

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

Zvětrávání arsenopyritu v lesních půdách
v acidifikovaném prostředí

Weathering of arsenopyrite in soils in acidified
environment

Diplomová práce

Bc. Lenka Soukupová



Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha 2010

ABSTRAKT

Zvětrávání arsenopyritu (FeAsS) bylo zkoumáno v oblasti studijní plochy Načetín v Krušných horách na třech lokalitách s různým vegetačním pokryvem (porost buku lesního, smrku obecného a nezalesněná plocha). Vzorky arsenopyritu byly umístěny do jednotlivých půdních horizontů (organický horizont, A, B a C-horizont pro lesní půdy; A, B a C-horizont pro nezalesněnou plochu), kde byly po dobu jednoho roku vystaveny působení okolních podmínek. Po ročním zvětrávání byly identifikovány vzniklé sekundární minerály a stanovena míra povrchové oxidace v závislosti na prostředí, v němž k oxidaci docházelo. Přes rozdílné fyzikálně-chemické parametry a obsah hlavních i stopových prvků v půdách daných lokalit, byl jediným zjištěným krystalickým sekundárním minerálem arsenu skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Přesto měly tyto rozdíly vliv na množství vzniklého skoroditu. Nejvyšší koncentrace skoroditu vykazovala zrna arsenopyritu z bukového porostu, nejnižší naopak ta z nezalesněné plochy.

SUMMARY

The weathering of arsenopyrite (FeAsS) has been studied at the experimental site Načetín in the Ore Mountains, Czech Republic. There were chosen three areas with different vegetation (beech, spruce and unforested areas) at this site. The arsenopyrite samples were placed in all soil horizons (litter, horizons A, B and C for forest areas; horizons A, B and C for unforested area), where they were exposed to ambient conditions for one year. After one-year weathering, the newly formed secondary minerals were identified and the rate of surface oxidation was determined, both depending on the environment of oxidation. Although physical-chemical parameters and content of main and trace elements of the studied soils varied, the only detected crystalline secondary mineral of arsenic was scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nevertheless, these differences affected the amount of formed scorodite. The highest concentrations were determined on the surface of the arsenopyrite grains that oxidized in the beech stand, conversely the lowest concentrations were determined on the arsenopyrite grains from the unforested area.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením školitele Prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc. a veškeré použité prameny jsou řádně citovány v seznamu literatury.

V Praze, dne 23. 4. 2010

.....

Lenka Soukupová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat celé řadě lidí, kteří se na studiu zvětrávání arsenopyritu podíleli. Analýzu půdních výluhů provedli Lenka Jílková (HPLC) a Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc. (ICP-MS), analýzu sekundárních minerálů vzniklých na zrnech arsenopyritu Mgr. Petr Drahoš, Ph.D. (XRD) a Radek Procházka (SEM-EDS). Výluhy sekundárních minerálů analyzoval RNDr. Ondřej Šebek (ICP-OES). S přípravou všech výluhů pomáhala paní Marie Fayadová. Zejména bych pak chtěla poděkovat vedoucímu své diplomové práce Prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za odborné vedení, věcné připomínky a neocenitelnou pomoc v průběhu celého procesu vzniku této práce. Dále bych ráda poděkovala také své rodině a přátelům nejen za podporu během celého studia, ale i za četné rady při psaní diplomové práce a následnou korekturu textu.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. CÍL PRÁCE.....	3
3. STUDOVANÉ MINERÁLY.....	4
3.1 Arsenopyrit	4
3.1.1 Mineralogie	4
3.1.2 Stabilita	5
3.1.3 Povrchová oxidace	7
3.2 Skorodit.....	13
3.2.1 Mineralogie	13
3.2.2 Stabilita	13
4. ZÁJMOVÉ ÚZEMÍ.....	17
4.1 Stav životního prostředí	18
4.1.1 Historický vývoj.....	18
4.1.2 Současná situace.....	19
4.2 Lokalita	24
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
5.1 Analýza půd	26
5.1.1 Fyzikálně-chemické parametry	26
5.1.2 Metoda vodných výluhů (Lin 1997).....	26
5.1.3 Optimalizovaná sekvenční BCR extrakce (Sutherland a Tack 2001)	27
5.1.4 Analýza výluhů	28
5.2 Analýza zrn arsenopyritu	28
5.2.1 Rentgenová difrakční analýza	28
5.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie	29
5.2.3 Extrakce pomocí HNO ₃	29
6. VÝSLEDKY	30
6.1 Analýza půd.....	30
6.1.1 Fyzikálně-chemické parametry	30
6.1.2 Stanovení vlastností a prvkového složení půd pomocí vodných výluhů.....	30
6.1.3 Obsahy As a As specie v půdách	33
6.2 Povrchová oxidace arsenopyritu	36
6.2.1 Rentgenová difrakční analýza	36
6.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie	36
6.2.3 Stanovení množství sekundárních minerálů pomocí HNO ₃ výluhů.....	40
7. DISKUZE	41
7.1 Složení sekundárních minerálů.....	41

7.2 Množství vzniklých sekundárních minerálů	42
7.3 Obsah arsenu v okolních půdách	43
8. ZÁVĚR.....	44
9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Krystalické tvary arsenopyritu (převzato z Manutchehr-Danai 2009).
- Obr. 2. Eh–pH diagram pro As–Fe –O–S systém (převzato z Craw a kol. 2003).
- Obr. 3. Eh–pH diagram pro systém As–H₂O (převzato z Dove a Rimstidt 1985).
- Obr. 4. Lokalita Načetín.
- Obr. 5. Těžba hnědého uhlí (1860-2002) a roční emise SO₂ (1986-2003) v České republice (převzato z Oulehle a kol. 2007).
- Obr. 6. Chemismus podkorunových srážek ve smrkovém porostu (převzato z Oulehle a kol. 2006).
- Obr. 7. Chemismus půdní vody v 30 cm (převzato z Oulehle a kol. 2006).
- Obr. 8. Chemismus půdní vody v 90 cm (převzato z Oulehle a kol. 2006).
- Obr. 9. Chemismus celkové depozice (převzato z Oulehle a kol. 2006).
- Obr. 10. Ca/Al a Mg/Al molární poměry v hloubce 30 cm a 90 cm (převzato z Oulehle a kol. 2006).
- Obr. 11. Chemismus jehlic (převzato z Oulehle a kol. 2006).
- Obr. 12. Obsah arsenu v půdách před začátkem a po ukončení experimentu.
- Obr. 13. Změny v obsazích As v jednotlivých extrakčních frakcích sekvenční BCR extrakce.
- Obr. 14. Detail zrna arsenopyritu zobrazeného pomocí sekundárních elektronů (A) a odražených elektronů (B), kulovité agregáty sekundárních minerálů (C), celé zrno arsenopyritu (D), naleptaný povrch arsenopyritu (E), vlákna polyamidového sáčku (F).
- Obr. 15. Detail zrna arsenopyritu zobrazeného pomocí sekundárních elektronů (A) a mapa distribuce kyslíku (B), síry (C), arsenu (D) a železa (E) ve stejné oblasti.
- Obr. 16. Množství vylouženého As, Fe a S z oxidovaných zrn arsenopyritu.

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. GPS souřadnice lokalit.

Tab. 2. Hloubky půdních horizontů.

Tab. 3. Přehled extrakčních činidel a získaných frakcí v jednotlivých krocích sekvenční BCR extrakční analýzy.

Tab. 4. Základní fyzikálně-chemické parametry studovaných půd.

Tab. 5. Vlastnosti a složení vodných výluhů půd.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

SEM-EDS – skenovací elektronová mikroskopie s energiově-disperzní spektroskopií

XRD – rentgenová difrakční analýza

XAS – rentgenová absorpční spektroskopie

XPS – rentgenová fotoelektronová spektroskopie

TEM – transmisivní elektronová mikroskopie

AFM – mikroskopie atomárních sil

STM – skenovací tunelová mikroskopie

STS – skenovací tunelová spektroskopie

ICP-EOS – emisní optická spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

SEA – sekvenční extrakční analýza

DON – rozpuštěný organický dusík

CEC – kationtová výměnná kapacita

EA – výměnná acidita

BS – nasycení bázemi

SEZNAM PŘÍLOH ZA TEXTOVOU ČÁSTÍ

Příloha I. Obsah As v půdách.

Příloha II. Množství Fe, As a S získané z povlaku sekundárních minerálů výluhem HNO_3 .

1. ÚVOD

Arsen je v nejrůznějších formách hlavní složkou více než 200 minerálů (Smedley a Kinniburgh 2002). Přibližně 60% z nich jsou arseničnany, 20% sulfidy a sulfosoli, 10% oxidy, zbylou část tvoří arsenitany, arsenidy a elementární arsen (Bowell a Parshley 2001). Většina z nich jsou rudní minerály nebo produkty jejich zvětrávání, nicméně tyto minerály jsou v přírodním prostředí relativně vzácné. Mezi nejznámější minerály arsenu patří arsenopyrit (FeAsS), realgar (AsS), a auripigment (As_2S_3), přičemž nejběžnějším z nich je arsenopyrit.

