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

# Způsoby stanovení rychlosti oxidace sulfidů

Bakalářská práce

Kateřina Pelikánová

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Martin Mihaljevič

Praha 2008

SUMMARY

Pyrite, chalcopyrite, pyrrhotine, sphalerite and galena are the most frequently sulphides at the Earth's surface and they are involved in many processes, which can have negative impact on environment and quality of aqueous reservoirs. Oxidation of sulphides is a key agent in several mineral processing and hydrometallurgical systems. Specially it can result in the acidification of large tracts of stream, river, and lake systems and the destruction of living organism. Where anthropogenic influences have been involved, this is termed acid mine drainage (AMD). In spite of many decades of research, the key controls of mechanisms and hence rates of the oxidation of sulphides remain poorly understood. In the future more studies of these mechanisms are needed. Tendency of experiments is to decrease negative impacts on the biota.

This paper is summarized a few possible way of measurement of the rate of sulphide oxidation, on which experiment has been done in last years by scientists from all over the world. For example, measurement of oxidation rate is a function of changing partial pressure, pH, Eh and contact angle. Oxidation of pyrrhotine is illustrated by three different oxidants. The paper shows results in clear plots.

Obsah:


Abstrakt i

Summary ii

Obsah iii

Seznam obrázků iv

Seznam tabulek v

Seznam použitých zkratek vi

Poděkování vii

1.ÚVOD 1

1.1 Zvětrávání sulfidů 1

1.1.1 Pyrit 1

1.1.2 Chalkopyrit 2

1.1.3 Pyrhotin 2

1.1.4 Galenit 2

2. ZPŮSOBY STANOVENÍ OXIDACE SULFIDŮ 2

2.1 Měření rychlosti oxidace pyritu jako funkce parciálního tlaku 3

2.1.1 Naměřené výsledky 4

2.2 Měření rychlosti oxidace pyritu pomocí úhlu smáčení 5

2.2.1 Naměřené výsledky 5

2.3 Měření rychlosti oxidace u pyrhotinu v závislosti na oxidačním činidle 6

2.3.1 Naměřené výsledky 7

2.3.1.1 Oxidace kyslíkem 7

2.3.1.2 Oxidace iontem $Fe^{3+}$ 8

2.3.1.3 Neoxidační rozpouštění 8

2.4 Měření rychlosti oxidace pyritu kyslíkem pomocí vibrační spektroskopie 9

2.4.1 Naměřené výsledky 9

2.4.1.1 Průtokové experimenty ve tmě 10

2.4.1.2 Fotochemické průtokové experimenty 10

2.5 Pozorování oxidace galenitu užitím Ramanovy spektroskopie 12

2.5.1 Ramanovo spektrum při nízkém a vysokém výkonu laseru 12

2.6 Měření rychlosti oxidace sulfidů pomocí vsádkových a kolonových experimentů 14

2.6.1 Vsádkový experiment 14

2.6.2 Kolonový experiment 15

2.6.3 Výpočet rychlosti 15

3. ZÁVĚR 17

4. POUŽITÁ LITERATURA 18

Seznam obrázků

Obr. 1. Náčrt upraveného Barcroftova aparátu (3)
Obr. 2. Graf závislosti spotřeby kyslíku při oxidaci (4)
Obr. 3. Grafy naměřených hodnot spotřeby kyslíku (4)
Obr. 4. Graf znázorňuje zjevné úhly smáčení měřené na povrchu ICPY (5)
Obr. 5. Grafy znázorňují konstantní rychlost snižování zjevného úhlu smáčení (6)
Obr. 6. Graf oxidace pyrhotinu molekulárním kyslíkem v pH 2,75;25 °C (7)
Obr. 7. Graf oxidace iontem $Fe^{3+}$ v pH = 2,50; 25 °C; $Fe_{int}^{3+} = 1 \times 10^{-3}$ mol/l (8)
Obr. 8. Graf neoxidačního rozpouštění pyrhotinu v pH = 2,75; 25 °C (9)
Obr. 9. Graf spektra naměřeného během 30 hodin (10)
Obr. 10. Grafy spektra naměřeného během 22 hodin (11)
Obr. 11. Graf finálního spektra vybrané pro každou experimentální podmínku (11)
Obr. 12. Graf Ramanova spektra čistého galenitu s použitím nízkého výkonu laseru (12)
Obr. 13. Graf Ramanova spektra čistého galenitu s použitím vysokého výkonu laseru (13)
Obr. 14. Ramanovo spektrum čerstvě oxidovaného galenitu (13)
Obr. 15. Loužící aparatura (15)
Obr. 16. Koncentrace železa a arsenu ve výluhu sloupcového experimentu při teplotě 6 a 25 °C (15)
Obr. 17. Reakční rychlosti oxidace sulfidů jako funkce specifického povrchu vzorků (16)

Seznam tabulek

Tab. 1. Přehled rychlostí oxidace pyritu ve vlhkém vzduchu (3)
Tab. 2. Rychlosti oxidace pyrhotinových vzorků molekulárním kyslíkem (7)
Tab. 3. Rychlosti oxidace pyrhotinu iontem $Fe^{3+}$ v pH = 2,75; 2,50; 25 °C (8)
Tab. 4. Rychlosti neoxidačního rozpouštění pyrhotinu v pH = 2,75; 25 °C (9)
Tab. 5. Přehled maximálních píků vybraných sulfooxidů v koordinačních komplexech (11)

Seznam použitých zkratek

| | |
|---|---|
| Φ | vlhkost vzduch, % |
| AMD | kyselé důlní vody |
| ATR | Zeslabená úplná reflektance |
| ARD | kyselé povrchové vody |
| BET | Brunaur, Emmett, Teller analýza plochy povrchu |
| EDS | Energeticky disperzní spektroskopie |
| FESEM | Vysokorozlišovací rastrovací elektronová mikroskopie |
| FTIR | Fourierova infračervená transformační spektroskopie |
| FAAS | Plamenová atomová absorpční spektrofotometrie |
| ICPY | Illinoiský uhelný pyrit |
| KYPY | vzorek minerálního pyritu - Kentucky |
| n | látkové množství, mol |
| PAPY | vzorek minerálního pyritu - Pittsburg |
| PUPY | vzorek minerálního pyritu – Peru |
| SERS | Spektroskopie povrchově zesíleného Ramanova rozptylu |
| SPPY | vzorek minerálního pyritu – Španělsko |
| t | teplota, °C |
| XRD | Rentgenová difrakční analýza |

Děkuji doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, vedoucímu bakalářské práce za odborné rady, trpělivost a čas, který mi věnoval.

# 1.ÚVOD

Sulfidy jsou běžné minerály doprovázející horniny a ložiska rud zemské kůry. Mezi nejhojnější sulfidy na povrchu Země patří pyrit, arzenopyrit, pyrrhotin, galenit, sfalerit a pyrit. Zvětrávání těchto minerálů je důležitým procesem ovlivňujícím aciditu okolního prostředí. Velkou mírou se podílí na vzniku kyselých důlních vod (AMD) a kyselých povrchových vod (ARD), které mohou mít velmi vážný dopad na biotu a kvalitu rezervoárů vody (Jerz a Rimstidt, 2004). Z tohoto důvodu je již po několik desetiletí vkládáno velké úsilí do studií oxidace sulfidů s cílem snížit jejich dopad na životní prostředí. Nejmodernější studie se zabývají stanovením reakčních mechanismů oxidace sulfidů. Tyto mechanismy jsou velmi složité a navzdory mnoha desítkám let výzkumů zůstávají nedostatečně vysvětlené. Velkou měrou je to vzhledem ke složitosti těchto procesů vodní oxidace, která zahrnuje složitý komplex elementárních reakcí. Basolo a Pearson (1967) poukázali na to, že základní kroky redoxních reakcí téměř vždy zahrnují přenos jediného elektronu v danou chvíli tak, že oxidace monosulfidických minerálů jako je galenit nebo sfalerit uvolňující sulfát musí sestávat až z 8 základních kroků a oxidace disulfidů (pyrit, markazit) vyžaduje až 7 základních kroků. Tyto procesy jsou dále komplikované skutečností, že sulfidy jsou polovodiče a reakce tudíž probíhají v přírodě elektrochemicky. Polovodivé vlastnosti sulfidických minerálů jsou závislé na přesném složení a nebo dokonce na oblasti výskytu jednotlivých vzorků (Rimstidt and Vaughan, 2003). Rychlost oxidace je závislá na mnoha faktorech jako je koncentrace kyslíku, koncentrace $Fe^{3+}$, teplota, specifický povrch, přítomnost acidofilních mikroorganismů (např. Acidothiobacillus ferrooxidans).
Cílem této práce bude nastínění několika vybraných experimentálně vyzkoušených způsobů stanovování rychlostí oxidace u nejčastěji se vyskytujících sulfidů.

## 1.1 Zvětrávání sulfidů

Zvětrávací procesy probíhají na zemském povrchu nebo v jeho bezprostřední blízkosti. V závislosti na klimatických podmínkách může probíhat zvětrávání mechanické nebo chemické, zpravidla probíhají oba typy zvětrávání současně.
Při mechanickém zvětrávání dochází pouze k desintegraci horniny a mechanickému rozmělňování zrn. Při chemickém zvětrávání dochází k rozkladu primárních minerálů a k následnému vzniku nových nerostných asociací. Různé druhy sulfidů oxidují odlišnými reakčními mechanismy. Pro názornost uvádím níže reakce oxidace některých vybraných sulfidických minerálů.

### 1.1.1 Pyrit

Rozklad pyritu bývá schématicky znázorňován pomocí následujících rovnic (1,2,3) (Gissinger et al.1998):

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \Rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

$$FeS_2 + 15/2H_2O_2 \Rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + H^+ + 7H_2O \quad (2)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \Rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (3)$$

Jako oxidační činidlo může působit $O_2$, $Fe^{3+}$ a $H_2O_2$. Přesný mechanismus rozkladu pyritu za atmosférických podmínek není doposud objasněn a samotné reakční rovnice nevypovídají o skutečném mechanismu a kinetice reakcí.

