minerály nejspíše vznikají přeměnou metastabilního schwertmannitu.

Lokality zkoumané v této studii představují mírně odlišné geochemické systémy, které jsou charakterizovány různou vazbou a mobilitou As v důlních haldových materiálech. Během vydatných dešťů se bude rozpuštěný As z amorfních Fe arzeničnanů na ložisku Jedová jáma snadno dostávat do okolního prostředí, a to může vést ke kontaminaci pedosféry a tedy i lokálním environmentálním problémům. Naopak v Dlouhé Vsi se uvolněný As z rozpouštění sekundárních arzeničnanů váže do stabilních Fe (hydr)oxidů a hydroxosíranů. Srážení těchto minerálů způsobuje velmi efektivní ochranu okolního prostředí před kontaminací As z haldového materiálu. Problém by zde potenciálně mohl nastat, pokud by došlo ke zvýšení pH; pak by As mohl být ve větší míře uvolňován do roztoku a migrovat do okolního prostředí.

Tato studie měla za cíl přispět k pochopení vazby a mobility As v důlních haldových materiálech obsahující Fe arzeničnany. Hlavním geochemickým faktorem, který kontroluje distribuci As mezi pevnou a kapalnou fází je pH a relativní molární poměr Fe/As. Pro udržení stability sekundárních As fází je důležité zachovat nízké pH a vysoké koncentrace Fe(III) v geochemickém systému (Majzlan 2014).

10. POUŽITÁ LITERATURA

Bissen M., Frimmel F.H., 2003. Arsenic – a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta. Hydrochem. Hydrobio.*, 31: 9–1 .

Bowell R.J., Rees S.B., Barnes A., Prestia A., Warrender R., Dey B.M., 2013. Geochemical assessment of arsenic toxicity in mine sites along the proposed Mineral Tamway Project, Camborne, Cornwall. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, 13: 145–158.

Bowell R., Alpers C.N., Jamieson H.E., Nordstrom D.K., Majzlan J., 2014. The Environmental Geochemistry of Arsenic—An Overview. 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: 1–16.

Bluteau M.C., Demopoulos G.P., 2007. The incongruent dissolution of scorodite—solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 87: 163–77.

Campbell K.M., Nordstrom D.K., 2014. Arsenic Speciation and Sorption in Natural Environments. 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: 473–505.

Cappuyns V., Van Herreweghe S., Swennen R., Ottenburgs R., Deckers J., 2002. Arsenic pollution at the industrial site of Reppel–Bocholt (north Belgium). *Sci. Total. Environ.*, 295: 217–240.

Čech F., Jansa J., Novák F., 1976. Kaňkite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 9: 426–436.

- Cesbron F.P., Williams S.A., 1992. Tooeleite, a new mineral from the U.S. Mine, Tooele County, Utah. *Mineral. Mag.*, 56: 71–73.
- Cornell R.M., Schwertmann U., 1996. *The iron oxides*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Courtin-Nomade A., Neel C., Bril H., Davranche M., 2002. Trapping and mobilization of arsenic and lead in former mine tailings – Environmental condition effect. *B. Soc. Geol. Fr.*, 173: 479–485.
- Courtin-Nomade A., Grosbois C., Bril H., Roussel C., 2005. Spatial variability of arsenic in some iron-rich deposits generated by acid mine drainage. *Appl. Geochem.*, 20: 383–96.
- Courtin-Nomade A., Grosbois C., Liu B., Beckett P., Fakra S.C., Beny J.M., Foster A.L., 2009. The weathering of a sulfide orebody: speciation and fate of some potential contaminants. *Can. Mineral.*, 47: 493–508.
- Courtin-Nomade A., Bril H., Beny J.M., Kunz M., Tamura N., 2010. Sulfide oxidation observed using micro-Raman spectroscopy and micro-X-ray diffraction: The importance of water/rock ratios and pH conditions. *Am. Mineral.*, 95: 582–591.
- Culka A., Kindlová H., Drahota P., Jehlička J., 2016. Raman spectroscopic identification of arsenate minerals in situ at outcrops with handheld (532 nm, 785 nm) instruments. *Spectrochim. Acta. A.*, 154: 193–9.
- Das S., Essilfie-Dughan J., Hendry M.J., 2014. Arsenate adsorption onto hematite nanoparticles under alkaline conditions: effect of aging. *J. Nanopart. Res.*, 16: DOI 10.1007/s11051-014-2490-3.
- Dejmek V., 1965. *Těžířstvo Argentina. Příspěvek k dějinám rudního dolování v Krušných horách*. Oblastní vlastivědné muzeum v Teplicích.
- DeSisto S.L., Jamieson H.E., Parsons M.B., 2011. Influence of hardpan layers on arsenic mobility in historical goldmine tailings. *Appl. Geochem.*, 26: 2004–2018.
- Dokoupilová P., Sulovský P., 2007. Minerály skupiny jarositu ze sulfidických paragenezí východní části Českého masivu. *Acta. Mus. Moraviae. Sci. geol.*, 92: 75–91.
- Dove P.M., Rimstidt J.D., 1985. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.*, 70: 838–44.
- Drahota P., Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environ. Int.*, 5: 1243–55.
- Drahota P., Grösslová Z., Kindlová H., 2014. Selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes. *Anal. Chim. Acta.*, 839: 34–43.
- Dunn P.J., Peacor D.R., Leavens P.B., Simmons W.B., 1982. Jarosewichite and a related phase: Basic manganese arsenates of the chlorophoenicite group from Franklin, New Jersey. *Am. Mineral.*, 67: 1043–1047.