Arsenopyrit je minerál, jehož přirozený výskyt je spojen hlavně s hydrotermálními ložisky sulfidických rud a to především takových, které obsahují také měď, olovo, zinek, stříbro nebo zlato (Pokrovski a kol. 2002). Přestože tato ložiska jsou v mnoha případech předurčena k těžbě a dalšímu zpracování, samotný arsenopyrit je pro svůj limitovaný ekonomický význam většinou zařazen mezi pevné odpady vznikající těžbou. Arsenopyrit, který je ve formě odpadní suroviny vystaven působení atmosférických podmínek a povrchových nebo podzemních vod, je v novém prostředí nestabilní, podléhá zvětrávacím procesům a na jeho povrchu vznikají sekundární minerály arsenu (Drahota a Fillipi 2009). Všechny tři základní prvky obsažené v arsenopyritu, železo, arsen a síra, prochází během zvětrávání řadou redoxních reakcí (Beattie a Poling 1987; Buckley a Walker 1988; Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a kol. 1995; Nesbitt a Muir 1998; Schaufuss a kol. 2000; Costa a kol. 2002; Jones a kol. 2003; Mikhlin a kol. 2006). Produkty oxidace arsenopyritu, jako jsou kyslíkaté kyseliny arsenu a síry (H_3AsO_3 , H_3AsO_4 a H_2SO_4), jsou z environmentálního hlediska sledovány, neboť jejich uvolnění má za následek okyselení podzemních a povrchových vod odtékajících z oblastí oxidace, kromě toho jsou ve vysokých koncentracích pro biotu toxické. Arsen, jehož hlavním zdrojem v životním prostředí je oxidace arsenopyritu, je navíc jedním z tzv. metaloidů, u něhož byly prokázány karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky. Přesné stanovení formy, v níž se arsen vyskytuje, je velmi důležité, neboť toxicita, mobilita a schopnost adsorpce arsenu je závislá právě na jeho chemickém a oxidačním stavu. Například arsen ve formě As(III) oxyaniontů je pro životní prostředí toxický už v nízkých koncentracích (ppb). Chronické i akutní otravy arsenem z důvodů zvýšené koncentrace ve vodách byly zaznamenány po celém světě (Wang a Mulligan 2008).

Identifikace produktů povrchové oxidace arsenopyritu a stanovení jejich stability je proto důležitým krokem ke zjištění chování arsenu a možností jeho fixace nebo naopak uvolňování do okolního prostředí. Analytické metody používané pro stanovení forem arsenu v pevných fázích jsou velmi rozličné, ať už se jedná o jednoduché separační (extrakční) techniky založené na fyzikálněchemických vlastnostech nebo o detailní strukturní analýzu. Pomocí extrakčních technik se určuje potenciál daného materiálu uvolňovat arsen, zatímco spektroskopické techniky se používají k identifikaci převažující formy, v níž je arsen přítomen. Mezi nejběžněji používané metody při studiu sekundárních minerálů patří optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie kombinovaná s energiově disperzní

spektroskopii (SEM-EDS), rentgenová difrakční analýza (XRD), rentgenová absorpční spektroskopie (XAS), rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) a transmisivní elektronová mikroskopie (TEM). Optická mikroskopie, SEM-EDS a XRD, byly k analýze sekundárních fází vzniklých povrchovou oxidací arsenopyritu použity i v této práci.

Povrch zoxidovaného arsenopyritu se pokrývá řadou sekundárních fází převážně s obsahem železa a arsenu, méně často pak vznikají sloučeniny síry, přičemž vznik sekundárních minerálů je značně ovlivněn geochemickými podmínkami, které v daném prostředí panují. Srážecí a rozpouštěcí reakce jsou nejdůležitějšími procesy, které mohou ovlivňovat přítomnost arsenu v okolním prostředí jak v krátkodobém tak i dlouhodobém měřítku. Velmi běžné sekundární fáze jsou například nejrůznější hydroxidy a oxyhydroxidy železa, které na svůj povrch mohou adsorbovat arsen v podobě arseničnanů, v malé míře vznikají také sloučeniny síry a zastoupené jsou i samotné arsenitany a arseničnany. V počátečních fázích oxidace mohou vznikat také oxidy železa, ale ty na vzduchu brzy podléhají přeměně na hydroxidy. Sekundární arsenitany jsou v přírodě velmi vzácné, nejčastěji vznikají hydrotermálními alteracemi v mírně redukčních podmínkách. Oproti tomu sekundární arseničnany zahrnují rozsáhlou skupinu minerálů, které se vyskytují v nejrůznějších oxidačních prostředích.

Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je běžným produktem zvětrávání ložisek arsenopyritu a vyskytuje se tedy v oblastech zvýšené koncentrace arsenopyritu po celém světě (Dove a Rimstidt 1985; Zhu a Merkel 2001). Pokud je skorodit přítomen, výrazným způsobem může ovlivňovat koncentrace arsenu v podzemních a povrchových vodách (Dove a Rimstidt 1985), neboť jeho rozpustnost pravděpodobně udává horní limit koncentrace rozpuštěných arseničnanů. Většina prací zabývajících se skoroditem je zaměřena na experimentální stanovení stability skoroditu (Dove a Rimstidt 1985, 1987; Krause a Ettel 1988; Zhu a Merkel 2001; Bluteau a Demopoulos 2007). Přes velké množství publikací, které se zabývají rozpouštěním a srážením skoroditu, o kinetice rozpouštění skoroditu je toho známo jen málo (Harvey a kol. 2006).

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce je posouzení vlivu různého vegetačního pokryvu na povrchovou oxidaci arsenopyritu v acidifikovaném prostředí. Hlavním výstupem výzkumu ročního zvětrávání arsenopyritových zrn by měla být identifikace vzniklých sekundárních minerálů a zjištění míry povrchové oxidace v závislosti na prostředí, v němž k oxidaci docházelo.

3. STUDOVANÉ MINERÁLY

3.1 Arsenopyrit

3.1.1 Mineralogie

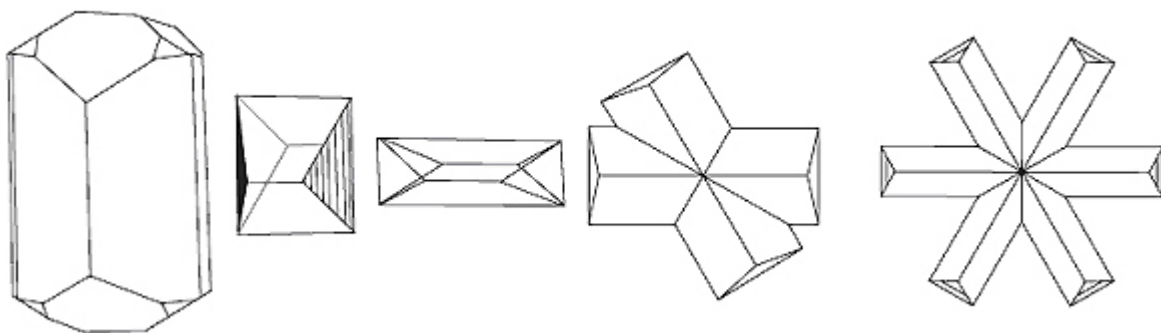
Z mineralogického hlediska je arsenopyrit (FeAsS) monoklinický až pseudorombický minerál (symetrie je monoklinická, krystaly mají pseudorombický charakter) tvořící zrna nebo zrnité až masivní celistvé, popřípadě stébelnaté agregáty. V některých případech může vytvářet také dobře omezené sloupcovité krystaly s výrazným rýhováním podle (001). Takovéto krystaly jsou často zdvojené podle (001) a (100) nebo (012) a (101) ve formě křížových nebo hvězdicových prorostlic a vyznačují se dobrou kliváží podle (010) a (101) (Anthony a kol. 2000).

Makroskopicky je arsenopyrit jako sulfid arsenu a železa ocelově šedý až cínově bílý minerál s nažloutlým odstínem, kovově lesklý, opakní. Má tvrdost 5,5–6, hustotu $5,92\text{--}6,22 \text{ g.cm}^{-3}$ (Manutchehr-Danai 2009).

Je jen nedokonale štěpný, má nerovný lom, typický je jeho černošedý vryp. Pozorujeme-li ho optickým mikroskopem, je v odraženém světle bílé barvy s lehce nažloutlým odstínem a výraznou anizotropií. Zvětráváním nabíhá do žluta až černošeda. Přestože teoretické složení odpovídá vzorci FeAsS , může obsahovat izomorfní příměs Co, Ni, Sb, Bi, Ag nebo heterogenní mikroskopické inkluze Au, poměr S a As kolísá (<http://www.mindat.org/min-305.html>)

Vzniká zejména ve vysokoteplotních podmínkách. Hojně se vyskytuje na hydrotermálních žilách různého typu, v kontantních metasomatických skarnech, v greisenech a s nimi vázaných rudních žilách (často spolu s wolframitem a kasiteritem), na metamorfovaných stratiformních sulfidických ložiscích; běžný je na zlatonosných křemenných žilách, vzácně se vyskytuje také jako akcesorie v některých magmatických horninách jako je melilitický bazalt (Bernard a kol. 1992).

Na Obr. 1 jsou znázorněny tvary krystalů arsenopyritu.

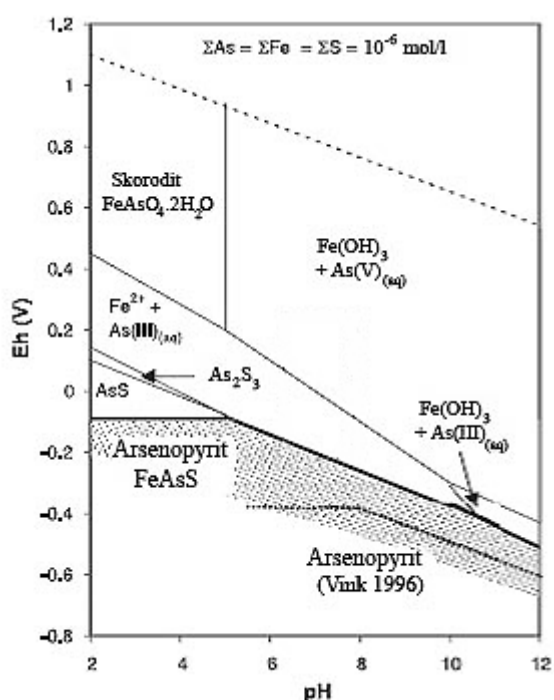


Obr. 1. Krystalické tvary arsenopyritu (převzato z Manutchehr-Danai 2009)

3.1.2 Stabilita

Většina studií stability arsenopyritu, z kterých byly stanoveny a tabelovány termodynamické vlastnosti arsenopyritu, je zaměřena na vysokoteplotní hydrotermální prostředí. Tato data pak tvořila základ výpočtů stability arsenopyritu i v povrchových podmínkách, jejichž výsledky ukazovaly, že arsenopyrit je stabilní pouze v extrémních, běžně nedosažitelných podmínkách, v povrchových podmínkách se tedy chová nestabilně (např. Vink 1996).