### 1.1.2 Chalkopyrit

Oxidace chalkopyritu se uskutečňuje pomocí $Fe^{3+}$ v kyselém prostředí za vzniku elementární síry. Síra se regeneruje za vzniku $H_2SO_4$ a $Fe^{2+}$ na $Fe^{3+}$, konečnými produkty jsou hydroxid železitý, oxyhydroxidy a různé formy jarositu.( http://skripta.dictor.net/genet_min/g_35.php, 21.2.2008)

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \Rightarrow 5Fe^{2+} + Cu^{2+} + 2S^0 \quad (4)$$

$$3Fe^{3+} + 2SO_4^{-2} + 6H_2O \Rightarrow Fe_3(SO4)_2(OH)_6^- + 6H^+ \quad (5)$$

### 1.1.3 Pyrhotin

V případě, že je primárním oxidantem pyrhotinu $O_2$ probíhají reakce podle následujících rovnic (Janzen et al., 2000):

$$Fe_{1-x}S+(2-0.5x)O_2+xH_2O \Rightarrow (1-x)Fe^{+2}+SO_4^{-2}+2xH^+ \quad (6)$$

$$2F^{+2}+0.5O_2+2H^+ \Rightarrow 2Fe^{+3}+H_2O \quad (7)$$

$$Fe^{+3}+3H_2O \Rightarrow Fe(OH)_{3(s)}+3H^+ \quad (8)$$

Je-li hlavním oxidantem $Fe^{+3}$ může být oxidace ilustrována následující rovnicí (Janzen et al., 2000):

$$Fe_{1-x}S+(8-2x)Fe^{+3}+4H_2O \Rightarrow (9-3x)Fe^{2+}+SO_4^{-2}+8H^+ \quad (9)$$

### 1.1.4 Galenit

V případě oxidace galenitu (PbS) vzniká mnoho forem oxysulfátů jako např. $PbO.PbSO_4$, $3PbO.PbSO_4$ a $4PbO.\ PbSO_4$ (Shapter et al., 2000).

## 2. ZPŮSOBY STANOVENÍ RYCHLOSTI OXIDACE SULFIDŮ

Tab.1. ukazuje vybrané naměřené rychlosti oxidace pyritu. Morth a Smith využili spotřebu kyslíku jako rychlost určující proměnnou, ostatní autoři využili vlhkostních cel a pozorovali produkci sulfátů určujících rychlost oxidace pyritu.
Mnoho studií oxidace pyritu využívá vlhkostních cel. Tyto experimenty jsou postaveny na zavodnění sloupce pyritického materiálu, který je poté vysušen a dojde k vytvoření částečně nasycené směsi. Podobné podmínky vznikají přímo v důlních hlušinách. Rychlosti hlášené studiemi pomocí vlhkostních cel se pohybují v rozmezí $10^{-6,5} - 10^{-8,7}$ mol $O_2/m^2s$.

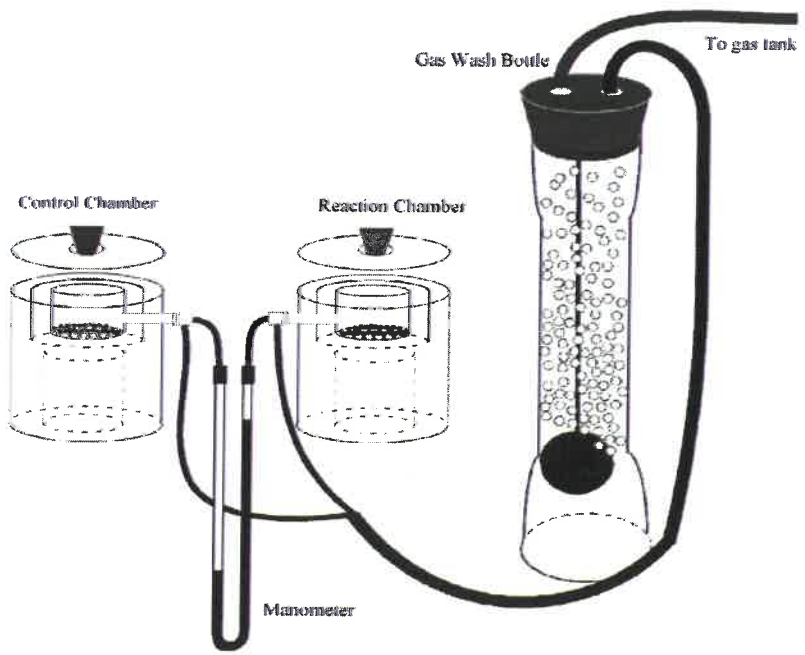
| Study | Rate (mol $O_2/m^2sec$) | T | $O_2$ Dependence | Species Monitored |
|---|---|---|---|---|
| Morth and Smith (1966)* | $10^{-7.7}$ in air<br>$10^{-7.2}$ in 100% $O_2$ | 25 | Fractional order | Oxygen |
| Brayley (1960) | $10^{-6.5}$ | N/A | 1st order | Sulfate |
| Rogowski and Pionke (1984) | $10^{-7.4}$ | 25 | Not determined | Sulfate |
| Nicholson et al. (1988) | $10^{-8.7}$ | 23 | Fractional | Sulfate |
| Hammack & Watzlaf (1990) | $10^{-5.7}$ surface rate (XPS)<br>$10^{-8.7}$ bulk rate | 25 | 0 order >10%<br>1st order > 5% | Sulfate |

*Includes two unpublished M.S. theses (Birle, 1963 and Kim, 1964)

Tab.1. Přehled rychlostí oxidace pyritu ve vlhkém vzduchu (Jerz a Rimstidt, 2004)

## 2.1 Měření rychlosti oxidace pyritu jako funkce parciálního tlaku

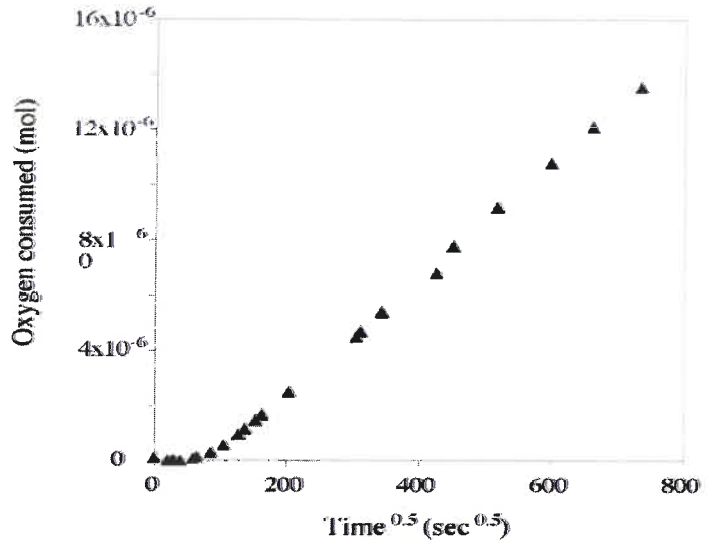
Jerz a Rimstidt (2004) vyvinuli možnost měřit rychlost oxidace pyritu vlhkým vzduchem jako funkci parciálního tlaku kyslíku, která umožní kvantitativní stanovení rychlosti chemické reakce probíhající na povrchu vzorku. Měření probíhalo pomocí upraveného Barcrofova tlakoměru jak (Obr.1.), který byl již dříve využíván biology k měření rychlosti respirace.



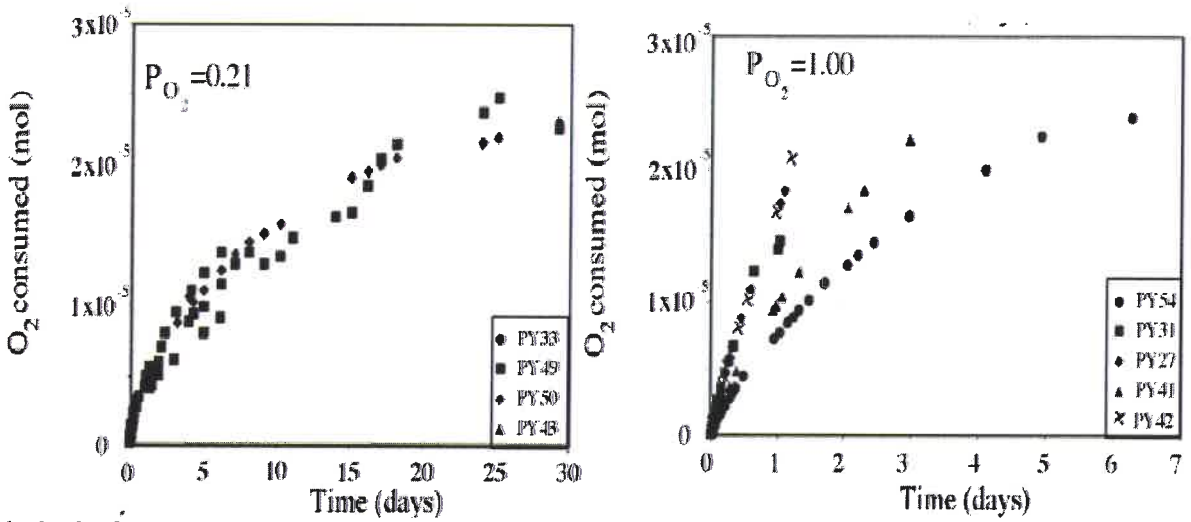

Obr.1. Náčrt upraveného Barcroftova aparátu použitého k oxidačním experimentům. Reaktor je složen ze dvou komor spojených manometrem.Komory jsou hermeticky uzavřené během experimentu. Reakční komora (pravá) obsahuje vzorek pyritu, kontrolní komora (levá) křemenný písek (Jerz a Rimstidt, 2004).

Objem v kontrolní komoře je rovný objemu vzorku. Manometr je 300 mm dlouhá skleněná trubice ohnutá do tvaru písmene U do poloviny naplněná kapalinou o hustotě 0,869 g/ml. Tekutina má zhruba 15x vyšší hustotu než rtuť a tudíž je i 15x citlivější na tlakové změny. Všechny změny tlaku měla za následek spotřeba kyslíku.
Změna tlaku v jedné komoře, závisející na druhé komoře je dokumentována změnou výšky stavu kapaliny v mm, zvedání ručičky manometru. Tento rozdíl byl přepočítán na spotřebu kyslíku v jednotkách mol.
Experiment probíhal v těchto podmínkách: t = 25°C, $\Phi$ = 96,8 %, $P_{O2}$ = 0,21; 0,60; 1,00. Během pokusu byl zaznamenáván čas, výška kapaliny, teplota lázně, pokojová teplota a atmosférický tlak. Při stejném tlaku Jerz a Rimstidt (2004) vždy vykonali 4-5 duplicitních pokusů.

### 2.1.1 Naměřené výsledky




Obr.2. Graf závislosti spotřeby kyslíku při oxidaci. Počet spotřebovaných molů kyslíku je převážně lineární funkcí druhé mocniny času (Jerz a Rimstidt, 2004).