- Ettler V., Johan Z., Křibek B., Šebek O., Mihaljevič M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.*, 24: 1–15.
- Fendorf S., Michael H.A., Geen A., 2010. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia. *Science*, 328: 1123–1127.
- Filippi M., 2004. Oxidation of the arsenic-rich concentrate at the Přebuz abandoned mine (Erzgebirge Mts, CZ): mineralogical evolution. *Sci. Total. Environ.*, 322: 271–282.
- Filippi M., Machovič V., Drahotka P., Böhmova V., 2009. Raman microspectroscopy as a valuable additional method to X-ray diffraction and electron microscope-microprobe analysis in the study of iron arsenates in environmental samples. *Appl. Spectr.*, 63: 621–626 .
- Filippi M., Drahotka P., Machovič V., Böhmová V., Mihaljevič M., 2015. Arsenic mineralogy and mobility in the arsenic-rich historical mine waste dump. *Sci. Total. Environ.*, 536: 713–728.
- Fojt B., 1960. Farmakosiderit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Čas. Mineral. Geol.*, 5: 61–65.
- Forray F.L., Smith A.M.L., Drouet C., Navrotsky A., Wright K., Hudson-Edwards K.A., 2010. Dubbin. Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 74: 215–24.
- Foster A.L., Ashley R.P., Rytuba J.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.
- Gieré R., Sidenko N.V., Lazareva E.V., 2003. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Appl. Geochem.*, 18: 1347–1359.
- Gramblička R., Kunz M., Pour O., 2015. Důl Jedová jáma u Vejprt v Krušných horách. *Minerál*, 23: 352–356.
- Haffert L., Craw D., 2010. Geochemical processes influencing arsenic mobility at Bullendale historic gold mine, Otago, New Zealand. *New. Zeal. J. Geol. Geop.*, 53: 129–142.
- Hak J., Novák F., 1973. Mineralogie a geochemie ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. *Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce Geologie ložisek nerostných surovin G 17*, 247–262.
- Hanesch, M., 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and oxy(hydroxides) at lower laser power and possible application in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177: 941–948.
- Horák V., 2000. Sběratelství a sběratelé nerostů na ložisku Jáchymov. *Minerál*, 8: 236–254.
- Houzar S., Kocourková E., Sejkora J., Hrazdil V., 2011. Recentní výkvěty Fe sulfátů na odvalech po těžbě polymetalických rud v Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Acta Mus. Morav. Sci. geol.*, 96: 53–67.
- Hu Z., Gao S., 2008. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chem. Geol.*, 253: 205–221.