Pokrovski a kol. (2002) však ve své práci změřili, že ΔG_{298}° arsenopyritu je $141,6 \pm 6$ kJ/mol, minimálně o 30 kJ/mol nižší než bylo původně stanoveno. Tato nová hodnota dovoluje přepočítat stabilitu arsenopyritu v povrchových podmínkách a výsledné hodnoty ukázaly, že arsenopyrit je v povrchových podmínkách podstatně stabilnější (viz Obr. 2.).



Obr. 2. Eh-pH diagram (25°C, 1 atm) pro As-Fe -O-S systém. Pole stability arsenopyritu je vypočítáno z nových termodynamických dat z práce Pokrovski a kol. (2002) (převzato z Craw a kol. 2003). Diagram je vypočtený pro koncentrace rozpuštěného As, Fe a S $c=10^{-6}$ mol/l.

Amorfní Fe(OH)_3 použili Craw a kol. (2003) v diagramech na základě faktu, že je tento materiál v přírodním prostředí běžnější, než termodynamicky stabilnější hematit. Diagramy byly spočítány pro podzemní vodu v prostředí hornin obsahujících arsenopyrit. Nejvýraznějším znakem diagramu podle dat z práce Pokrovskiho a kol. (2002) je široké pole stability arsenopyritu v porovnání s ostatními sulfidy arsenu, auripigmentem (As_2S_3) a realgarem (AsS) (Craw a kol. 2003). Auripigment a realgar jsou stabilní v širokém rozmezí pH (0-12), ovšem pouze v prostředí neobsahujícím železo (Vink 1996).

Arsenopyrit vykazuje pole stability podobné polím stability ostatních minerálů obsahujících síru a železo, jako jsou pyrit a pyrhotin (Hamilton a Woods 1981 in Beattie a Poling 1987). Pod horní hranicí stability je arsenopyrit extrémně nerozpustný a má schopnost zůstat v geologickém čase chemicky nezměněn. Proto mohou pyrit a arsenopyrit v mírně redukčních podmínkách koexistovat pouze se zanedbatelným rozpouštěním (Craw a kol. 2003).

Terénní důkazy zachování chemicky nealterovaného arsenopyritu s pyritem ve vodou saturovaných povrchových podmínkách během 10 let, 60 let, a 28 tisíc let, případně více než 2 milionů let (Craw a kol. 2003) jsou v souladu s novými termodynamickými daty. Starší termodynamická data (Vink 1996) indikovala, že realgar a auripigment by měly v redukčních povrchových podmínkách arsenopyrit nahrazovat, nicméně pro toto tvrzení nebyl zjištěn žádný geologický důkaz. Nová termodynamická data (Pokrovski a kol. 2002) ukazují, že realgar a auripigment mohou arsenopyrit nahrazovat pouze v kyselých podmínkách ($\text{pH} < 4$; viz Obr. 2). To je v souladu s terénními výzkumy, které probíhaly v redukčním prostředí s $\text{pH} > 5$ a kdy nedošlo k alteraci arsenopyritu na žádný z těchto sulfidů (Craw a kol. 2003). Nově definovaný interval stability arsenopyritu ukazuje, že v povrchových podmínkách může vznikat spíše autigenní arsenopyrit než auripigment nebo realgar (Rittle a kol. 1995 in Craw a kol. 2003).

Craw a kol. (2003) také zaznamenali, že nebylo při žádném z laboratorních experimentů (s dobou trvání do dvou let) dosaženo geochemické rovnováhy. Příčinou takového přetrvávání nerovnováhy arsenopyritu je pravděpodobně vznik submikronových ochranných vrstev oxidů na povrchu zrn, včetně oxyhydroxidů železa a materiálů podobných skoroditu (Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a Muir 1998). Zjevný pokles koncentrací rozpuštěného arsenu s rostoucím časem během laboratorních experimentů je v souladu s tímto vznikem submikronového ochranného oxidovaného povlaku na zrnech arsenopyritu, pravděpodobně doprovázeným srážením a adsorpcí dříve rozpuštěného arsenu. Vznik této ochranné oxidické vrstvy v přirozeném prostředí by mělo zajistit, aby arsenopyrit odolal rozpouštění vodou během transportu v řekách po desítky až stovky kilometrů. Ve vysoce oxidických podmínkách mohlo být množství rozpuštěného arsenu ovlivněno spíše rozpustností skoroditu než arsenopyritu (Craw a kol. 2003).

Reakce, která by nejspíš umožnila rozklad arsenopyritu, je vznik $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ a rozpuštěného As(III) . Tato reakce probíhá v širokém rozsahu pH (pH 4-10) (Craw a kol. 2003):



Stechiometrie reakce ukazuje, že zvětrávání arsenopyritu by mohlo být doprovázeno acidifikací, podobně jako zvětrávací procesy pyritu.

3.1.3 Povrchová oxidace

Abiotická a biotická oxidace arsenopyritu za nejrůznějších podmínek (na vzduchu a ve vodných roztocích) byla zkoumána řadou autorů už od konce 80. let minulého století (Beattie a Poling 1987; Buckley a Walker 1988; Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a kol. 1995; Nesbitt a Muir 1998; Schaufuss a kol. 2000; Costa a kol. 2002; Jones a kol. 2003; Mikhlin a kol. 2006). Řada těchto studií využívá spektroskopické a elektrochemické techniky k vysvětlení mechanismů oxidace arsenopyritu a vzniku sekundárních minerálů, které vedou ke změnám oxidačních stavů As, Fe a S. Z těchto studií vyplývá, že oxidace arsenopyritu vede ke vzniku rozličných sekundárních minerálů obsahujících As nebo Fe na povrchu primárního minerálu.

Beattie a Poling (1987) byli jedni z prvních, kteří se zabývali studiem povrchové oxidace arsenopyritu. V práci z roku 1987 studovali povrchovou oxidaci čistého arsenopyritu elektrochemickými metodami. Arsenopyrit potažený vrstvou sekundárních minerálů byl studován pomocí XPS. Oxidační potenciál potřebný pro oxidaci arsenopyritu byl dosažen přidáním běžných oxidačních činidel (NaClO , KMnO_4 , H_2O_2). Výsledky voltametrického měření této studie indikují, že oxidace arsenopyritu v alkalických roztocích vede ke vzniku vrstvy hydroxidu železitého na povrchu zrna, který do sebe přijímá arseničnan, zatímco síran přechází do roztoku. V kyselém prostředí vznikají rozpustné formy železa a povrch zrna se s klesajícím pH pokrývá povlakem elementární síry. Jak se očekávalo vzhledem k výsledkům měření elektrodových potenciálů vystavení arsenopyritu pH 11,5 vedlo k rychlému rozkladu minerální mřížky. Zatímco poměr Fe/S narostl výrazně, poměr Fe/As se zvýšil jen nepatrně. Tyto výsledky indikují, že souběžně se vznikem povrchové vrstvy tvořené hydroxidy železa velká část síry přechází do roztoku především ve formě síranů a arsen zůstává na povrchu v zoxidovaném stavu. Beattie a Poling (1987) zastávali názor, že tento arsen je adsorbován na hydroxidy železa. Existence takových produktů povrchové oxidace arsenopyritu je také v souladu s existencí sekundárních minerálů arsenu jako jsou pitticit ($\text{Fe}_x(\text{AsO}_4)_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a farmakosiderit ($\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$) (Beattie a Poling 1987; Anthony a kol. 2003). Výsledky provedené spektroskopické studie souhlasí s výsledky získanými z elektrochemických experimentů.

Buckley a Walker (1988) provedli další detailní studii oxidace arsenopyritu a pozorovali rozdílné loužící vlastnosti v alkalických a kyselých roztocích. Zaznamenali, že počáteční oxidace arsenopyritových zrn rozdrcených v inertní (N_2) atmosféře byla na vzduchu velmi rychlá, přičemž arsen oxidoval na trojmocné formy podstatně rychleji než železo. Z toho vyplývá, že primární oxidační reakce ovlivňuje arsen více než železo, síra, které nebyla na povrchu nalezena, pak není ovlivněna vůbec. Oxidace byla během pozdější expozice atmosférickým podmínkám pomalejší a vznikaly arseničnany, zatímco sírany nevznikaly ještě několik dní po vystavení atmosférickým podmínkám. Všechno železo a část arsenu, které prošly oxidací, zůstaly na povrchu zrna, většina tohoto arsenu měla oxidační stav spíše III než V. Na vzduchu (65% vlhkost) se mohou primárně vzniklé oxidy postupně hydratovat, popřípadě hydroxidy mohou vznikat přímo. Po několika dnech

působení vzduchu v běžných podmínkách se větší část na povrchu arsenopyritu vyskytovala v oxidované formě, převážně jako na kyslík vázaný As(V). Většina železa byla přítomna ve formě Fe(III) oxidů, arsenitanů a arseničnanů. Nicméně spektrum síry zůstalo nezměněno a stále nejevilo známky přítomnosti oxidovaných forem. Vznik sírou bohatých fází může probíhat, pokud dojde k významné ztrátě arsenu a železa z vnějších vrstev mřížky. S prodlužujícím se působením vzduchu znatelně klesly intenzity komponent vznikajících z nezoxidovaného železa a arsenu, začal být podporován vznik sírou bohatých fází a eliminována možnost úniku síry ve formě oxidů v plynném skupenství do atmosféry.