Obr.3. Grafy naměřených hodnot spotřeby kyslíku oxidací při parciálním tlaku $P_{O2}$=0,21 a $P_{O2}$ =1 (Jerz a Rimstidt, 2004).

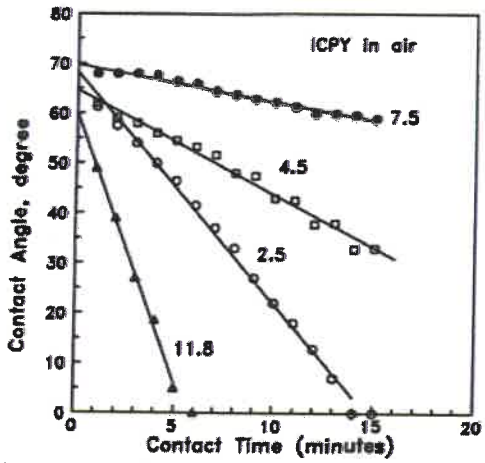
Výsledky ukazují, že nejrychleji byl kyslík spotřebován při 100% $P_{O2}$ a nejpomaleji při 21% $P_{O2}$ . Po vyndání zrn pyritu z komor, držela zrna ve hrudkách, což potvrdilo předpoklad vytvoření roztoku na povrchu zrn během oxidace. Po vysušení byla ke sledování povrchu využita metoda FESEM a soli železa a síry byly identifikovány pomocí EDS.
Jerz a Rimstidt (2004) tímto experimentem dokázali, že rychlost spotřeby $O_2$ pyritem je funkcí času a parciálního tlaku kyslíku. Rychlost spotřeby kyslíku se s časem zpomaluje a počáteční rychlost reakce je vyšší, když je vyšší parciální tlak $O_2$.

## 2.2 Měření rychlosti oxidace pyritu pomocí úhlu smáčení

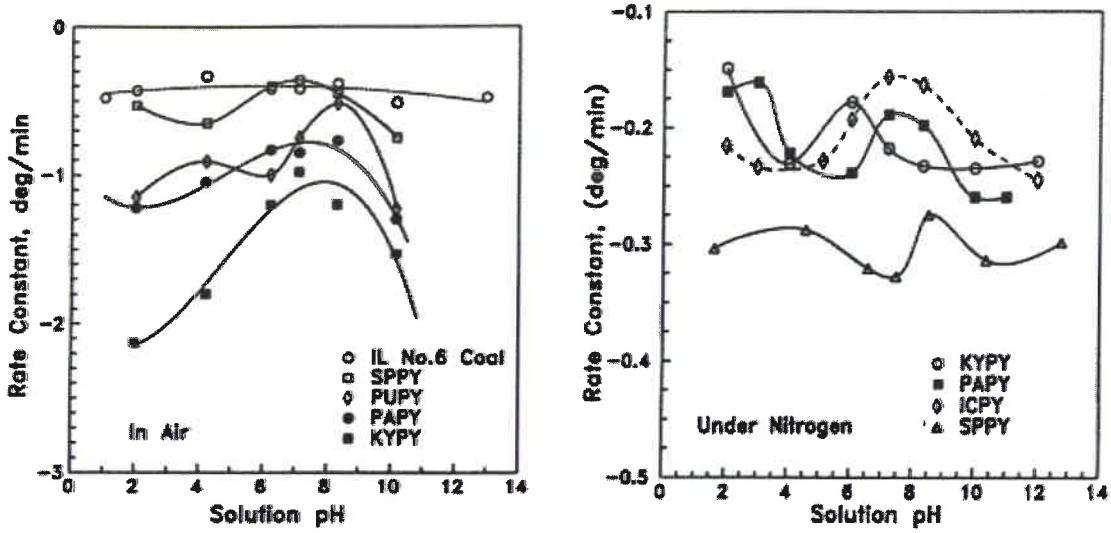
Raichur et al. (2000) zpracovali novou techniku kvantifikace kinetiky oxidace povrchu pyritu použitím měření úhlu smáčení kapiček vody na povrchu vzorku. Díky této metodě mohou být současně studovány účinky oxidace a zároveň účinek hydrofobie povrchu pyritu. Pro srovnání byly použity vzorky z uhelných a rudních zdrojů.
K měření úhlu smáčení byl použit Ramé-Hart goniometr Model 100-00. Vzorky byly vybroušeny a leštěny. Měření probíhalo v přítomnosti vzduchu a v atmosféře dusíku. Kapičky vody o velikosti 2 μl byly umístěny na povrch. Úhel smáčení byl měřen na obou stranách kapky.

### 2.2.1 Naměřené výsledky

Velikost kapiček umístěných na povrchu pyritu se v obou atmosférách rychle snižovala s dobou kontaktu a nakonec po určité době úplně zmizely. Úhel smáčení měřený v těchto dynamických podmínkách nemusí nutně pravdivě reprezentovat povrchovou hydrofobii čistých neoxidovaných sulfidů a proto byl definován zjevný úhel smáčení.
Změny úhlu smáčení v čase na vzduchu i v atmosféře dusíku mohou být přisuzovány dvěma důvodům. Vypařování vodného roztoku při konstantní teplotě a povrchové oxidaci. Rychlost vypařování by měla být stejná v různých hodnotách pH i v různých atmosférách, dokud je stejná relativní vlhkost a iontová síla. Je také známo, že úhel smáčení je nezávislý na velikosti kapičky, ale musí být malá, aby se co nejvíce eliminovaly vlivy gravitace a tenzní účinky. Vypařování tedy může měnit velikost kapky, ale úhel smáčení zůstane nezměněn. Ke změně úhlu smáčení tedy dochází vlivem povrchové oxidace pyritu (Raichur et al., 2000).




Obr. 4. Graf znázorňuje zjevné úhly smáčení měřené na povrchu ICPY ve vzduchu jako funkci doby kontaktu. pH kapek vody je zaznamenáno v grafu (Raichur et al., 2000).




Obr. 5. Grafy znázorňují konstantní rychlost snižování zjevného úhlu smáčení na vzduchu a v atmosféře dusíku jako funkci pH roztoku u různých vzorků pyritu (Raichur et al., 2000).

Z Obr. 4 je patrné, že úhel se zmenšuje se zvyšující se dobou kontaktu. Důležité je, že rychlost redukce zjevného úhlu smáčení byla rozdílná v různých pH jak ukazuje Obr. 5.
Podobně byly stanoveny rychlosti oxidace v atmosféře dusíku. Zmenšováni zjevného úhlu smáčení v dusíkové atmosféře bylo u všech vzorků pomalejší než na vzduchu.
Raichur et al. (2000) předpokládají, že oxidace počne jakmile je voda v kontaktu s povrchem pyritu podle reakce (10).

$$FeS_2+H_2O+{}^1/_2O_2 \rightarrow Fe(OH)_2(s)+S_2^0 \qquad (10)$$

Díky měření úhlu smáčení může být studován hydrofobní účinek vzorků pyritu. Výsledky ukázaly, že povrchy uhelných pyritů oxidovaly mnohem rychleji na vzduchu než rudní pyrity. Oxidační rychlost pyritu je závislá na pH roztoku a minimální rychlost byla pozorována v oblasti neutrálního pH. Reakční produkty vytvořené na povrchu pyritu během oxidace udělaly povrch méně hydrofobním, což bylo indikováno zmenšujícím se úhlem smáčení.

## 2.3 Měření rychlosti oxidace u pyrhotinu v závislosti na oxidačním činidle

Několik studií zabývajících se oxidací pyrhotinu poukazuje na významné rozdíly mezi rychlostmi a reakčními produkty oxidace pyrhotinu ve srovnání s oxidací pyritu. Předchozí výzkumy prokázaly, že $Fe^{3+}$ je důležitý oxidant. Nicméně nebyly žádné detailnější zprávy studující vliv $Fe^{3+}$ na rychlost oxidace pyrhotinu. Janzen et al.(2000) vyjasnili a kvantitativně stanovili rozdíly v oxidačním chování pyrhotinových vzorků s různou krystalickou strukturou (monoklinická, hexagonální), různým obsahem stopových prvků a určit roli $Fe^{3+}$ v oxidační reakci. Spočítali rychlost oxidace vzdušným kyslíkem i iontem $Fe^{3+}$. Zhodnotili také neoxidační rozpouštění a porovnali ho s oxidačním rozpouštěním. Pomoci XRD bylo zjištěno procentuální složení hexagonálních, monoklinických a orthorombických forem v pyrhotinových vzorcích. Byla nalezena široká škála od úplně čistých hexagonálních vzorků až po vzorky se zastoupení troilitu. Složení vzorků bylo určeno použitím elektronové mikroanalýzy (JOEL JXA-8600). Hodnoty specifických povrchů byly stanoveny pro většinu zrnitostních tříd použitím BET metody (GEMINI IIn2375 ).
Všechny studie oxidace kyslíku byly prováděny v 0,65 l průtokovém vzduchovém reaktoru. Reaktor byl diky vodní lázni udržován v konstantní teplotě. Přenos kyslíku a míchání bylo zprostředkováno skrz sintrové porézní síto.

Studie oxidace s $Fe^{3+}$ byly vykonány v dusíkové atmosféře použitím 0,43 l velkých kontinuálně spojených reaktorů v konstantních teplotách od 7,5 – 35 °C. Navážka pevné látky byla 3,9 g/l a pH bylo regulováno pomocí HCl v rozmezí 2-3.