- Hyršl J., Kaden M., 1992. Eine paragenese von eisen-arsenaten von Kaňk bei Kutna Hora in Bohmen und Munzig bei Meißen in Sachsen. *Aufschluss.*, 43: 95–102.
- Chukhlantsev V.G., 1956. The solubility products of a number of arsenates. *J. Anal. Chem. (USSR)*, 11: 56571.
- Kendall M.R., Madden A.S., Elwood Madden M.E., Hu Q., 2013. Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 112: 192–207.
- Kocourková E., Sracek O., Houzar S., Cempírek J., Losos Z., Filip J., Hršelová P., 2011. Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. *J. Geochem. Explor.*, 10: 61–73.
- Kocourková-Višková E., Loun J., Sracek O., Houzar S., Filip J., 2015. Secondary arsenic minerals and arsenic mobility in a historical waste rock pile at Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. *Mineral. Petrol.*, 109: 17–33.
- Kořan J., 1947. Historická zpráva o Vejprtském dolování. MS, archiv Geofond Praha, P 314.
- Krause E., Ettl V.A., 1988. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. *Am. Mineral.*, 73: 850–4.
- Kumpulainen S., Carlson L., Räisänen M.L., 2007. Seasonal variations of ochreous precipitates in mine effluents in Finland. *Appl. Geochem.*, 22: 760–77.
- Langmuir D., Mahoney J., Rowson J., 2006. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 70: 2942–56.
- Lottermoser B.G., 2003. *Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts*, 2nd ed. Springer, 400 str.
- Mahoney J., Slaughter M., Langmuir D., Rowson J., 2007. Control of As and Ni releases from a uranium mill tailings neutralization circuit: Solution chemistry, mineralogy and geochemical modeling of laboratory study results. *Appl. Geochem.*, 22: 2758–2776.
- Mains D., Craw D., 2005. Compositions and mineralogy of historic gold processing residues, east Otago, New Zealand. *New. Zeal. J. Geol. Geop.*, 48: 641–647.
- Majzlan J., 2011. Thermodynamic stabilization of hydrous ferric oxide by adsorption phosphate and arsenate. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 4726–32.
- Majzlan J., Drahota P., Filippi M., Grevel K.D., Kahl W.A., Plašil J., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., 2012a. Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite, ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaňkite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), and FeAsO_4 . *Hydrometallurgy*, 117–118: 47–56.

- Majzlan J., Lazic B., Armbruster T., Johnson M.B., White M.A., Fisher R.A., Plašil J., Loun J., Škoda R., Novak M., 2012b. 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.
- Mamindy-Pajany Y., Hurel C., Marmier N., Roméo M., 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Chimie*, 12: 876–81.
- Mandal K.B., Suzuki K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58: 201–235.
- Nordstrom D.K., 1982 Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. In: Kittrick A, Fanning DS, Hossner LR, (ed.). *Acid sulphate weathering*. *Soil Sci. Soc. Am. Spec. Pub.*, 10: 37–56.
- 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.
- Nordstrom D.K., Wilde F.D., 2005. Reduction-oxidation potential (electrode method). U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, kniha 9, kap. A6, sekce 6,5 (https://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.5_v_1.2.pdf).
- Novák F., Povondra P., Vtělenský J., 1967. Bukovskýite, $\text{Fe}_2^{3+}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, from Kaňk, near Kutná Hora – a new mineral. *Acta. Univ. Carol. Geol.*, 4: 297–325.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134–139.
- Paktunc D., Foster A., Laflamme G., 2003. Speciation and characterization of arsenic in Ketz River Mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2067–2074.
- Paktunc D., Dutrizac J., Gertsman V., 2008. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferricarsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility. *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)-NO₃ System: Implications for the Stability of Ca-Fe Arsenates. *Am. Mineral.*, 100: 1803.
- Pansu M., Gautheyrou J., 2006. *Handbook of soil Analysis—Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer–Verlag. Berlin, Heidelberg, 993 str.
- Pantuzzo F.L., Ciminelli V.S.T., 2010. Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues. *Water. Res.*, 44: 5631–5640.