Po ponoření do kyselého roztoku nasyceného vzduchem došlo k odstranění zoxidovaného arsenu a železa z povrchu, což vedlo k obohacení povrchu sírou. Tvorba této sírou bohaté vrstvy na povrchu arsenopyritu byla však i v provzdušněném roztoku kyseliny octové velmi pomalá, což by mohlo být způsobeno skutečností, že mobilita síry je relativně nízká. Velmi pravděpodobně dochází také k určité restrukturalizaci mřížky, během níž zůstává ve vnějších vrstvách arsenosulfidové mřížky tvořené především sírou pouze minimální množství zoxidovaného arsenu a železa. Podobné oxidační produkty vznikají v alkalických roztocích nasycených vzduchem.

Také Richardson a Vaughan (1989) provedli spektroskopický výzkum povrchu zrn arsenopyritu. Povrch přírodních vzorků arsenopyritu podrobili oxidaci řadou anorganických činidel při relativně nízkých teplotách (150°C) a výsledné alterační produkty vzniklé na povrchu zrn studovali XPS technikou. Použitá činidla byla hydroxid amonný, dále H₂O₂ a H₂SO₄. Během této studie byla provedena také elektrochemická oxidace ve vodním prostředí.

Richardson a Vaughan (1989) došli k závěru, že arsenopyrit je stabilní při pokojové teplotě na vzduchu i ve vodě. Zaznamenali také, že povrch do určité hloubky oxidoval poměrně rychle jak v kyselých tak i zásaditých roztocích, a produkty oxidace byly distribuovány rovnoměrně po celém povrchu. Produkty oxidace byly ve většině případů jednotné, případné variace povrchového složení byly způsobeny různými oxidačními činidly a specifickými Eh/pH podmínkami. Spektroskopické analýzy, které byly provedeny po oxidaci, zaznamenaly na povrchu zoxidovaného arsenopyritu velké množství oxidů a hydroxidů železa (Fe_{1-x}O, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeOOH, Fe(OH)₃), oxidy arsenu (As₂O₃, As₂O₅), síru a sírany železa (FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃) a naznačily možný výskyt Fe(III)-arseničnanů a Fe(III)-arsenitanů.

Relativní poměry různých fází přítomných v povrchové vrstvě byly závislé na síle oxidačního činidla a Eh/pH podmínkách převažujících během oxidace. U méně zoxidovaných povrchů Fe(II) oxidy převažovaly nad Fe(III) oxidy, což indikuje přítomnost wüstitu Fe_{1-x}O. V případě, že Fe³⁺ iont převládá ve vodním prostředí, podléhá snadněji hydrataci a poté se sráží ve formě Fe(III) hydroxidů a vzniká FeOOH spíše než Fe₂O₃, přestože druhá jmenovaná fáze je stabilnější. Co se týče arsenu, hlavními složkami, které na povrchu arsenopyritu vznikaly, byly rozpustné As(III) sloučeniny. To

mohlo být způsobeno buď tím, že rozpouštěcí reakce byly pomalejší než ty, jimiž sekundární fáze vznikala, nebo mohly sekundární sloučeniny arsenu vznikat pod hranicí oxidace. Přítomnost síry se zdála být nepřímo úměrná hloubce oxidace. Z toho může být vyvozeno, že síra je počáteční produkt oxidace arsenopyritu a že je postupně oxidována, třebaže pak by měly sírany vznikat v detekovatelném množství. Eh/pH podmínky zdá se mají významný vliv na formy síry vznikající na povrchu a tyto podmínky také indikují, že se arsenopyrit oxiduje přímo na sírany.

Richardson a Vaughan (1989) došli také k závěru, že roztoky s nízkým pH (např. důlní vody) podporují rychlou oxidaci arsenopyritu. Přítomnost kyseliny sírové způsobující výrazný pokles pH ještě urychluje vznik rozpustných oxidů arsenu (As_2O_3).

Flinn a McIntyre (1990) sice nestudovali oxidaci arsenopyritu, ovšem z jejich výzkumu oxidace GaAs vychází velké množství autorů, kteří oxidaci arsenopyritu zkoumají. Flinn a McIntyre ukázali, že oxidace GaAs vede k obohacení povrchu arsenem. Při oxidaci As difunduje z vnitřku GaAs k povrchu, kde dochází k reakci s oxidačním činidlem za vzniku povlaku bohatého na kyslík. Povlak narůstá směrem od povrchu, obsažený kyslík pochází z atmosféry (obsahující ozon) a arsen z GaAs obsaženého v zrně. Arsen musí nutně cestou k povrchu procházet přes povlak obsahující oxidy arsenu. Na povrchu dochází k reakci arsenu s kyslíkem a následné akumulaci výsledného produktu. To jsou převážně oxyhydroxidy arsenu nebo $AsO(OH)_3$. Arsen může difundovat jako neutrální částice $As(0)$, nebo v podobě směsi $As(I)$ a $As(III)$. Flinn a McIntyre (1990) také dokázali, že ve se vrstvě oxidů vytvořené na zrně GaAs vyskytuje arsen jako $As(0)$, $As(I)$, $As(III)$ a $As(V)$, s As_2O_3 a As_2O_5 hojnými na povrchu a méně oxidovanými formami (AsO , As_2O , As) pod povrchem.

Také povlak oxyhydroxidu $Fe(III)$ vzniká během oxidace pyrhotinu stejným způsobem – železo difunduje z pyrhotinu na povrch, kde se hromadí jako oxyhydroxid (Pratt a kol. 1994).

Nesbitt a kol. (1995) zkoumali oxidaci arsenopyritu při kontaktu s atmosférou a v prostředí provzdušněné destilované vody. Stejně jako Buckley a Walker (1988) zjistili, že všechny tři hlavní prvky arsenopyritu – Fe, As a S – podléhají oxidaci různou mírou. Oxidace arsenu na vzduchu je podstatně rychlejší než oxidace železa, oxidace síry je pak nejpomalejší.

Po 25 hodinách kontaktu s atmosférou došlo na povrchu zrn arsenopyritu k vytvoření $Fe(III)$ -oxyhydroxidu; přestože As^- stále převažoval, přibližně jedna čtvrtina přítomného arsenu přešla do formy $As(V)$, $As(III)$ a $As(I)$. Během oxidace vzniklo pouze zanedbatelné množství polysulfidů a thiosíranů.

Zrna reagující 8 hodin s provzdušněnou destilovanou vodou prodělala oxidaci mnohem výraznější. $Fe(III)$ -oxyhydroxidy se staly dominantní formou železa na povrchu zrn; množství $As(-I)$ a $As(V)$, $As(III)$ a $As(I)$ se vyrovnala a na povrchu zrna byla také zaznamenána přítomnost síranů. Oxidace $Fe(II)$ a $As(-I)$ probíhala mnohem rychleji v provzdušněné destilované vodě než při kontaktu s atmosférou. Vodná fáze buď usnadňovala transport reaktantů a produktů k/od povrchu minerálu

nebo katalyzovala reakci. Eventuálně, roztok vsádkových experimentů, které Nesbitt a kol.(1995) provedli, mohl obsahovat nebo akumulovat (s průběhem reakce) prvky, které v reakci plnily funkci katalyzátoru (např. Fe^{3+}). As(-I) a Fe(II) se oxidovaly ve vodném prostředí stejnou mírou a opět podstatně rychleji než síra. Obsah arsenu na povrchu byl při reakci s provzdušněnou vodou nicméně mnohem nižší, než jaký byl zjištěn na povrchu oxidovaném na vzduchu. K výraznému obohacení povrchu arsenem nedochází ve vodném prostředí pravděpodobně v důsledku efektivního loužení oxyhydroxidů As(V) a As(III) z povrchu minerálu, a to ve formě arseničnanů a arsenitanů. Také síra je ve velké míře z povrchu zrn arsenopyritu vyluhována.

XPS spektra kyslíku povrchu alterovaného na vzduchu či ve vodném prostředí byla velmi podobná, což indikuje vznik stejných forem v podobném množství v obou experimentech. Spektra kyslíku, železa a arsenu ukazují, že oxyhydroxidy železa a kyselé formy arseničnanu a arsenitanu vznikaly na povrchu minerálů oxidovaných jak na vzduchu, tak i ve vodě.

Výsledky této studie (Nesbitt a kol.1995) indikují, že arsen je nabohacován v povrchových vrstvách arsenopyritu, který byl v kontaktu s atmosférou, stejným způsobem jako je tomu v případě GaAs (Flinn a McIntyre 1990). I v tomto experimentu bylo pozorováno stejné rozmezí oxidačních stavů. Přestože k oxidaci Fe, As a S v arsenopyritu dochází stejným procesem, arsen oxiduje rychleji (omezen pouze rychlostí redukce kyslíku) a také jeho difúze skrz arsenopyrit i povlak oxidů je rychlejší. Difúzivní transport arsenu na povrch během oxidace roztokem může také způsobit, že v blízkosti zoxidované vrstvy arsenopyritu vznikne vrstva reziduálně obohacená sírou.

Nesbitt a Muir (1998) v své práci zkoumali vlastnosti povrchu vzorků arsenopyritu, které byly v jednom případě 16 měsíců a v druhém 25 let vystaveny působení důlních vod. Takto přírodně zoxidované vzorky poté srovnávali se vzorky zoxidovanými v laboratorních podmínkách, které byly po 14 dní v kontaktu se vzduchem.

Při laboratorní studii Nesbitt a Muir (1998) zjistili, že přibližně polovina detekovaného Fe a As přešla během 14-ti denního kontaktu se vzduchem do své oxidované formy, zatímco síra byla zoxidována na sírany nebo thiosírany z méně než 20%. Stejně jako v předchozích pracích (Nesbitt a kol. 1995; Buckley a Walter 1988) i zde se tedy dokázalo, že oxidace síry je podstatně pomalejší než oxidace železa a arsenu. Povlak vznikající reakcí arsenopyritu se vzduchem nebyl ještě příliš mocný, takže disulfidické sloučeniny a Fe(II)-(AsS) přítomné v čistém arsenopyritovém zrně pod oním povlakem byly stále detekovatelné pomocí XPS. V případě arsenopyritových povrchů reagujících s důlními vodami ovšem signál z těchto redukováných fází chybí a povlak sekundárních minerálů je tedy mnohem mocnější.