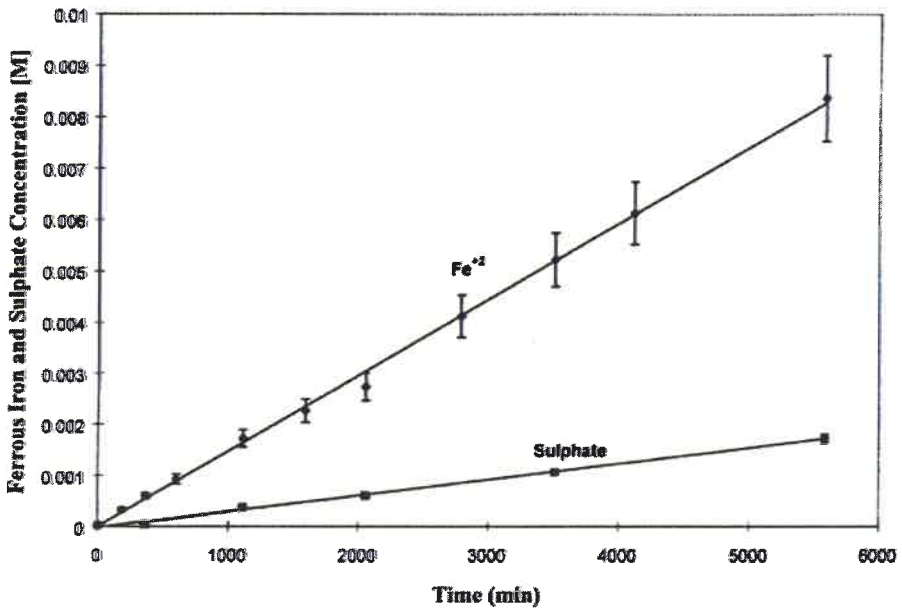
### 2.3.1 Naměřené výsledky

#### 2.3.1.1 Oxidace kyslíkem

Tabulka 2 ukazuje spočítané rychlosti oxidace pyrhotinových vzorků molekulárním kyslíkem na základě uvolněného železa a uvolněných sulfátů. Průměrná rychlost oxidace kyslíkem byla $4 \times 10^{-9} \pm 6 \times 10^{-10}$ mol $.m^{-2}.s^{-1}$.

| Po sample | Oxidation rate based on iron release (moles x $m^{-2}$ x $s^{-1}$) | $R^2$ for iron release | Oxidation rate based on sulphate production (moles x $m^{-2}$ x $s^{-1}$) | $R^2$ for sulphate product |
|---|---|---|---|---|
| Po-M-1-93 | $4.03 \times 10^{-9}$ | 0.997 | $2.70 \times 10^{-11}$ | 0.999 |
| Po-M-2-94 | $4.73 \times 10^{-9}$ | 0.998 | $4.18 \times 10^{-10}$ | 0.81 |
| Po-M-3-94 | $9.76 \times 10^{-9}$ | 0.986 | $4.02 \times 10^{-10}$ | 0.956 |
| Po-M-4-94 | $3.53 \times 10^{-9}$ | 0.996 | $1.09 \times 10^{-10}$ | 0.85 |
| Po-C-5-94 | $1.58 \times 10^{-9}$ | 0.998 | $8.15 \times 10^{-12}$ | 0.84 |
| Po-M-6-94 | $2.94 \times 10^{-9}$ | 0.996 | $4.15 \times 10^{-11}$ | 0.848 |
| Po-M-7-94 | $4.22 \times 10^{-9}$ | 0.99 | $5.64 \times 10^{-11}$ | 0.861 |
| Po-M-8-94 | $1.33 \times 10^{-9}$ | 0.999 | $1.38 \times 10^{-11}$ | 0.975 |
| Po-M-9-91 | $1.60 \times 10^{-9}$ | 0.996 | $1.59 \times 10^{-11}$ | 0.183 |
| Po-M-15-93 | $3.07 \times 10^{-9}$ | 0.998 | $5.86 \times 10^{-10}$ | 0.998 |
| Po-M-17-93 | $1.65 \times 10^{-9}$ | 0.997 | $6.59 \times 10^{-11}$ | 0.937 |
| PoM-19-94 | $5.54 \times 10^{-9}$ | 0.996 | $4.31 \times 10^{-10}$ | 0.876 |
| Mean | $4 \times 10^{-9}$ | | $2 \times 10^{-10}$ | |
| standard error | $6 \times 10^{-10}$ | | $6 \times 10^{-11}$ | |

Tab. 2. Rychlosti oxidace pyrhotinových vzorků molekulárním kyslíkem v pH 2,75; 25°C (Janzen et al., 2000).



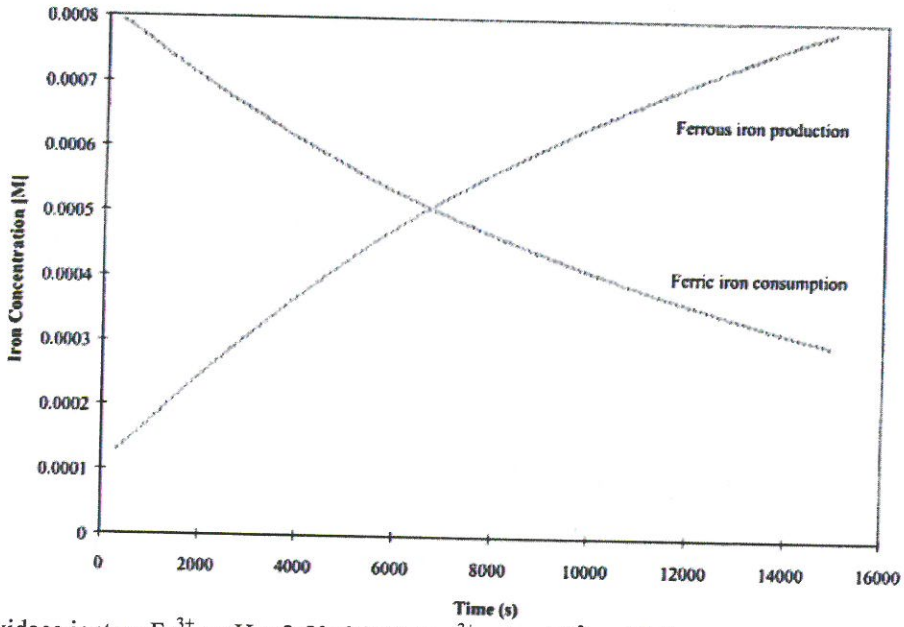

Obr. 6. Graf oxidace pyrhotinu molekulárním kyslíkem v pH 2,75;25°C (Janzen et al., 2000).

### 2.3.1.2 Oxidace iontem $Fe^{3+}$

Oxidace $Fe^{3+}$ byla rychlejší v počáteční koncentraci $Fe^{3+}$ = 4 x $10^{-4}$ mol/l a pH = 2,75. Průměrná rychlost oxidace byla 3,5 x $10^{-8}$ ± 1,5 x $10^{-9}$ mol .$m^{-2}$.$s^{-1}$.

| Pyrrhotite sample | Oxidation rate by ferric iron (mol $Fe^{+3}m^{-2} \cdot s^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|
| | $Fe_{int}^{+3}$ = 2 × $10^{-4}$ mol/L pH 2.75, 25°C | $Fe_{int}^{+3}$ = 2 × $10^{-4}$ mol/L pH 2.50, 25°C | $Fe_{int}^{+3}$ = 1 × $10^{-3}$ mol/L pH 2.50, 25°C |
| Po-M-1-93 | 3.51 × $10^{-8}$ | 4.12 × $10^{-8}$ | 5.34 × $10^{-8}$ |
| Po-M-2-94 | 3.11 × $10^{-8}$ | 2.71 × $10^{-8}$ | 4.57 × $10^{-8}$ |
| Po-M-3-94 | 3.04 × $10^{-8}$ | 3.24 × $10^{-8}$ | 8.53 × $10^{-8}$ |
| Po-M-4-94 | 1.76 × $10^{-8}$ | 1.69 × $10^{-8}$ | 6.73 × $10^{-8}$ |
| Po-C-5-94 | 1.96 × $10^{-8}$ | 1.39 × $10^{-8}$ | 2.46 × $10^{-8}$ |
| Po-M-6-94 | 5.17 × $10^{-8}$ | 4.03 × $10^{-8}$ | 6.83 × $10^{-8}$ |
| Po-M-7-94 | 4.06 × $10^{-8}$ | 3.42 × $10^{-8}$ | 3.96 × $10^{-8}$ |
| Po-M-8-94 | 1.39 × $10^{-8}$ | 1.32 × $10^{-8}$ | 2.34 × $10^{-8}$ |
| Po-M-9-93 | 2.83 × $10^{-8}$ | 2.85 × $10^{-8}$ | 4.16 × $10^{-8}$ |
| Po-M-15-93 | 2.84 × $10^{-8}$ | Not analyzed | 7.05 × $10^{-8}$ |
| Po-M-17-93 | 5.49 × $10^{-8}$ | 3.80 × $10^{-8}$ | 1.08 × $10^{-7}$ |
| Po-M-19-94 | 6.31 × $10^{-8}$ | 5.26 × $10^{-8}$ | 1.85 × $10^{-7}$ |
| Mean | 3.5 × $10^{-8}$ | 3.1 × $10^{-8}$ | 6.8 × $10^{-8}$ |
| standard error | 1.5 × $10^{-9}$ | 3.6 × $10^{-9}$ | 1.3 × $10^{-8}$ |

Tab. 3. Rychlosti oxidace pyrhotinu iontem $Fe^{3+}$ v pH = 2,75; 2,50; 25°C (Janzen et al., 2000).



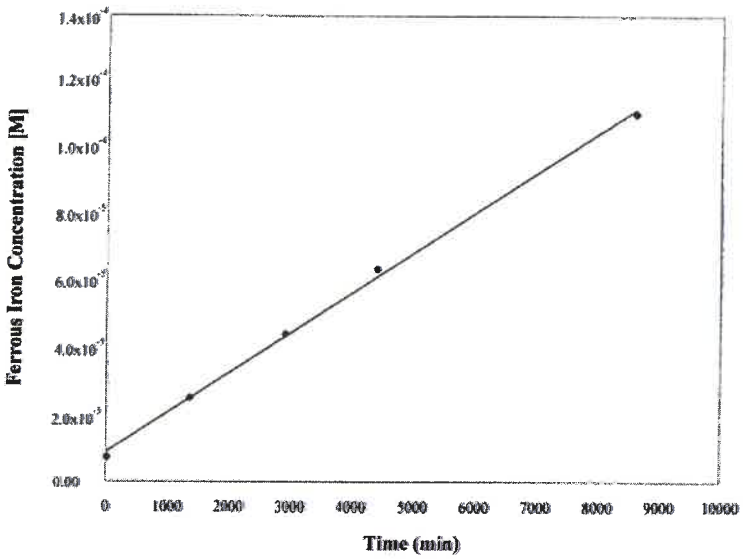

Obr. 7. Graf oxidace iontem $Fe^{3+}$ v pH = 2,50; 25°C; $Fe_{int}^{3+}$ = 1 x $10^{-3}$ mol/l (Janzen et al., 2000).