- Parviainen A., Lindsay M.B.J., Perez-Lopez R., Gibson B.D., Ptacek C.J., Blowes D.W., Loukola-Ruskeeniemi K., 2012. Arsenic attenuation in tailings at a former Cu-W-As mine, SW Finland. *Appl. Geochem.*, 27: 2289–2299.
- 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.
- Pauliš P., Kopecký S., Novák F., Ševců J., 2005. Skorodit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Bull. mineral. petrolog. Odd. Nár. Muz.*, 13: 248–249.
- Pauliš P., Venclík V., Havlíček J., Pour O., Kopecký S., 2015. Několik mineralogických novinek z polymetalického ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. *Minerál* 23: 213–217.
- Peretyazhko T., Zachara J.M., Boily J.F., Xia Y., Gassman P.L., Arey B.W., Burgos W.D., 2009. Mineralogical transformations controlling acid mine drainage chemistry. *Chem. Geol.*, 262: 169–78.
- Percival J.B., Kwong Y.T.J., Dumaresq C.G., Michel F.A., 2004. *Transport and attenuation of arsenic, cobalt and nickel in an alkaline environment (Cobalt, Ontario)*. Geological Survey of Canada, Open File 1680: 1–30.
- Petrunic B.M., Al T.A., Weaver L., Hall D., 2009. Identification and characterization of secondary minerals formed in tungsten mine tailings using transmission electron microscopy. *Appl. Geochem.*, 24: 2222–2233.
- Robins R.G., 1987. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Discussion. *Am. Mineral.*, 72: 842–4.
- Romero F.M., Armienta M.A., Gonzalez-Hernandez G., 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Appl. Geochem.*, 22: 109–127.
- Romero F.M., Prol-Ledesma R.M., Canet C., Alvares L.N., Perez-Vazquez R., 2010. Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements. *Appl. Geochem.*, 25: 716–727.
- Rytuba J.J., Kim C.S., Goldstein D.N., 2011. *Review of Samples of Tailings, Soils, and Stream Sediments Adjacent to and Downstream from the Ruth Mine, Inyo County, California*. US Geological Survey Open-File Report., 1105: 1–38.
- Rudolph W., Brooker M.H., Tremaine P.R., 1997. Raman spectroscopic investigation of aqueous FeSO_4 in neutral and acidic solutions from 25 °C to 303 °C: inner- and outer-sphere complexes. *J. Sol. Chem.*, 26: 757–77.
- Sasaki K., Tanaike O., Konno H., 1998. Distinction of jarosite-group compounds by Raman spectroscopy. *Can. Mineral.*, 36: 1225–1235.

- Savage K.S., Bird D.K., O`Day P.A., 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chem. Geol.*, 215: 473–98.
- Schwertmann U., Carlson L., 2005. The pH-dependent transformation of schwertmannite to goethite at 25°C. *Clay Min.*, 40: 63–6.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source behavior 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.
- Stollenwerk K.G., 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: Welch A., Stollenwerk K., (ed) *Arsenic in Groundwaters: Geochemistry and Occurrences*. Kluwer Academic Publishers, Boston, str. 67–100.
- Strunz H., Nickel E.H., 2001. *Strunz Mineralogical Tables. Chemical-Structural Mineral Classification System*. 9th ed. Schweizerbart`sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Tamaki S., Frankenberger W.T., 1992. Environmental biogeochemistry of arsenic. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 124: 79–110.
- Tozawa K., Umetsu Y., Nishimura T., 1978. *Hydrometallurgical recovery or removal of arsenic from copper smelter by-products*. 107th AIME Meeting, Denver, Colorado.
- Tourtelot H.A., 1964. Minor-element composition and organic carbon content of marine and nonmarine shales of Late Cretaceous age in the western interior of the United States. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 28: 1579–1604.
- Velebil D., Přibil M., 2012. Historické stříbrorudné ložisko Vejprty v Krušných horách: geologické, ložiskové a mineralogické poměry, topografie dolů a historie dolování. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz.*, 20: 63–82.
- Walker S.R., Parsons M.B., Jamieson H.E., Lanzirrotti A., 2009. Arsenic mineralogy of near-surface tailings and soils: Influences on arsenic mobility and bioaccessibility in the Nova Scotia gold mining districts. *Can. Mineral.*, 47: 533–556.
- Williams M., 2001. Arsenic in mine waters: an international study. *Environ. Geol.*, 40: 267–278.

Výsledky analýz XRF.

Tab. 1: Celkové obsahy prvků v pevných vzorcích VP1–VP6 (Jedová jáma) a DV1–DV8 (Dlouhá Ves). Výsledky byly získány analýzou XRF, byly přepočítány na oxidy a jsou uvedeny v hm. %.