Nedostatek kyslíku (O^{2-}) na povrchu zrn vystavených po 25 hodin působení vzduchu ukazuje, že vzniklý povlak obsahuje Fe(III)-hydroxidy, Fe(III)-arseničnany a Fe(III)-arsenitany, a také malé množství materiálu podobného goethitu ($\text{FeO}(\text{OH})$). Neobyčejně silný signál As, který tento vzorek

vydával, byl považován za výsledek preferenční akumulace arsenu v zoxidované vrstvě. Přednostní akumulace arsenu v porovnání s železem naznačuje vznik arseničnanů a arsenitanů jiných než s obsahem Fe(III). Kyselé formy arseničnanů a arsenitanů však nemohou být technikou XPS detekovány.

Arsen difunduje z nezoxidovaného arsenopyritu k povrchovým vrstvám, kde se akumuluje ve formě arsenitanu a arseničnanu (Flinn a McIntyre 1990; Nesbitt a kol. 1995). Oxidační stav arsenu během difuze však není spolehlivě určen. Ve vrstvách blízko povrchu zrna je okolo 15% As^0 a pokud je nějaký přítomen i v nedotčených částech zrna, může to být právě tato forma, která difunduje. Nesbitt a Muir (1998) tvrdí, že zdroj redukovaného arsenu spolu s difuzivním pohybem arsenu k povrchu, kde dochází k jeho oxidaci, může sloužit jako vynikající bariéra zabraňující hloubkové oxidaci zrna. Stejně tak arsenitan fixovaný v zoxidované vrstvě může svou další oxidací na arseničnan vázat další kyslík a zamezit tak jeho pronikání do podložních vrstev arsenopyritu. Tento proces také vysvětluje nereaktivní povahu arsenopyritu ve vlhkém oxidačním prostředí. Už slabý povlak znatelně pasivuje povrch arsenopyritového zrna a brání tak oxidaci Fe a S. Tento povlak však nechrání nedotčený arsenopyrit před vlivem roztoků, jak bylo dokázáno v případě arsenopyritu z lokality CON Mine (Northwest Territories, Canada). Povrch tohoto arsenopyritu byl přes přítomnost povlaku sekundárních minerálů výrazně naleptaný. Fe(III)-oxyhydroxidy, které na povrchu zrn arsenopyritu vznikají při kontaktu povrchu s důlními vodami, totiž představují významný zdroj oxidačního činidla (Fe^{3+}). Ve vodním prostředí je to právě Fe^{3+} spíše než kyslík původem z atmosféry, které způsobuje oxidativní rozpouštění sulfidů a sloučenin arsenu.

Costa a kol. (2002) se ve své studii zaměřili na zkoumání elektrochemických vlastností arsenopyritu pomocí cyklické voltametrie. Studovali také povrchové změny způsobené elektrooxidací vzorků arsenopyritu. Informace o chemickém složení přírodního a povrchu upraveného elektrooxidací byly získány pomocí XPS a Ramanovy spektroskopie.

Výsledky, které Costa a kol. (2002) z tohoto výzkumu získali ukazují, že arsenopyrit podléhá při kontaktu se vzduchem spontánní oxidaci. Ve skutečnosti pouhé vystavení minerálu vlivu vzduchu mezi jeho vyleštěním a umístěním do vakuové komory vedlo ke vzniku oxidů arsenu a železa na povrchu minerálu. Na povrchu byla identifikována též síra a v menší míře také její kyslíkaté sloučeniny.

Po elektrooxidaci v kyselém prostředí (+0,8 V po dobu 1 h) bylo zjištěno, že byl celý minerální povrch transformován na elementární síru. Jiné oxidované fáze jako jsou oxidy železa a arsenu stejně jako kyslíkaté sloučeniny síry byly na povrchu detekovány také. Naopak polysulfidy nebyly přítomny ani v případě povrchu zoxidovaného na vzduchu, ani u povrchu zoxidovaného pomocí elektrooxidace. Závěry založené na elektrochemické studii byly potvrzeny také XPS studií. Poznatky této práce jsou také v souladu s dříve publikovanými výsledky zabývajícími se povrchovou oxidací arsenopyritu

(Nesbitt a kol. 1995; Richardson a Vaughan 1989), což ukazuje, že elektrochemická oxidace arsenopyritu, ačkoliv probíhá rychleji a do větších hloubek, může vést ke stejným oxidačním produktům jako oxidace chemická.

Výsledkem procesu oxidace a elektrooxidace je ochuzení povrchu zrn o arsen a železo. V povrchové vrstvě bylo téměř všechno Fe(II) zoxidováno na Fe(III) a arsen se transformoval z As(-I) na As(III) a As(V). Síra, která se v arsenopyritu vyskytuje ve formě S(-I), se změnila převážně na elementární síru, přestože byly v povrchové vrstvě identifikovány i její vyšší oxidační stavy, například sírany. Identifikované produkty vzniklé na povrchu zrn dokládají, že oxidace arsenopyritu probíhá difúzí atomů kovů z vnitřku zrna na jeho povrch, kde reagují se vzduchem a vytváří jednak vrstvu tvořenou oxidy kovů (především oxidů železa a arsenu) a jednak vrstvu s převahou elementární síry. Ke stejným závěrům došli také Nesbitt a kol. (1995) a Flinn a McIntyre (1990). Jak bylo ověřeno už v předchozích studiích (Nesbitt a kol. 1995; Buckley a Walter 1988) oxidace všech tří komponent arsenopyritu Fe, As a S probíhá různou rychlostí, přičemž se železo a arsen oxidují podstatně rychleji než síra. V důsledku toho jsou také oba rychleji oxidující kovy ovlivněny elektrooxidací více než síra.

V jedné z nejnovějších studií Mikhlin a kol. (2006) zkoumali pomocí ex-situ AFM (mikroskopie atomárních sil), STM/STS (skenovací tunelová mikroskopie a spektroskopie) a XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) povrch přírodních vzorků arsenopyritu, které byly elektrochemicky polarizovány v 1 M HCl a louženy v kyselých roztocích, které obsahovaly soli železa.

Rozklad arsenopyritu probíhá rozpadem Fe-As, Fe-S a As-S vazeb jak v oxidačních tak i redukčních podmínkách. Při pozitivním Eh jsou As a Fe ionty uvolněny z povrchu zrna, čímž dochází k vytvoření vrstvy bohaté na síru, v níž z monosulfidů reakcí vzniknou polysulfidové ionty. Přestože je síra ve formě elementární síry a síranů z povrchu zrna uvolňována pomaleji, koncentrace kyslíkatých sloučenin síry na povrchu zrn je malá. Rozdíly v reaktivitě arsenopyritu v chloridovém a síranovém elektrolytu pramení nejspíše z rozdílné rychlosti uvolňování železa a pravděpodobně také arsenu z arsenopyritu, a také z oxidačních schopností Fe^{3+} .

Je známo, že sloučeniny vzniklé na povrchu zrn mohou daný povrch pasivovat, pokud budou bránit buď průchodu reaktantů k podložní sulfidické fázi, popřípadě uvolňování rozpustných reakčních produktů z podložní sulfidické fáze. Nicméně XPS výsledky, které v této studii Mikhlin a kol. (2006) získali, indikují, že produkty vzniklé na povrchu arsenopyritu hrají v jeho pasivaci pouze zanedbatelnou roli. Ani elementární síra ani arsen a železo totiž nevytvářejí na elektrochemicky zoxidovaném povrchu neprostupný povlak.

3.2 Skorodit

3.2.1 Mineralogie

Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je ortorombický minerál ze skupiny fosfátů šedozelené, tmavě zelené popřípadě žlutavé barvy, skelně lesklý až zemitý, s nedokonalou štěpností podle (120). Vytváří ledvinovité, hroznovité, zrnité, celistvé či zemité agregáty, rovněž sloupcovité, dipyramidální (111) nebo tabulkovité (001) krystaly s kliváží nedokonalou podle (201) až špatnou podle (100) a (001). Často se vyskytuje ve formě porézních povlaků (Anthony a kol. 2000). Je poloprůhledný až průsvitný, v rozptýleném světle bezbarvý až nazelenalý či s hnědými tóny. Jeho tvrdost je 3,5–4, hustota 3,28–3,40 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Manutchehr-Danai 2009).

Skorodit, jehož ideální složení je $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, je izostrukturní s mansfelditem ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), variscitem ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a strengitem ($\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tento zdaleka nejběžnější přírodní hydratovaný arseničnan, jedinými dalšími častěji se vyskytujícími arseničnany jsou annabergit ($\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) a erythrit ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Dove a Rimstidt 1985).

Skorodit vzniká oxidací arsenopyritu a méně často löllingitu, vytváří se v oxidační zóně různých typů hydrotermálních žil a v prostředí pegmatitů ve formě kůr a povlaků, vyskytuje se na žilkách Sn-W a Sn-Cu s greiseny. Vylučuje se také z gejzírů a horkých pramenů ve formě tenkých povlaků na křemenném sintru (Bernard a kol. 1992).