### 2.3.1.3 Neoxidační rozpouštění

Experimenty byly provedeny, aby se určil příspěvek neoxidačního rozpouštění na uvolňování železa z pyrhotinu. Průměrná rychlost byla 5 x $10^{-10}$ ± 3 x $10^{-10}$ mol .$m^{-2}$.$s^{-1}$. Graf na Obr. 8 ukazuje, že produkce železa byla konstantní po dobu 6 dní. Ačkoli se produkce železa zvyšovala s časem, hodnoty sulfátů zůstaly nezměněné a kolísaly kolem limitu detekce. Jak Janzen et al.(2000) předpokládali síra z pyrhotinu zůstala v redukovaném stavu ($S^{-2}$) během rozkladu.

| Pyrrhotite sample | Pyrrhotite dissolution (mol $m^{-2} \cdot s^{-1}$) |
|---|---|
| Po-M-1-93 | $8.24 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-2-94 | $3.53 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-3-94 | $4.72 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-4-94 | $9.21 \times 10^{-11}$ |
| Po-C-5-94 | $1.67 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-6-94 | $6.11 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-7-94 | $3.24 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-8-94 | $9.32 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-9-91 | $3.70 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-15-93 | $9.20 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-17-93 | $4.76 \times 10^{-10}$ |
| Po-M-19-94 | $4.75 \times 10^{-10}$ |
| Mean | $5 \times 10^{-10}$ |
| standard error of mean | $9 \times 10^{-11}$ |

Tab. 4. Rychlosti neoxidačního rozpouštění pyrhotinu v pH = 2,75; 25°C (Janzen et al., 2000).




Obr. 8. Graf neoxidačního rozpouštění pyrhotinu v pH = 2,75; 25°C (Janzen et al., 2000).

Na základě uvolněného železa při různých teplotách byla spočítána aktivační energie pro oxidaci pyrhotinu kyslíkem a železitým iontem od 47 do 63 kJ/mol.
Krystalická struktura nebo obsah stopových kovů neměly shodný nebo systematický vliv na rychlost oxidace.
Neoxidační rozpouštění by v budoucnu mohlo být významné například při ukládání hlušin z těžby pod hladinu vody.

## 2.4 Měření rychlosti oxidace pyritu kyslíkem pomocí vibrační spektroskopie

Jak již bylo zmíněno výše k oxidaci pyritu dochází hlavně díky dvěma oxidantům. Při nízkých pH ( < 3.5 ) a zároveň vysokých ( > 3,5) je $O_2$ účinným oxidantem, nicméně v nízkých pH je $Fe^{3+}$ dominantnějším oxidačním činidlem.
Borda et al. (2004) studoval oxidaci pyritu pomocí ATR-FTIR spektroskopie. Tato studie byla zaměřená na postupnou oxidaci disulfidických skupin ($S^{-2}$) použitím ATR průtokové reakční cely a fotochemické ATR průtokové reakční cely. Oxidace pyritu byla zkoumána ve 2 podmínkách, ve tmě a pod ozářením viditelným a UV světlem. Toto studium prokázalo přítomnost rozmanitých sloučenin kyslíku a síry (S-O) adsorbovaných na povrchu pyritu během oxidace. Byl pozorován síran ve vnější oblasti sférického komplexu a thiosíran v monodentátním komplexu. Počátečním krokem oxidace je

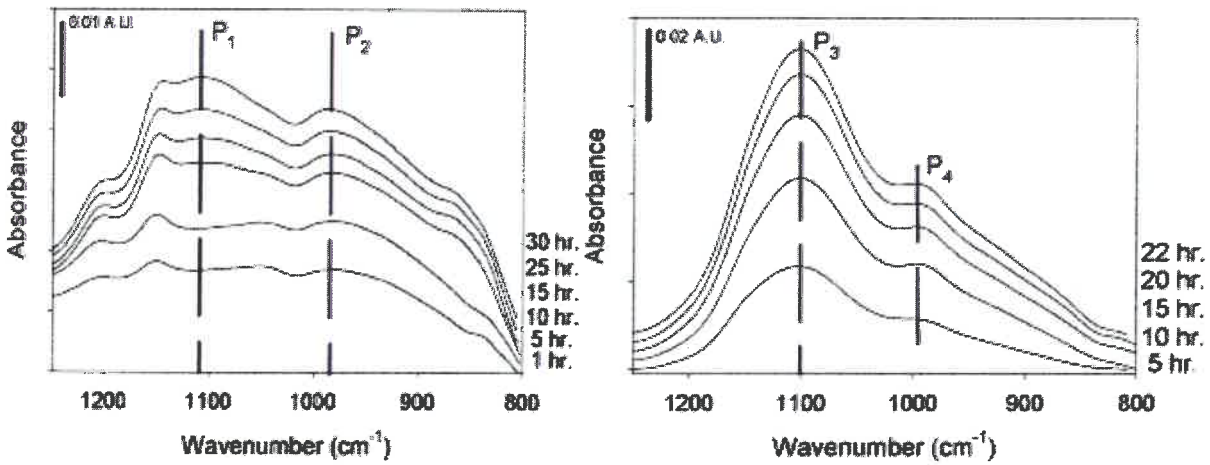
adsorbce kyslíku v místě železa a vytvoření Fe-O vazby na povrchu pyritu. Borda et al. (2004) navrhl, že konečným krokem je vygenerování $SO_4^{-2}$, který zůstává zpočátku adsorbovaný ve vnějších sférických komplexech. Toto počítá s přenosem 7 elektronů během reakčních kroků převádějících disulfid ( $S^{-1}$) na síran ( $S^{+6}$).

### 2.4.1 Naměřené výsledky

Experimenty byly prováděny v obou podmínkách (tma, UV) při pH 2,5; 5,6. K překonání relativně pomalé oxidaci povrchu pyritu kyslíkem byl roztok zahřát tak, aby se oxidační produkty tvořily v rozumném čase (20-30 hod). Vibrační energie přímo souvisí s konstantní vazebnou silou. Změny ve vibračních režimech mohou být interpretovány jako změny v absorpčním chování forem, stejně jako měnící se silové konstanty vazeb při adsorpci. Počet vrcholů je odvozený z teorie grup založené na symetrii molekul a je také instruktivní při přidělování spekter adsorbovaným komplexům. (Borda et al., 2004)

#### 2.4.1.1 Průtokové experimenty ve tmě

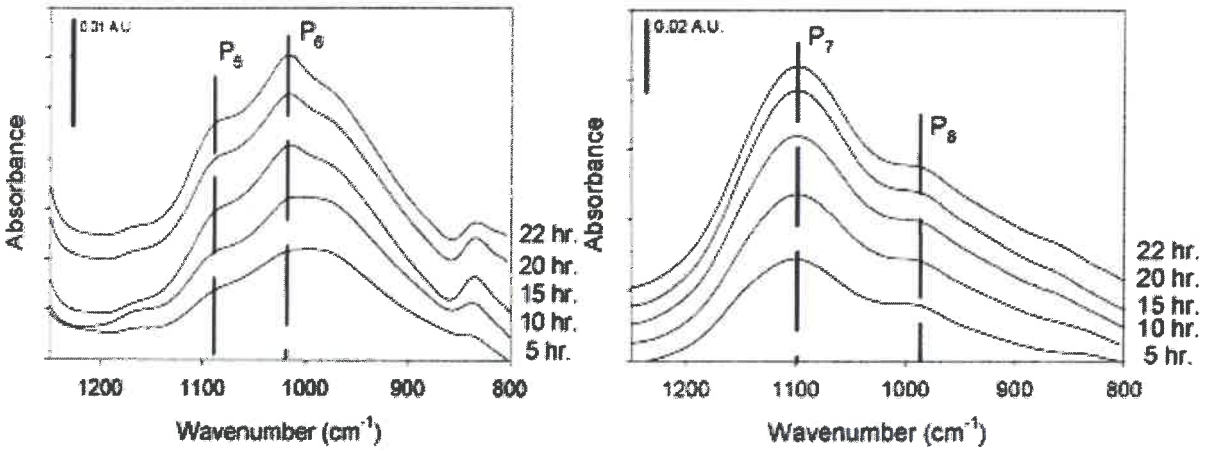
Výsledky experimentů oxidace za tmy jsou zaznamenány v grafech na Obr. 9 při pH 2,5 a 5,6. Jsou zde zřetelně rozeznatelné dvě sady spektra. Spektrum při pH 2,5 ukazuje dva píky, $P_1$ je široký se dvěmi výškovými maximy, jeden v 1110 $cm^{-1}$ a druhé v 1150 $cm^{-1}$, $P_2$ má střed umístěný v 990 $cm^{-1}$. Spektrum ukazuje poměr $P_1$:$P_2$ blízký 1:1.
Poměr $P_3$ : $P_4$ je blízký 1:2 a je zde malé rozšíření vln na konci spektra.



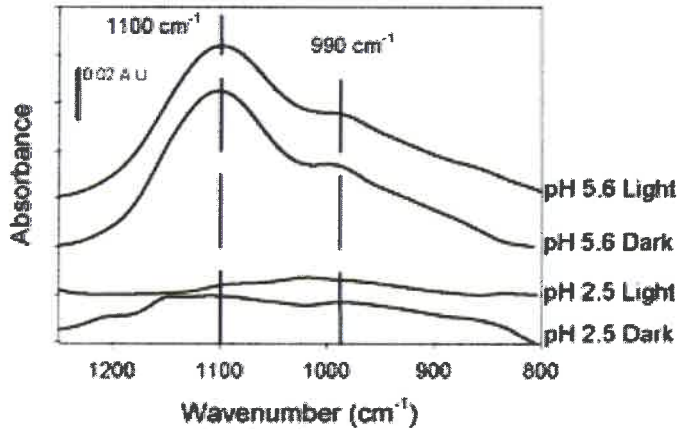

Obr. 9. Graf spektra naměřeného během 30 hodin. Pyrit je vystavený oxidaci čistým $O_2$, pH = 2,5 za tmy použitím průtokové metody. Graf spektra naměřeného během 22 hodin při pH = 5,6. $P_1$ a $P_2$ ($P_3$, $P_4$) reprezentují nejvýznamnější píky spektra. Spektrum je pro přehlednost v kontrastu s absorbancí (Borda et al., 2004).

#### 2.4.1.2 Fotochemické průtokové experimenty

Jak ukazují grafy na Obr. 10. při pH 2,5 jsou nejvíce viditelné rozdíly oproti spektru naměřeném ve tmě. $P_5$ je nazván pro usnadnění a reprezentuje rameno lokalizované blízko 1090 $cm^{-1}$. Nejvýraznější odlišnost od temnostního spektra je v intenzitě poměru píků z $P_1$:$P_2$ (1:1) na přibližně $P_5$:$P_6$ (1:2). Poměr intenzity píků při pH 5,6 je $P_7$:$P_8$ (2:1).




Obr. 10. Grafy spektra naměřeného během 22 hodin vystavení pyritu působení čistého $O_2$ při hodnotě pH 2,5 (a pH 5,6) použitím průtokové metody a ozařování UV světlem (Borda et al., 2004).




Obr. 11. Graf finálního spektra vybrané pro každou experimentální podmínku (Borda et al., 2004).