vzorek	Na₂O	K₂O	CaO	MgO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	SO₃	P₂O₅	As₂O₅	TiO₂	CuO	ZnO	PbO
VP1	1,09	2,79	0,48	0,98	60,54	19,78	5,46	0,10	0,44	1,71	0,88	0,11	0,01	0,01
VP2	1,15	2,68	0,52	0,73	61,51	15,62	7,69	0,09	0,31	2,81	0,97	0,10	0,01	0,01
VP3	0,23	3,47	0,23	0,41	43,25	20,60	9,49	0,37	0,39	8,65	0,75	0,09	0,01	0,09
VP4	0,57	3,93	0,83	0,71	57,07	19,52	7,45	0,13	0,54	2,39	0,72	0,10	0,01	0,02
VP5	0,03	5,36	1,15	0,72	55,06	24,55	6,79	0,14	0,46	3,02	0,60	0,02	0,02	0,02
VP6	0,03	4,85	2,19	0,58	54,06	23,22	8,08	0,09	0,44	3,44	0,58	0,02	0,02	0,03
DV1	0,10	4,31	0,02	1,11	40,01	18,56	24,93	4,22	0,24	0,14	0,86	0,10	0,07	1,30
DV2	0,05	4,23	0,01	0,69	39,72	17,34	23,82	7,75	0,13	0,06	0,67	0,15	0,13	1,89
DV3	0,06	4,95	0,00	0,59	43,25	18,90	18,35	8,80	0,03	0,16	0,68	0,12	0,07	1,97
DV4	0,10	4,90	0,01	0,59	43,63	18,95	18,59	8,12	0,04	0,16	0,66	0,12	0,06	1,87
DV5	0,08	4,23	0,02	0,84	41,04	17,72	24,42	5,92	0,13	0,25	0,70	0,10	0,07	1,00
DV6	0,15	4,15	0,05	1,07	41,03	17,87	26,71	3,90	0,22	0,29	0,82	0,07	0,04	0,45
DV7	0,24	4,39	0,04	1,04	45,28	18,94	21,68	3,50	0,25	0,21	0,85	0,04	0,03	0,27
DV8	0,19	4,48	0,04	1,11	43,34	19,86	22,73	3,60	0,29	0,17	0,85	0,04	0,04	0,28

Výsledky chemických analýz vzorků pórových vod (pH, Eh, anionty, kationty, stopové prvky a specie železa)Tab. 2: Kationty a stopové prvky ve vzorcích 1–6 z pórových vod odebraných dne 16. 4. 2016 (a) a 20. 4. 2016 (b) na lokalitě Jedová jáma. mg.l⁻¹

vzorek	Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	As
	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹	mg/l
1a	1,07	5,00	0,11	0,57	6,90	1,68	129,00	61,83	27,04	0,07	2,38	1,02	2,48
2a	0,73	4,55	0,62	0,49	8,78	6,39	222,10	285,63	84,19	0,04	12,86	6,36	5,04
3a	0,97	3,41	0,36	0,53	8,04	9,37	119,00	153,23	69,24	0,02	11,61	3,78	3,10
4a	1,28	2,70	8,11	1,05	22,04	55,00	246,60	1230,73	204,67	0,15	35,14	0,01	6,91
5a	1,33	2,41	10,46	0,97	22,29	82,69	61,02	2021,73	201,87	0,03	30,43	25,55	5,84
6a	1,25	2,40	8,48	0,86	17,48	99,71	99,65	1459,73	152,17	0,05	24,46	20,54	5,53
1b	1,24	6,38	0,04	0,14	8,18	0,65	87,83	25,92	22,21	0,04	2,22	0,56	1,54
2b	0,82	5,37	0,35	0,34	7,25	3,53	158,90	237,93	72,37	0,02	7,40	3,94	4,07
3b	1,88	2,89	1,57	0,79	7,31	18,77	108,30	93,65	67,72	0,02	9,56	3,25	2,39
4b	1,50	2,69	6,76	0,98	19,44	45,57	311,30	1035,73	158,87	0,09	30,12	20,21	6,87
5b	1,35	2,31	9,54	0,80	20,73	84,64	57,76	1979,73	165,17	0,01	28,27	22,58	5,64
6b	1,56	2,93	6,91	0,77	17,09	59,71	135,76	1240,34	140,89	0,04	23,60	17,53	5,09

Tab. 3: Kationty a stopové prvky ve vzorcích 1–8 z pórových vod odebraných dne 1. 4. 2016 (a) a 2. 4. 2016 (b) na lokalitě Dlouhá Ves.