3.2.2 Stabilita

Stabilita skoroditu ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) byla v minulosti zkoumána řadou autorů (Dove a Rimstidt 1985, 1987; Krause a Ettel 1988; Zhu a Merkel 2001; Bluteau a Demopoulos 2007). Hodnoty produktu rozpustnosti skoroditu jsou značně závislé na krystalickém stavu dané látky, a tak se výsledky získané analýzou amorfních, špatně krystalických a krystalických materiálů mohou výrazně lišit (Langmuir a kol. 2006). Bylo zjištěno, že výpočty uvedené v některých starších pracích (Chukhlantsev 1956; Tozawa a kol. 1977, 1978; Makhmetov a kol. 1981 in Krause a Ettel 1988) byly založeny na vyšší rozpustnosti vzhledem k tomu, že vzorky skoroditu byly připraveny procesy, jejichž výsledkem jsou amorfni sraženiny, které jsou podstatně rozpustnější než krystalický skorodit (Krause a Ettel 1988). Navíc rozpustnost jako taková, zvláště je-li měřena krátkodobými rovnovážnými experimenty (1–8 týdnů), není dostatečným indikátorem dlouhodobé stability. Také chemické a fyzikální změny, které skorodit během své existence podstupuje hrají významnou roli (Bluteau a Demopoulos 2007). Stabilita skoroditu ve vodě je jasně závislá na vzniku koexistujících hydroxidů železa. Srážení s hydroxidy železa a adsorpce na jejich povrch jsou v neutrálním pH dominantním procesem odstraňování arsenu z vody. Při nízkém pH způsobí silný negativní náboj oxidů pokles míry adsorpce aniontů. Pokud

skorodit přijde do kontaktu s roztokem o $\text{pH} > 3$, jeho povrch získá kladný náboj a téměř okamžitě pokryje se vrstvou hydroxidů železa (Robins 1987). Vznik takovéto vrstvy může bránit dalšímu rozpouštění skoroditu.

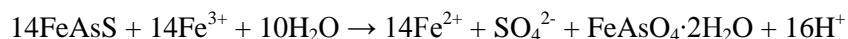
Jak ukázala řada studií (Dove a Rimstidt 1985, 1987; Krause a Ettl 1988; Zhu a Merkel 2001; Bluteau a Demopoulos 2007), skorodit se může v závislosti na různém pH rozpouštět buď kongruentně nebo nekongruentně. Kongruentní rozpouštění probíhá při nízkých hodnotách pH a dochází při něm k uvolňování ekvimolárních koncentrací As a Fe, a také spotřebě vodíkových iontů a proto by tento typ rozpouštění měl být doprovázen nárůstem hodnoty pH . Naopak při vyšším pH se skorodit rozpouští nekongruentně a vznikají hydroxidy železa a arseničnanové oxyanionty (H_2AsO_4^-), zároveň jsou uvolňovány vodíkové ionty, což vede k snížení pH (Harvey a kol. 2006).

Kinetika rozpouštění krystalického skoroditu nebyla dříve zkoumána, ale předpokládalo se, že je relativně pomalá v porovnání s rychlostí rozpouštění amorfních FeAsO_4 .

Dove a Rimstidt (1985, 1987) jako jedni z prvních použili ve své studii krystalický skorodit a zaznamenali nižší rozpustnost skoroditu než ostatní autoři. Skorodit je metastabilní ve většině přírodních podmínek a má tendenci se rozpadat za vzniku hydroxidů železa a rozpustných arseničnanů. V řadě experimentů, které Dove a Rimstidt (1985, 1987) provedli, se skorodit rozpouštěl nekongruentně. Vznik hydroxidů železa způsobil pokles koncentrací železa na takovou úroveň, při které došlo k ustavení rovnováhy s amorfním $\text{Fe}(\text{OH})_3$, zatímco koncentrace arsenu narostly. Dosažené koncentrace arsenu byly více než 1000krát vyšší než koncentrace železa. Pouze v malém počtu experimentů nedošlo ke vzniku hydroxidů železa a v takovém případě se skorodit mohl rozpouštět kongruentně (Dove a Rimstidt 1985):

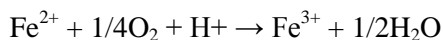


Vznik skoroditu vyžaduje oxidaci arsenopyritu, která lokálně sníží pH a zvýší aktivitu železa a arseničnanů. Je pravděpodobné, že arsenopyrit je oxidován prostřednictvím Fe^{3+} za vzniku Fe^{2+} , arseničnanů, síranů a velkého množství vodíkových iontů (Dove a Rimstidt 1985):



Tento proces je katalyzován bakteriemi ze skupiny *Ferrooxidans*. Bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* jsou chemolitoautotrofní bakterie, což znamená, že potřebnou energii získávají spíše z chemických reakcí než ze světla a rozkládají minerály nebo anorganické látky spíše než organickou hmotu. Mechanismus, jímž tyto bakterie ovlivňují proces oxidace arsenopyritu, může být buď přímý nebo nepřímý. Přímý biologický mechanismus je založen na přímém kontaktu mezi minerálním povrchem a bakterií, která aktivně podněcuje minerální oxidaci a loužení (Jones a kol. 2003). Z laboratorní studie, kterou Jones a kol. (2003) provedli, ovšem vyplývá, že bakterie katalyzující tuto reakci nemusí být nutně v přímém kontaktu s arsenopyritem a přestože oxidace je závislá na bakteriální činnosti, samotná reakce je anorganického charakteru. Podporují tím teorii nepřímého mechanismu, což je

proces zahrnující oxidaci minerálu prostřednictvím Fe^{3+} . Tento mechanismus je přísně anorganický, bakterie slouží pouze jako zdroj reaktantu, neboť svou činností oxidují Fe^{2+} na Fe^{3+} (Dove a Rimstidt 1985):

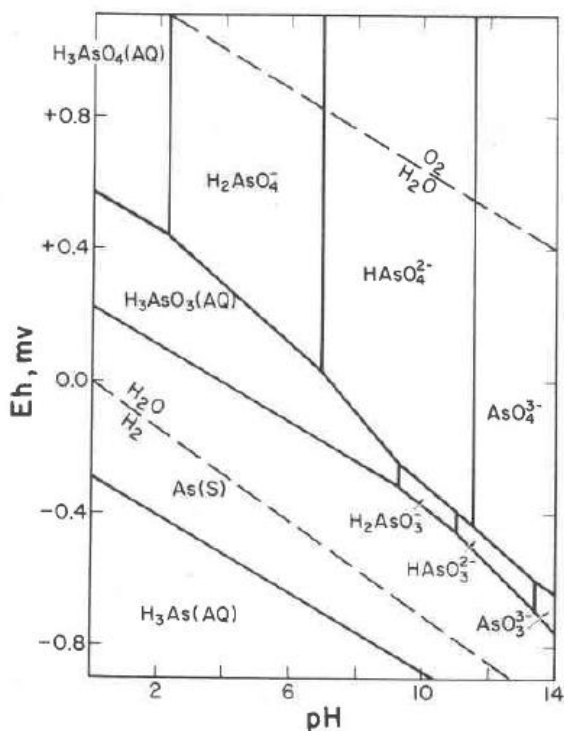


Když se arsenopyrit vyčerpá, koncentrace železa a arseničnanů klesnou a dojde k nárůstu pH. Díky této změně okolních podmínek se skorodit začne rozpouštět nekongruentně, což vyústí ve vysrážení různých oxyhydroxidů železa, například goethitu, ferrihydritu nebo $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a uvolnění rozpustných arseničnanů (Zhu a Merkel 2001; Dove a Rimstidt 1985, 1987; Bluteau a Demopoulos 2007):



Tento proces byl pozorován i při laboratorních studiích. Koncovými produkty zvětrávání arsenopyritu jsou tedy oxyhydroxidy železa a arseničnan.

Na Obr. 3. je znázorněn Eh-pH diagram pro systém As- H_2O . Arseničnany (As(V)) převažují v oxidických podmínkách, které najdeme v oblasti zvětrávání. Arsenitany (As(III)) jsou mnohem méně běžné kvůli podstatně menšímu poli stability, které tento oxidační stav zaujímá (Dove a Rimstidt 1985).



Obr. 3. Eh-pH diagram pro systém As- H_2O (převzato z Dove a Rimstidt 1985).

Přírodní minerály obsahující arsen vznikají ve výrazně redukčních podmínkách v poli stability H_2O . Produkt rozpustnosti skoroditu, který stanovil Chukhlantsev (1956 in Krause a Ettel 1988), indikuje,

že skorodit je stabilní pouze při aktivitách železa a arseničnanů, která nemohou v geologických procesech nastat. Parageneze skoroditu ovšem ukazuje, že Chukhlantsev (1956 in Krause a Ettel 1988) stanovil produkt rozpustnosti příliš vysoký.