Souhrnný graf na Obr. 11. zobrazuje nejdelší časové období oxidačních spekter ve všech podmínkách a zdůrazňuje významnou nesouměrnost každého tvaru píku, což potvrzuje, že existuje více než jedna povrchová forma ve všech experimentálních podmínkách. Píky v 1210 cm-1 a 860 cm-1 ukazují, že je na povrchu pyritu přítomno významné množství hydrogensíranu jak ukazuje Tab. 5. Vytěžené haldy z dolů jsou často vystavené periodickému proudění dešťové vody. Když je přítomné významné množství hydrogensíranu, vysoké koncentrace kyseliny mohou bát uvolněny do prostředí a mít za následek potenciálně škodlivé účinky. Ve vyšších pH hydrogensíran chybí, spektrum ukazuje poměr $P_3$:$P_4$ (2:1), což naznačuje, že $P_3$ (1105 $cm^{-1}$) je přidružené k přítomnému síranu.

| Sulfoxyanion | Sulfur oxidation state | Coordination | $\nu_1$ ($cm^{-1}$) | $\nu_3$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Sulfate[c] | VI | Outer-sphere | NA or 975 | 1100–1140 |
| Sulfate[b] | VI | Monodentate | 975 | 1050, 1160 |
| Sulfate[b] | VI | Bidentate | 975–1000 | 1075, 1175, 1210 |
| Bisulfate[b] | VI | Outer-sphere | 890 | 1040, 1210 |
| Sulfite[c] | IV | Monodentate | 930 | 1130 |
| Thiosulfate[d] | II | Monodentate | 1000 | 1130 |
| Thiosulfate[d] | II | Bridging | 1030 | 1200 |

Tab. 5. Přehled maximálních píků vybraných sulfooxidů v koordinačních komplexech (Borda et al., 2004).

Borda et al. (2004) měl za cíl pomocí ATR-FTIR spektroskopie zkoumat povrchové sulfo-oxy sloučeniny utvořené během oxidace pyritu. Ačkoli nebylo možné zcela přiřadit všechny S-O formy,

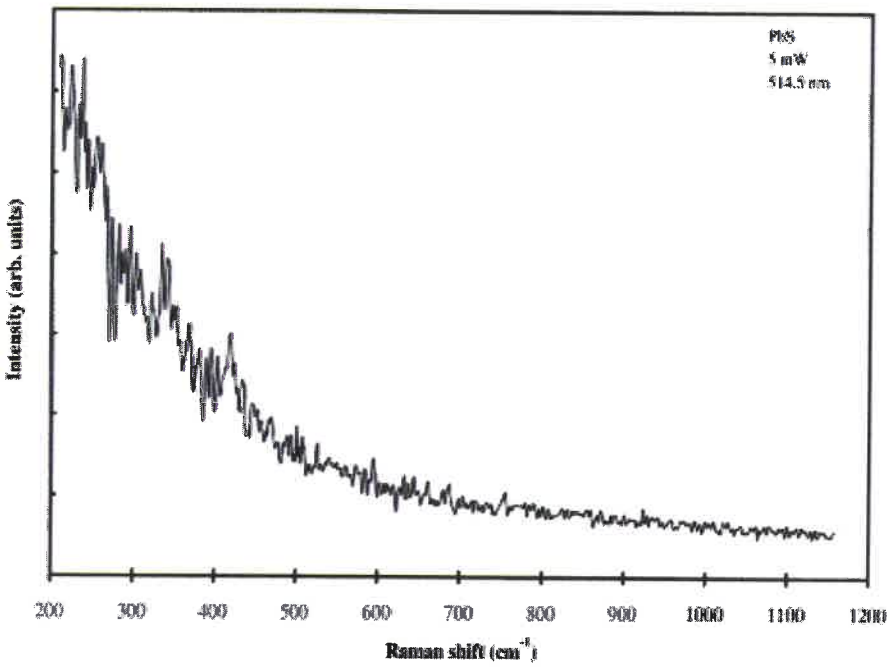
které přispívají ke změřenému spektru, přítomnost nejméně dvou forem je ve shodě se stupňovitými oxidačními kroky, které byly předtím předpokládány.
Výsledky také potvrzují, že mechanismus oxidace pyritu molekulárním kyslíkem je ovlivněn světlem a pH. Tyto efekty nebyly plně vysvětleny, nicméně charakteristika povrchových S-O forem během tohoto procesu je důležitým krokem vpřed.

## 2.5 Pozorování oxidace galenitu užitím Ramanovy spektroskopie

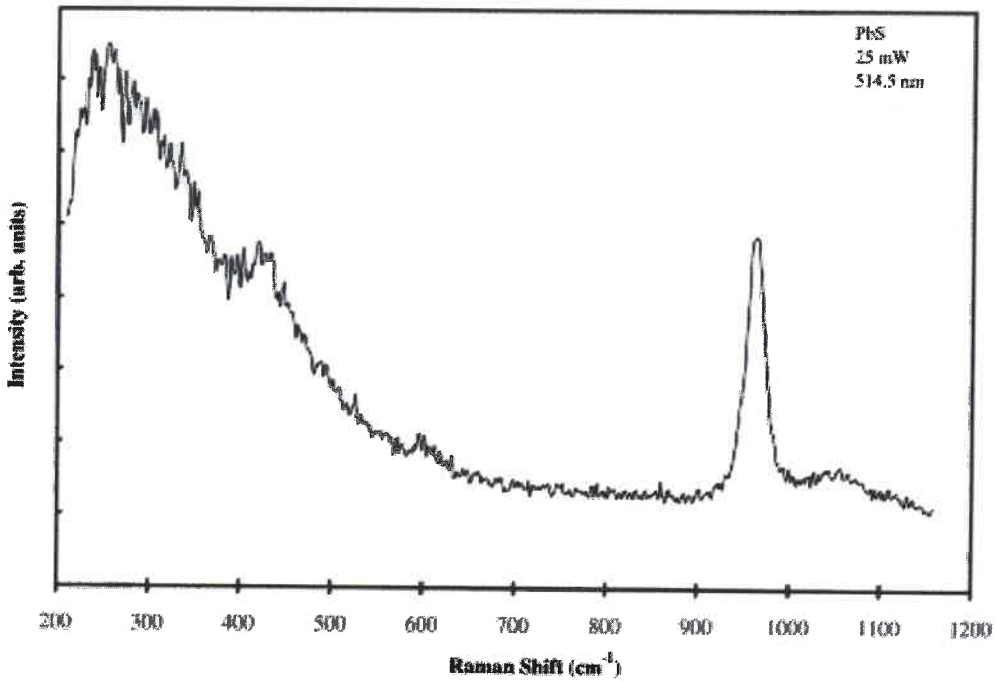
Shapter et al. (2000) využili Ramanovu spektroskopii na zkoumání oxidace povrchu galenitu také pro její nedestruktivní povahu. Kvůli necitlivosti tradiční Ramanovy spektroskopie v detekci povrchových procesů, byla využita Spektroskopie povrchově zesíleného Ramanova rozptylu (SERS). SERS zahrnuje studium materiálu na zdrsnělé kovové vrstvě (Ag, Cu, Au), která vede ke zvýšení normálně slabých Ramanových sil.
Shapter et al. (2000) studovali oxidaci galenitu v pokojové teplotě (nízký výkon laseru) a při zvýšené teplotě (vysoký výkon laseru) použitím kolmého dopadu zpětného rozptylu ramanovy mikrosondy.

### 2.5.1 Ramanovo spektrum při nízkém a vysokém výkonu laseru

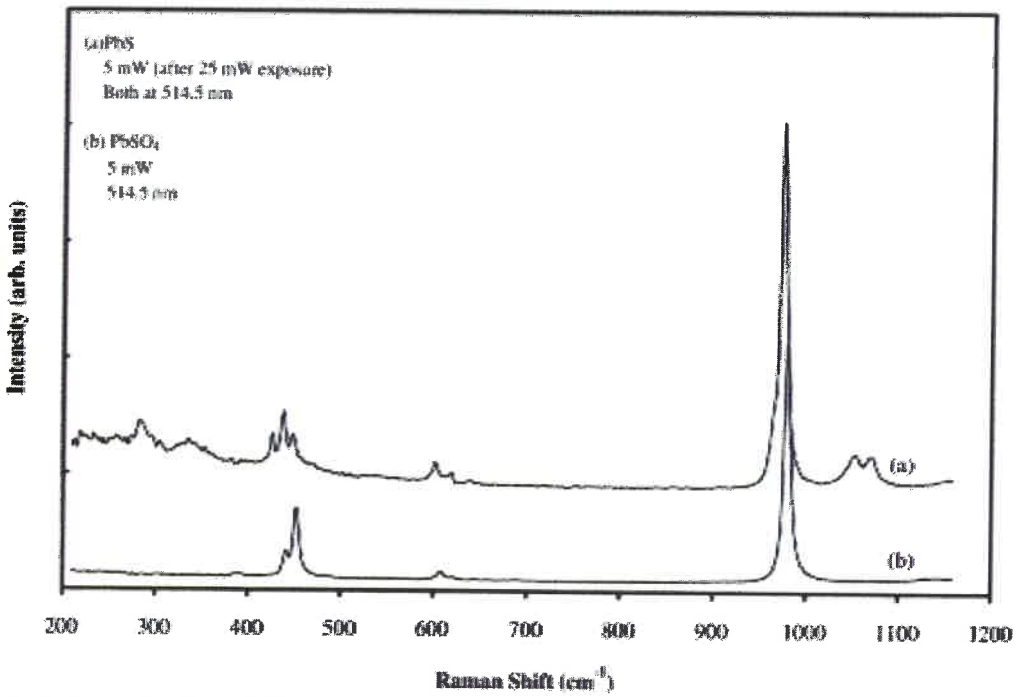
Ramanovo spektrum čerstvě uštípnutého monokrystalu galenitu je na Obr. 12. Jak bylo očekáváno, díky krystalické struktuře typu kamenné soli, nebyl pozorován žádný pík. Bylo zaznamenáno spektrum čistého galenitu s pomocí relativně nízkého výkonu laseru (asi 5 mV). Zvýšení výkonu laseru na 25 mV vede k okamžitému pozorování několika nových píků s nejintenzivnějším výskytem v 962,6 cm-1 jak ukazuje graf na Obr. 13. Vysoká teplota povrchu indukovaná laserem vede k rychlé oxidaci galenitu na sulfát a oxysulfáty. Vizuální pozorování temné skvrny v ohnisku laseru potvrdilo reakci. Vzorek byl ponechán několik dní v pokojové teplotě bez ozařování. Nenastala žádná změna a nebyl objeven žádný nový pík, což potvrdilo, že k rychlé oxidaci je potřeba vysoké teploty.
Sulfát vyprodukovaný následkem oxidace galenitu za vysoké teploty se vyznačuje rozeklanými vrcholy v 426, 438, 1060 a 1071 $cm^{-1}$ jak ukazuje Obr. 14 (Shapter et al., 2000).