vzorek	Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	As
	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	mg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹	μg.l⁻¹
1a	2,22	4,90	3,72	1,91	3,39	0,62	0,07	0,35	10,04	0,97	9,70	4,86	0,91
2a	1,45	9,97	5,68	0,80	4,09	0,95	2,84	0,81	16,13	0,07	14,10	6,41	1,21
3a	0,79	9,39	4,23	0,13	2,89	0,93	7,44	0,60	11,08	0,47	13,54	6,75	0,87
4a	0,96	12,89	7,78	0,03	6,68	1,31	9,69	0,89	9,42	0,56	19,66	7,62	0,86
5a	0,73	7,34	5,91	2,61	4,84	0,67	5,85	0,63	4,45	0,57	16,43	4,87	0,53
6a	1,09	8,05	13,68	0,59	4,60	0,88	2,68	0,71	4,72	0,02	13,62	5,67	0,22
7a	0,82	55,31	53,04	0,54	17,16	4,45	3,79	1,96	20,79	0,43	71,60	29,08	0,81
8b	0,79	27,66	29,34	1,42	12,90	2,45	24,23	3,69	29,34	0,52	54,11	32,79	1,55
1b	1,90	4,68	3,61	1,79	2,98	0,60	0,06	0,35	10,18	0,97	9,67	4,82	0,39
2b	1,01	10,79	5,83	0,33	3,28	1,04	3,89	0,95	19,25	0,03	14,87	7,18	0,86
3b	0,75	8,35	3,57	0,00	2,49	0,84	6,14	0,53	9,99	0,40	11,95	6,03	0,42
4b	0,70	11,58	7,06	0,00	4,75	1,17	8,86	0,79	8,57	0,52	18,19	6,97	0,21
5b	0,47	9,65	7,85	0,47	4,24	0,90	7,52	0,86	6,07	0,90	16,88	7,15	0,26
6b	0,75	10,46	16,55	0,18	4,46	1,03	2,72	0,79	5,50	0,03	15,25	6,99	0,07
7b	0,49	79,92	78,99	0,05	23,59	6,47	3,84	2,66	30,60	0,42	95,57	40,80	0,08
8b	0,44	39,27	43,64	0,23	15,19	3,55	29,55	5,01	40,93	1,05	69,84	34,16	1,30

Tab. 4: Fyzikálně chemické parametry (pH, Eh), specie železa a anionty ve vzorcích 1–6 z pórových vod odebraných dne 16. 4. 2016 (a) a 20. 4. 2016 (b) na lokalitě Jedová jáma. n.d. nestanoveno, n.a. nedetekováno.

vzorek	pH	Eh	Fe ²⁺	Fe tot.	Fe ³⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻
			mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹
1a	6,29	413	n.d.	n.d.	n.d.	0,61	2,93	25,8	n.a.	0,84
2a	4,20	477	n.d.	n.d.	n.d.	2,05	2,40	26,2	1,65	n.a.
3a	4,19	475	n.d.	n.d.	n.d.	13,1	2,35	82,7	9,88	n.a.
4a	4,09	510	n.d.	n.d.	n.d.	0,61	9,79	25,7	8,23	n.a.
5a	4,65	526	n.d.	n.d.	n.d.	3,29	7,14	24,1	3,90	n.a.
6a	4,72	507	n.d.	n.d.	n.d.	12,0	2,87	76,4	12,2	n.a.
1b	6,51	405	0,03	0,10	0,07	3,33	5,99	33,7	3,97	7,31
2b	4,07	503	0,15	0,19	0,04	13,4	2,73	70,5	7,54	<0,4
3b	4,50	485	0,09	0,14	0,05	11,4	2,00	66,5	13,7	n.a.
4b	4,11	515	0,29	0,33	0,04	1,58	6,38	26,1	0,49	n.a.
5b	4,63	500	0,01	0,05	0,04	11,3	5,26	61,2	8,36	n.a.
6b	4,96	501	0,00	0,04	0,04	10,5	2,37	66,3	12,8	n.a.

Tab. 5: Fyzikálně chemické parametry (pH, Eh), specie železa a anionty ve vzorcích 1–8 z pórových vod odebraných dne 1. 4. 2016 (a) a 2. 4. 2016 (b) na lokalitě Dlouhá Ves.