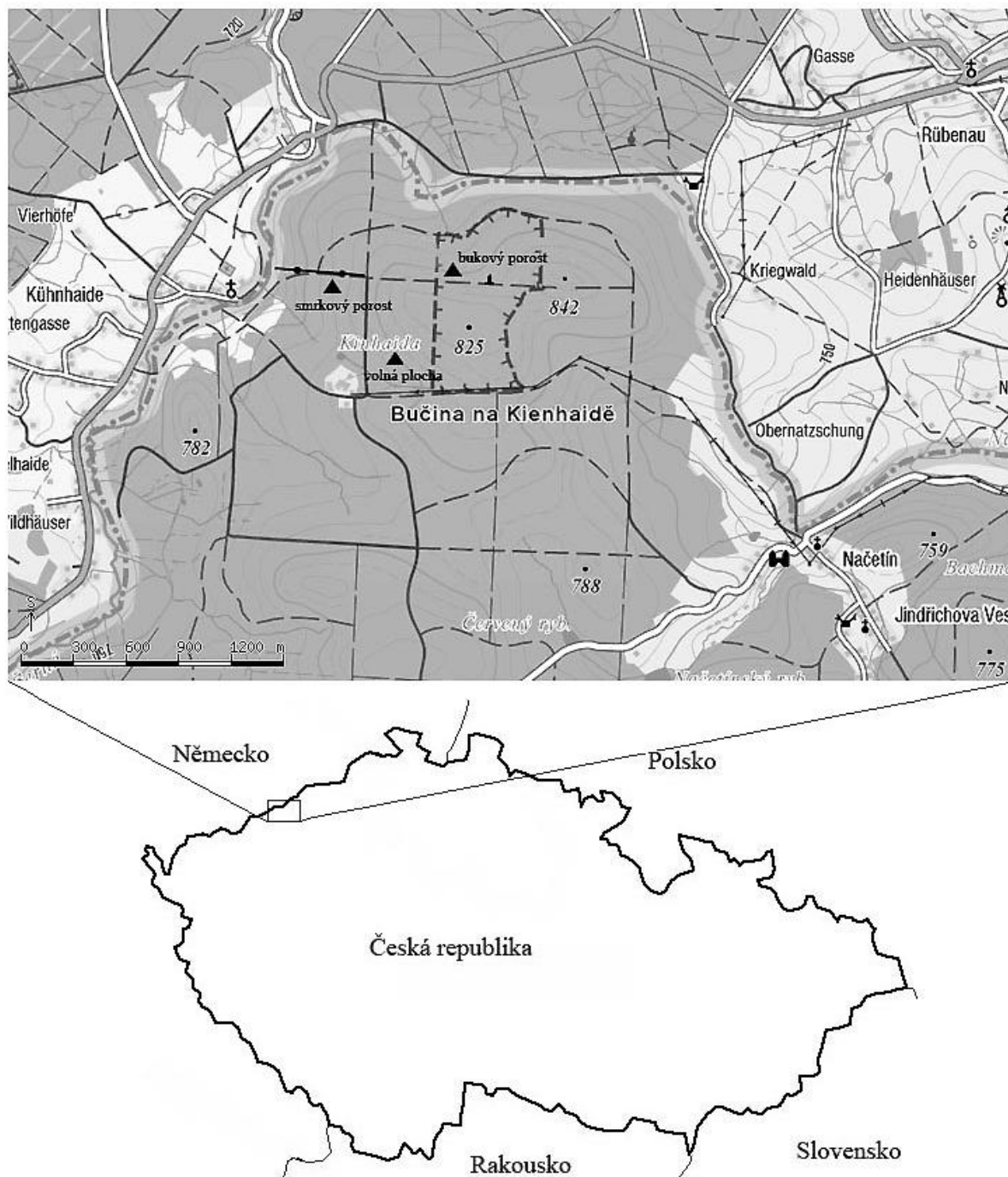
Měření rozpustnosti krystalického syntetického skoroditu, které provedli Krause a Ettel (1988), se shoduje s výsledky, které získali Dove a Rimstidt (1985, 1987). Dodatečně Krause a Ettel (1988) měřili také rozpustnost přírodních vzorků skoroditu, které v porovnání se syntetickým skoroditem vykazovaly vyšší rozpustnost. To by mohlo být způsobeno nečistotami, které přírodní skorodit obsahuje. Obě skupiny výsledků však byly ve výrazném rozporu s vysokými hodnotami rozpustnosti, které byly pozorovány u amorfních FeAsO_4 . Krystalický skorodit je přibližně 100krát méně rozpustný než jeho amorfní forma (Krause a Ettel 1988).

Rozpustnost a dlouhodobou stabilitu krystalického skoroditu při nekongruentním rozpouštění studovali také Bluteau a Demopoulos (2007). Cílem této práce bylo stanovit potenciální fixaci arsenu ve formě krystalického skoroditu. Rozpustnost skoroditu při teplotě 22°C v rozmezí pH 5-9 shledali Bluteau a Demopoulos (2007) extrémně pomalou. Při $\text{pH} > 8$ nebylo rovnovážného stavu dosaženo ani po 60 týdnech; při neutrálním pH se koncentrace arsenu ustálila na hodnotě 5,8 mg/l. Podle této studie rozpouštění skoroditu při pH 7 klesá z 5,9 mg/l při 22°C na 2,2 mg/l při 10°C nebo 1,2 mg/l při 4°C . Tyto hodnoty mohou být ještě sníženy dalšími procesy, jako je například adsorpce. Získaná data odpovídala výsledkům studií ostatních autorů (Dove a Rimstidt 1985, 1987; Langmuir a kol. 1999).

Kinetiku rozpouštění skoroditu řeší jen velmi málo prací. Harvey a kol. (2006) jsou jedni z mála, kteří se tímto tématem zabývali. Data, která ve své studii získali, ukazují, že míra nekongruentního rozpouštění skoroditu roste s rostoucím pH. Vzhledem ke svým výsledkům upozorňují například na to, že pokud jsou lokality s výskytem skoroditu ošetřovány vápněním nebo jinými procesy zvyšujícími pH, může dojít ke zvýšení míry uvolňování arsenu do roztoku. Na druhou stranu nekongruentní rozpouštění skoroditu vede ke vzniku hydroxidů železa, k nimž má arsen silnou afinitu. Adsorpce arsenu na hydroxidy železa tedy také výrazně ovlivňuje koncentraci arsenu v přírodních vodách a působí proti účinkům zvýšeného pH. Jestli se arsen bude uvolňovat do roztoku nebo naopak vázat na pevnou fázi, tedy závisí na tom, který z procesů bude převládat.

4. ZÁJMOVÉ ÚZEMÍ

K výzkumu zvětvávání arsenopyritu v acidifikovaném přírodním prostředí byla vybrána hojně využívaná studijní plocha Načetín v Krušných horách (N 50°35', E 13°15'). Studijní plocha se nachází nedaleko česko-německé státní hranice poblíž české vsi Načetín, na německé straně státních hranic je pak nejbližší obec Kühnhaide (viz mapa na Obr. 4.).



Obr. 4. Lokalita Načetín.

Podnebí oblasti je středně chladné a vlhké. Průměrná roční teplota je 6,3°C (1991-2004), průměrná hodnota ročních srážek 842 mm (1991-2004, meteorologická stanice v Nové Vsi, 745 m.n.m.) a svah je ukloněn k severozápadu. Podloží tvoří převážně pararuly s nízkým obsahem MgO (2,21%) a CaO (0,66%), dominantním půdním typem je kambizem dystrická s písčito-jílovitou strukturou a humusovým horizontem typu moder-surový humus (Oulehle a kol. 2006).

Vzhledem k tomu, že zdejší smrkový a také bukový porost jsou jedny z mála zbývajících vzrostlých lesních porostů v Krušných horách, které přežily, aniž by byly kdy vápněny, slouží již dvě desetiletí k výzkumům v oblasti životního prostředí. Výzkumy v oblasti podkorunových srážek a chemismu půdní vody byly zahájeny na podzim roku 1988. Od roku 1994 (s přestávkou mezi lety 1999-2002) byly sledovány srážky a stav 60 let staré smrkové monokultury, od roku 2003 pak začala stejná měření také v nedaleké 120 let staré bučině (Hruška, ústní sdělení 2009).

4.1 Stav životního prostředí

Hlavními faktory způsobující v České republice acidifikaci a degradaci živin v lesních půdách jsou kyselá depozice a výskyt smrkových monokultur (Hruška a Cienciala 2001). V přírodních podmínkách, ve kterých se nacházejí lesy střední Evropy, běžně dochází k přirozené acidifikaci půd. Tento proces je navíc umocněn antropogenní acidifikací, která je způsobena kyselou depozicí, ale také nevhodným lesním hospodářstvím, zejména již zmíněným pěstováním jehličnatých monokultur. Při růstu jehličnatých lesních porostů totiž dochází k hromadění kationtů bází v biomase, což vyvolává zatížení půdy ionty vodíku.

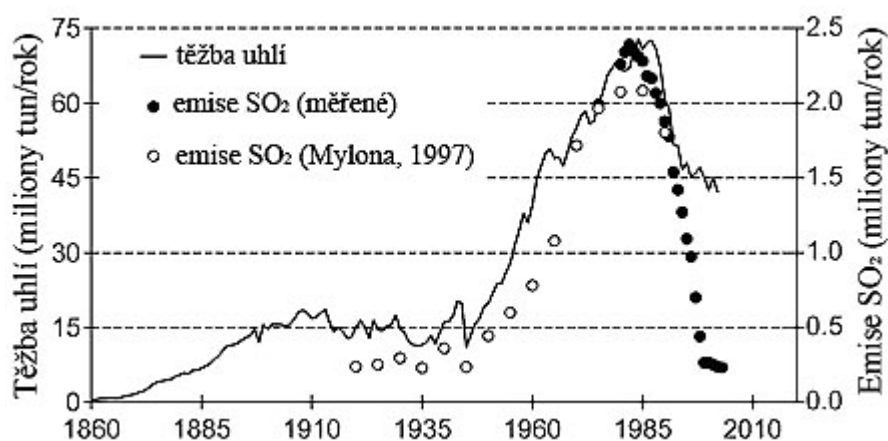
4.1.1 Historický vývoj

Ve vyšších partiích Krušných hor došlo během 19. století v důsledku nedostatku dřeva k téměř úplnému nahrazení původních evropských převážně bukových (*Fagus sylvatica*) lesů uměle vysázenými monokulturami smrku obecného (*Picea abies*). Po druhé světové válce došlo k výraznému urychlení těžby hnědého uhlí v nedalekých pánvích. Spalování tohoto uhlí bohatého na síru, jejíž obsah dosahoval 1-15% (Moldan and Schnoor 1992), v několika tamních elektrárnách bylo v České republice hlavním zdrojem emisí SO₂ a následně také hlavním zdrojem depozice síry (v 80. letech 20. století průměrně >100 g/m³ SO₂) (Peters a kol. 1999).