Obr. 12. Graf Ramanova spektra čistého galenitu s použitím nízkého výkonu laseru (asi 5 mV v 514,5 nm) (Shapter et al., 2000).




Obr. 13. Graf Ramanova spektra čistého galenitu s použitím vysokého výkonu laseru (asi 25 mV v 514,5 nm) (Shapter et al., 2000).




Obr. 14. Ramanovo spektrum čerstvě oxidovaného galenitu v pokojové teplotě (a) a anglesitu ($PbSO_4$) (b) v pokojové teplotě (Shapter et al., 2000).

Je těžké změřit přesnou teplotu povrchu pod ozářením při vysokém výkonu laseru. Skutečnost, že jsou pozorovány oxysulfáty naznačuje teplotu kolem 900°C. Poměrné množství oxysulfátů se mění každým dnem, což může být dáno změnou vlhkosti vzduchu nebo obtížnému zaostřování laseru pokaždé na úplně stejný bod.

Povrchová oxidace galenitu v pokojové teplotě nebyla Ramanovou mikrosondou pozorovatelná. Zvýšení teploty povrchu vedlo k rychlé oxidaci s produkcí oxysulfátů PbO.PbSO4, 3PbO.PbSO4 a 4PbO.PbSO4. Tyto oxysulfáty se vyznačují několika píky, včetně píku nízké frekvence, který byl

definitivně přiřazen k oxysulfátové formě. V této reakci není žádný důkaz produkce jednoduchých olovnatých oxidů (Shapter et al., 2000).

## 2.6 Měření rychlosti oxidace sulfidů pomocí vsádkových a kolonových experimentů

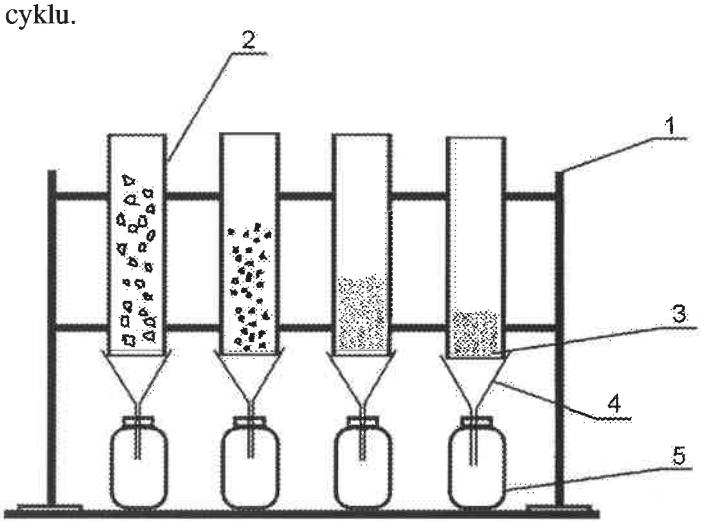
Mihaljevič et al. (2004) zpracovali studii zabývající se oxidací sulfidů doprovázejících zlatonosné rudy. Vyskytují se buď jako rozptýlená zrna nebo jako malé žíly až 5 mm silné. Ve studované oblasti Západní Mokrsko mají sulfidy zvýšený obsah arsenu. Možná mobilizace tohoto As musí být brána v potaz během případné těžby v oblasti Západní Mokrsko, kvůli blízkosti zdroje pitné vody řeky Vltavy. Experimenty byly provedeny dvěmi odlišnými způsoby a porovnány.

### 2.6.1 Vsádkový experiment

Vzorek horniny byl nejprve chemicky analyzován pomocí volumetrické analýzy, gravimetrie a spektrofotometrie. Stopové prvky byly určeny pomocí FAAS. Vzorek byl dále upraven drcením a prosévánim na 4 zrnitostní frakce: f1 (5 - 2 mm), f2 (2 - 1 mm), f3 (1 – 0,064 mm) a f4 (< 0,064 mm). Jednotlivé zrnitostní frakce byly vyluhovány v 1 l PE lahvích s poměrem pevné látky a roztoku 1:10. Loužící roztok odpovídal průměrnému složení srážkové vody v Pražském regionu, pH 4,51. Přibližně 15 ml vzorku bylo odebíráno v pravidelných intervalech a filtrováno skrz 0,45 μm membránový filtr. Celý pokus trval 21 dní při teplotě 25°C, během níž nádoby rotovaly v otáčkách 220 za minutu.
Naměřené hodnoty Eh kolísaly v rozsahu 550 – 650 mV a pH kolísalo v rozsahu 7,3 – 8,8. Změna pH z 4,5 na více než 7 byla pozorována po prvních 24 hodinách experimentu. Koncentrace sulfátových iontů rostla s časem a byla nepřímo úměrná průměru zrn jednotlivých zrnitostních frakcí. Koncentrace As kolísaly v rozmezí 42 – 69 μg/l a podobně jako koncentrace železa nebyly závislé na čase nebo zrnitostní frakci jak ukazuje Obr. 16. (Mihaljevič et al., 2004)

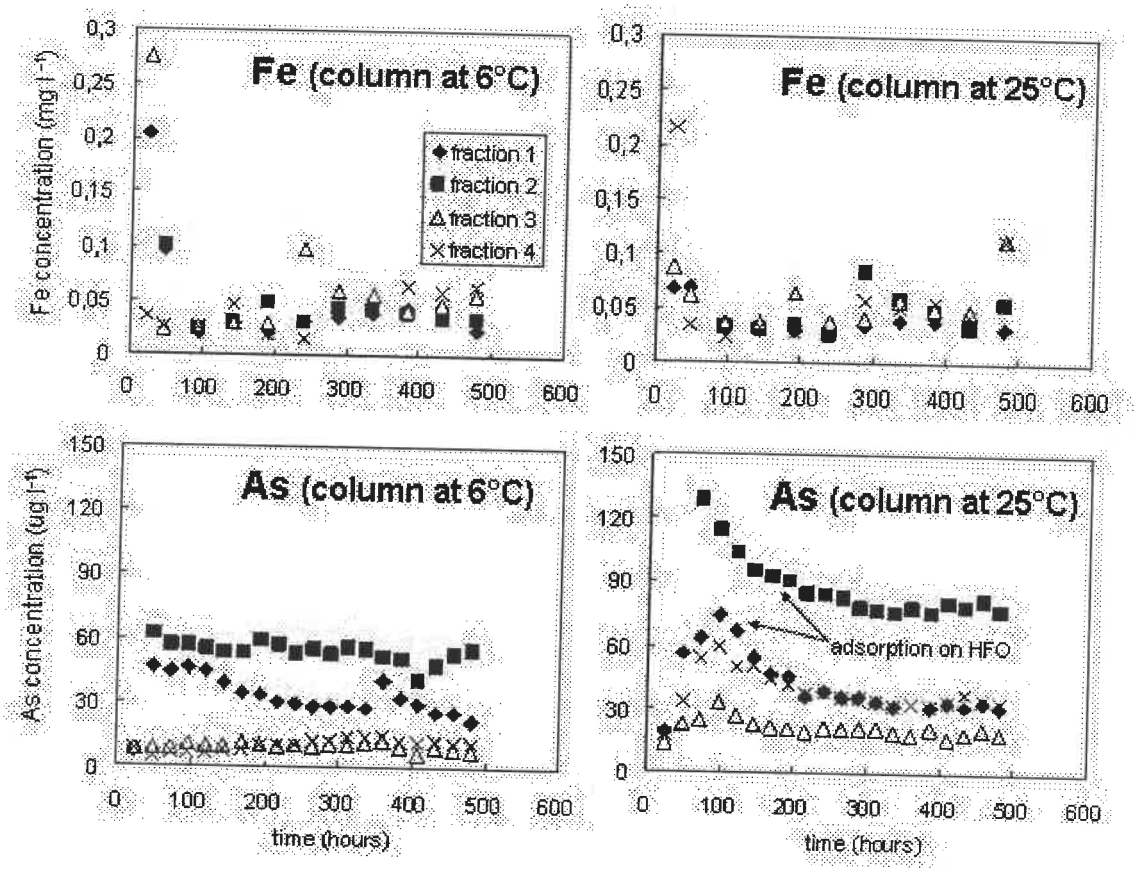
### 2.6.2 Kolonový experiment

Čtyři loužící kolony o průměru 7,1 cm a výšce 29 cm (Obr. 15) byly naplněny dostatečným množstvím jednotlivých zrnitostních frakcí tak, že každý sloupec obsahoval materiál se specifickým povrchem přibližně 1100 $m^2$ (f1 – 1100g, f2 - 512g, f3 - 80g, f4 -12g). Každý den po dobu jednoho měsíce bylo 110 ml loužícího roztoku aplikováno do každého sloupce. Kolonové experimenty byly vykonány při teplotě 25 ± 2 °C v klimatizované laboratoři a při teplotě 6 ± 2 °C v chladící skříni. Nižší teplota odpovídala průměrné roční teplotě v oblasti. Vyšší teplota odpovídá zrychlenému loužícímu cyklu.