vzorek	pH	Eh	Fe ²⁺	Fe tot.	Fe ³⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻
			mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹
1a	3,46	640	0,03	0,09	0,06	<0,2	2,88	77,4	<0,2	<0,4
2a	2,86	728	0,76	3,39	2,63	0,24	2,75	151	<0,2	<0,4
3a	2,63	770	1,14	8,85	7,71	0,2	2,04	158	<0,2	<0,4
4a	2,69	762	1,26	10,56	9,30	0,29	2,42	206	<0,2	<0,4
5a	2,77	742	1,16	6,94	5,78	<0,2	2,67	140	<0,2	<0,4
6a	2,88	733	0,60	2,97	2,37	<0,2	2,11	161	<0,2	<0,4
7a	2,91	724	1,04	4,47	3,43	0,27	2,72	604	<0,2	<0,4
8b	2,63	759	1,21	24,05	22,84	0,26	1,38	451	<0,2	<0,4
1b	3,48	633	0,03	0,08	0,05	<0,2	2,37	74,3	<0,2	<0,4
2b	2,80	747	0,69	4,66	3,97	0,24	2,11	158	<0,2	<0,4
3b	2,65	756	1,36	7,29	5,93	0,2	2,09	134	<0,2	<0,4
4b	2,71	759	1,41	9,54	8,13	0,24	2,14	185	<0,2	<0,4
5b	2,69	760	1,52	8,68	7,16	0,24	1,52	169	<0,2	<0,4
6b	2,85	742	0,55	2,99	2,44	<0,2	1,67	199	<0,2	<0,4
7b	2,93	735	0,56	4,55	3,99	<0,2	0,94	915	<0,2	<0,4
8b	2,61	772	1,19	23,38	22,19	0,23	2,17	632	<0,2	<0,4

Výsledky z modelování ve PHREEQC.

Tab. 6: Saturační indexy vybraných minerálních fází (VP–Jedová jáma, DV–Dlouhá Ves) spočtené z chemických analýz pórových vod pomocí PHREEQC s implementovanou databází Wateq4f.

vzorek	HFA	skorodit	kaňkit	goethit	hematit	jarosit	schwertmannit
VP1	-0,38	2,45	0,54	7,15	16,28	-2,42	11,12
VP2	-2,24	0,59	-1,32	2,85	7,68	-8,77	-15,97
VP3	-2,92	-0,09	-2	2,36	6,71	-9,14	-18,76
VP4	-1,79	1,04	-0,87	3,04	8,06	-7,8	-14,09
VP5	-1,1	1,73	-0,18	4,38	10,74	-5,68	-5,61
VP6	-1,09	1,74	-0,17	4,48	10,94	-4,47	-4
DV1	-5,89	-3,06	-4,97	1,85	5,65	-6,37	-15,91
DV2	-4,12	-1,29	-3,2	2,97	7,85	-0,95	-4,39
DV3	-3,9	-1,14	-3,05	3,06	8,04	-0,55	-2,79
DV4	-3,2	-1,01	-2,92	3,26	8,42	-0,49	-1,3
DV5	-4,18	-1,35	-3,26	3,2	8,3	0,33	-2,32
DV6	-4,77	-1,94	-3,85	3,07	8,04	-0,85	-3,71
DV7	-4,32	-3,4	-1,49	3	7,91	-0,35	-3,59
DV8	-3,51	-2,59	-0,68	3,3	8,5	1,58	-0,36

Tab. 7: Saturační indexy (VP–Jedová jáma, DV–Dlouhá Ves).

vzorek	gibbsit	Fe(OH)₃	sádrovec	epsomit	melanterit	alunit
VP1	1,49	1,47	-2,93	-5,26	-7,72	-0,59
VP2	-4,69	-2,86	-2,83	-5,31	-6,88	-12,95
VP3	-7,88	-3,32	-2,44	-5	-6,78	-21,5
VP4	-0,11	-2,64	-2,6	-5,7	-7	1,17
VP5	1,47	-1,33	-2,6	-5,75	-7,67	4,16
VP6	-0,8	-1,23	-2,14	-60,73	-6,87	-1,72
DV1	-3,29	-3,28	-2,85	-4,78	-6,82	-4,4
DV2	-5,06	-2,16	-2,59	-4,29	-5,16	-7,85
DV3	-5,89	-2,06	-2,75	-4,32	-5,08	-10,45
DV4	-5,51	-1,87	-2,3	-4,11	-4,84	-9,97
DV5	-5,27	-1,93	-2,55	-4,45	-4,95	-7,79
DV6	-4,61	-2,06	-2,55	-4,4	-5,23	-6,71
DV7	-4,29	-2,13	-1,69	-3,26	-4,81	-5,06
DV8	-5,31	-1,83	1,89	-3,63	-4,35	-7,05