Obr. 15. Loužící aparatura: Rám (1), PE loužící válec (2), nylonová síť (3), skleněný trychtýř (4), nádobky o velikosti 500ml (5) (Mihaljevič et al., 2004)

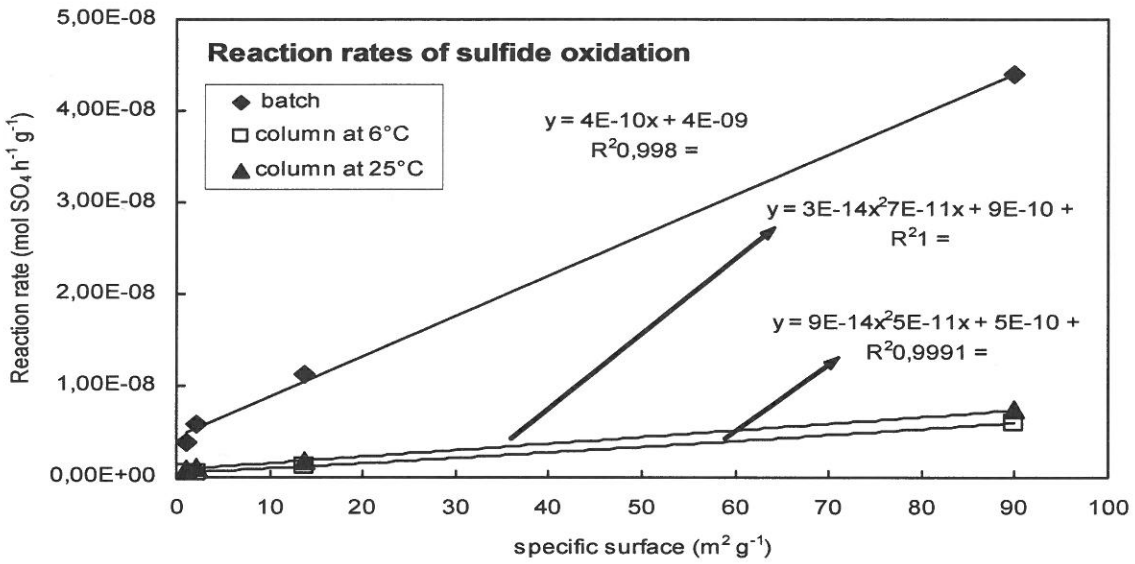
Eh hodnoty kolonových experimentů kolísaly v rozmezí 620 – 780 mV. Hodnoty pH vykazovaly menší rozptyl než ve vsádkových experimentech, v rozsahu 7,3 – 8,1. Výluh z kolonového experimentu vykazoval nižší koncentrace sulfátových iontů. Koncentrace sulfátových iontů ve filtrátech byly závislé na množství rudy umístěné v jednotlivých sloupcích. Množství vyluhovaných sulfátů ve 25 °C bylo přibližně dvojnásobné než v 6°C. Koncentrace železa ve filtrátech sloupcového experimentu byly přibližně o řád nižší než ve vsádkovém experimentu. Množství arsenu louženého v kolonovém experimentu se snižovalo v pořadí f2>f1>f3,f4 (6 °C) a f2>f1>f4>f3 (25 °C), to znamená, že nekorespondovalo se specifickou plochou povrchu a nebylo také závislé na množství rudního materiálu umístěného ve sloupcích. Obsah As ve filtrátech byl ale závislý na teplotě, při které byly experimenty uskutečněny. Zatímco množství extrahovaného As se mírně snížilo v 6 °C, ve 25 °C se koncentrace snížily téměř k jedné polovině původní hodnoty (Obr. 16.).




Obr. 16. Koncentrace železa a arsenu ve výluhu sloupcového experimentu při teplotě 6 a 25 °C (Mihaljevič et al., 2004).

### 2.6.3 Výpočet rychlosti

Reakční rychlosti vsádkových a sloupcových experimentů byly vypočítané z koncentrací sulfátových iontů na základě celkového množství sulfátu, které se uvolnilo během celé studované doby a vztahující se k jednomu gramu zvětralé rudy.




Obr. 17. Reakční rychlosti oxidace sulfidů jako funkce specifického povrchu vzorků (Mihaljevič et al., 2004).

Hodnoty pH dvou uskutečněných typů experimentů byly ovládány hlavně karbonátovou rovnováhou a oxidací obsažených sulfidů. Prudké zvýšení hodnoty pH bylo dokázáno zvláště v dávkovém experimentu a byl striktně související se silnou pufrační kapacitou vápence obsaženého v rudě. Nižší rozkládání a celkově nižší hodnoty pH byly pozorovány v kolonových experimentech. Uzavřená nádoba vsádkového experimentu a omezený kontakt s atmosférickým $CO_2$ mohl vést k vyššímu pH roztoku tvořeného v dávkovém loužení rudy. Srovnání chování As v 6 a 25 °C kolonového experimentu signalizuje, že As a Fe jsou oxidovány v různých rychlostech. Ve vyšších teplotách bylo uvolněno více As. Jak odhalily naše kolonové experimenty, vzrůst koncentrace $SO_4^{2-}$ potvrzuje, že oxidace sulfidů probíhala postupně během celého experimentu. Nicméně uvolňování Fe a As je přímo provázáno a je pravděpodobně řízeno druhotnými procesy stejně jako během dávkových experimentů. Ve skutečnosti je nově formovaný HFO znám tím, že je účinným sorbetem pro mobilní arzen. Pokles Fe a As koncentrací ve filtrátu naprosto jasně souvisí se sekundární formací HFO a následnou adsorpcí As na jejich povrchu.

Množství arsenu ve filtrátech odráželo nejen oxidaci samotnou, ale také množství vylouhovaného materiálu. Zajímavé je, že nejvyšší množství arsenu bylo vylouhovánu z frakce f2 v kolonovém experimentu při obou teplotách (Obr. 16). Účinek velikosti zrna na loužící chování As může být zakryt nehomogenností obsahu sulfidu v hrubějších zlomcích f1 a f2. Několik malých zrn sulfidů nestejnorodě nalepených uvnitř rudy minerálu by mohlo být původem tohoto jevu.

Zlomek s nejmenší specifickým povrchem, ale největší vzorovou hmotností (f1) vykazoval nejvyšší koncentraci uvolněných $SO_4^{2-}$ iontů. Tento rozdíl byl eliminován vztažením množství uvolněné $SO_4^{2-}$ k hmotnosti vzorku a množství sulfidů obsažených při výpočtu reakční rychlosti. Reakční rychlosti vsádkových experimentů byly téměř o řádovou hodnotu vyšší než kolonových experimentů. Rychlosti u kolonových experimentů byly nižší než rychlosti u průtokových oxidačních experimentů uskutečněných např. Nicholsonem v roce 1998. Počáteční zvýšení koncentrace u $SO_4^{2-}$, Fe a As ve filtrátech z kolonových experimentů odráží přizpůsobení pH v této interakci a také oxidaci povrchu jednotlivých zrn, která se vyskytla před současným loužením a byla pozorována v podobných experimentech.

Srovnání kolonových a vsádkových experimentů ukázalo rozdíly mezi rychlostí oxidace sulfidu u zlatých rud s arzenem. Vsádkový experiment poskytl rychlou informaci o rovnováze a produktech reakce v interakci vody a horniny. Kolonový experiment naopak lépe reflektuje skutečný přirozený systém, ale jeho interpretace jsou více komplikované a vyžadují více experimentálních dat. Průběh

zvětrávání zlatonosného rudního depozitu ze Západního Mokrska byl ovlivněn hlavně přítomnými uhličitany, který ovlivnily hodnoty pH interreagujícího roztoku. Hydratované oxidy železa a $SO_4^{-2}$ ionty byly/jsou tvořeny během oxidace sulfidů za daných okolností. HFO jsou důležité sorbety mobilizující As. Rychlost oxidace sulfidů je přímo úměrná specifickému povrchu ploch luhovaných vzorků. V rozechvěném vsádkovém experimentu je oxidační rychlost řádově výše než ve stálém kolonovém pokusu. Vyšší rychlost byla dána vyjmutím HFO z reakčního povrchu, a měla za následek rychlejší průnik molekulárního kyslíku k neoxidovaným částem minerálních zrn. Množství As ve filtrátech je závislé na kombinaci počtu pokusných podmínek, zvláště na velikosti zrna, váze vzorku a teplotě. (Mihaljevič et al., 2004).

## 3. ZÁVĚR

Schopnost analyzovat oxidovaný povrch in situ a schopnost odvozovat relativní reakční kinetiku reprezentuje značný pokrok ve studiích oxidace sulfidů. Cílem této práce bylo poukázat na několik možných způsobů zjišťování rychlostí oxidace sulfidů. Moderní studie zabývající se mechanismy oxidace sulfidů se shodují na faktu, že $Fe^{3+}$, $O_2$ a $H_2O_2$ jsou nejvýznamnějšími oxidanty. Z výsledků jednotlivých experimentů vyplývá, že při oxidaci dochází ke vzniku nových forem - sulfátů, hydroxidů, sulfoxianiontů, hydratovaných železných oxyhydroxidů ($FeOOH.nH_2O$), oxyhydroxidů (e-FeOOH), jarositu (vodnatý sulfát s obsahem železa $K_2Fe_6(SO4)_4.(OH)_{12}$). Oxidace sulfidů je silně ovlivňována pH, teplotou, specifickým povrchem, parciálním tlakem a přítomností acidofilních bakterií. Mechanismus oxidace je navíc ovlivňován světelným zářením.
V mírně kyselém pH se pyrit rozkládá převážně na sulfáty, ale s klesající kyselostí se oxidace pyritu uskutečňuje také během utváření elementární síry. Minimální oxidační rychlost pyritu byla pozorována v okolí neutrálního pH.
Na vzorku pyrhotinu bylo provedeno měření příspěvku neoxidačního rozpouštění, které by mohlo být využíváno v případném uskladňování hlušin z těžby pod hladinou vody.
Experimenty mají za cíl co nejlépe popsat vlivy oxidace sulfidů na životní prostředí, aby mohlo být předcházeno případným negativním dopadům spojených s těžbou sulfidických rud.

## 4. POUŽITÁ LITERATURA

### A.Článek v zahraničním odborném periodiku

Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J.J., Behra, P., 1998. Surface Oxidation of Pyrite as a Function of pH. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2839-2845

Borda, M.J., Strongin, D.R., Schoonen, M.A., 2004. V A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1807-1813

Janzen, M.P., Nicholson, R.V, Scharer, J.M., 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1511-1522

Jerz, J.K., Rimstidt, J.D., 2004. Pyrite oxidation in moist air. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 701-714

Mihaljevič, M., Sisr, L., Ettler, V., Šebek, O., Průša, J., 2004. Oxidation of As-bearing gold ore – a comparison of batch and column experiments. *Journal of Geochemical Exploration* 81, 59-70

Nicol, M.J., Lázaro, I., 2002.The role of $E_H$ measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals . *Hydrometallurgy* 63, 15-22

Raichur, A.M., Wang,X.H., Parekh, B.K., 2000. Quantifying pyrite surface oxidation kinetics by contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 167, 245-251

Rimstidt, J.D., Vaughan, D.J., 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 873-880

Shapter,J.G., Brooker,M.H., Skinner, W.M., 2000. Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy. *Int. J. Miner. Process.* 60, 199-211

### B. Nepublikovaná práce

Divíšková E., 2006, *Využití chemiluminiscence ve studiu biooxidace sirných látek.* Bakalářská práce, katedra biochemi, PřF MU, Brno, 42 str.

### C.WWW stránky

http://lms.vscht.cz/Zverze/IR/Atr.html, 20.4.2008
http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-04252002-125213/unrestricted/JerzDissertation.pdf, 19.4.2008
http://skripta.dictor.net/genet_min/g_35.php, 21.2.2008