Znečištění vzduchu v kombinaci s podložím citlivým na kyselou imisi vedlo k silné acidifikaci půdy a vodních toků a k přímému poškození asimilačních pletiv rostlin. V polovině 70. let způsobily emise masivní odumření smrkových monokultur. Poškozené plochy byly následně opět zalesněny, tentokrát porostem, který tvořila bříza (*Betula sp.*), jedle bělokorá (*Abies alba*), jeřáb obecný (*Sorbus aucuparia*) a smrk (*Picea sp.*) (Kubelka a kol. 1992). V 80. letech se objevily první snahy stav životního prostředí

zlepšit, probíhalo vápnění zalesněných půd, v některých oblastech byly vybudovány odvodňovací příkopy a na některých plochách došlo dokonce k odstranění vrchního velmi kyselého půdního horizontu a následnému osázení zbylé minerální půdy. Z dnešního pohledu však nebyly tyto aktivity nejvhodnějším řešením. V roce 1990 bylo vážně poškozeno či odumřelo 25 000 ha jehličnatých lesů (Krejčí a spol. 2001).

Spalování uhlí, které se na acidifikaci Krušných hor podílelo hlavní mírou, postupně klesalo z 73 mil tun v roce 1984 k 51 mil tun v roce 1993, poté už byl pokles nepatrný na 42 mil tun v roce 2002 (viz Obr. 5.). Množství emisí SO₂ vyvrcholilo v roce 1982 a od té doby se snižuje. Důležitým zlomovým bodem byl rok 1993, kdy došlo k zavedení odsíření do prvních českých elektráren. Odsíření velkých zdrojů SO₂ bylo dokončeno v roce 1999 a vedlo ke snížení celkových emisí síry v České republice na úroveň 10% začátku 90. let (Oulehle a kol. 2007).



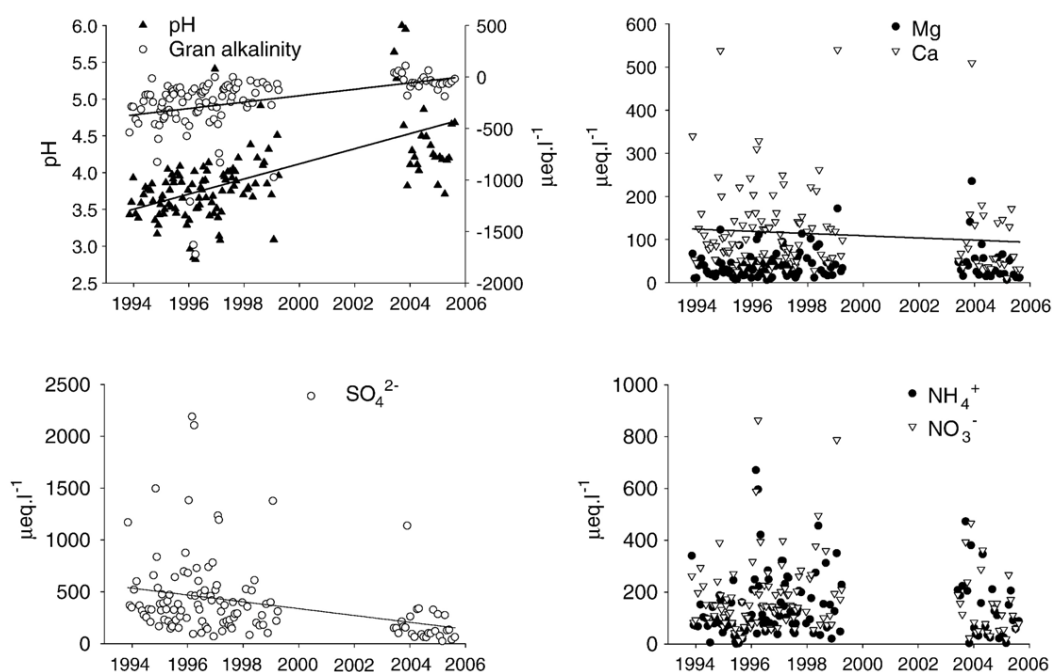
Obr. 5. Těžba hnědého uhlí (1860-2002) a roční emise SO₂ (1986-2003) v České republice (převzato z Oulehle a kol. 2007).

Emise NO_x klesly v průběhu 90. let o cca 50% a změnila se jejich struktura – dominantním zdrojem se stala doprava, která v roce 1999 byla zdrojem 53% emisí NO_x, zatímco v roce 1990 to bylo pouze 28% (Hruška a Cienciala 2001). Hruška a Cienciala (2001) došli k závěru, že u obou polutantů, síry i dusíku, byly v momentálně vyčerpány možnosti dalšího významného snižování emisí a po dalších několik let budou emise stagnovat. Relativní snížení emisí síry je sice obrovské, ale i tak jsou dnešní emise stále na úrovni, která pravděpodobně nepovede k významné samovolné regeneraci půdního prostředí v nejpostiženějších oblastech.

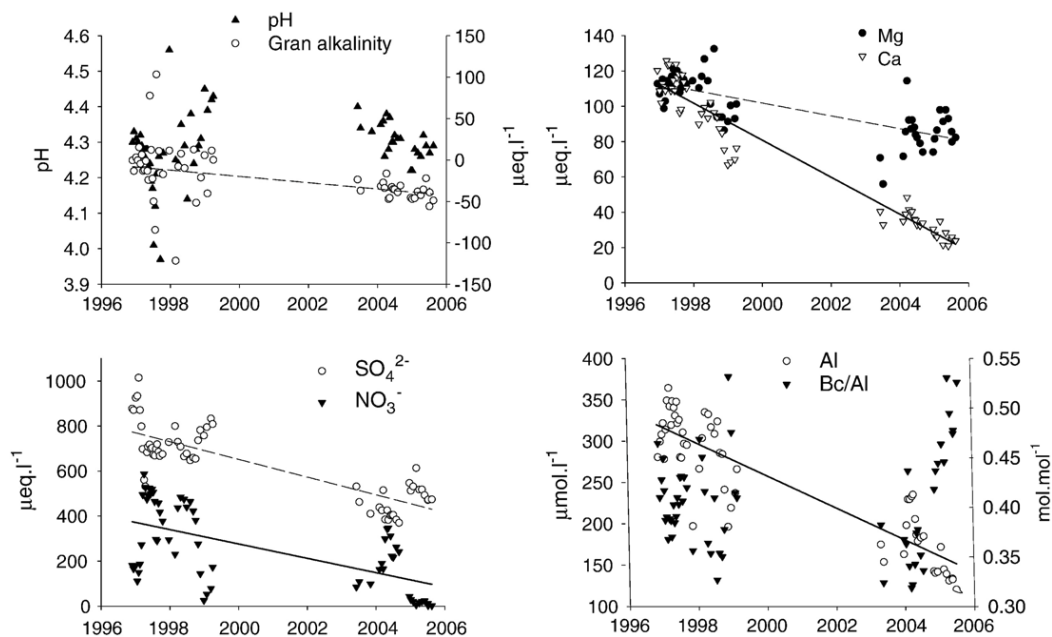
4.1.2 Současná situace

Z výzkumů, které Oulehle a kol. (2006) v rozmezí let 1994-2006 provedli vyplývá, že i přes výrazné snížení emisí síry a v menší míře také emisí dusíku, nadále docházelo k zhoršování půdního prostředí

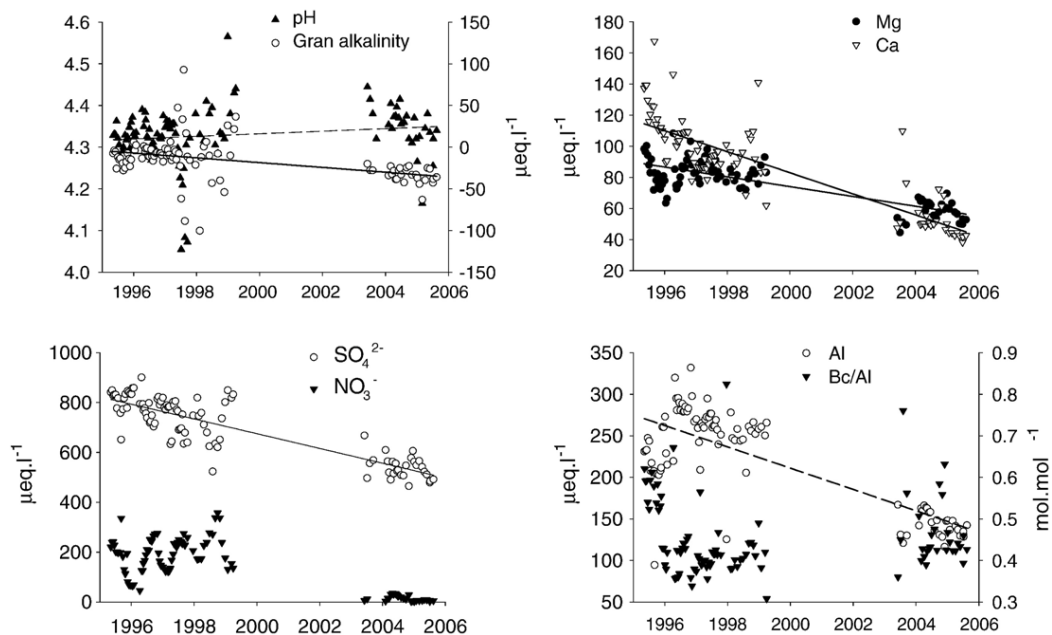
v důsledku okyselování a snížené dostupnosti kationtů bází. Snížením deponice síry došlo k snížení koncentrace SO_4^{2-} v půdních roztocích v celém půdním profilu (viz Obr. 7. a 8.). Výrazně zvýšené koncentrace SO_4^{2-} v půdní vodě ve srovnání s podkorunovými srážkami (viz Obr. 6.–8.) indikovaly značné uvolňování dříve uloženého SO_4^{2-} . Navíc pozorovaný nárůst SO_4^{2-} v půdních roztocích v hloubce 30 cm se shodoval s úbytkem NO_3^- (viz Obr. 7.). Mobilizace (desorpce) anorganického SO_4^{2-} způsobila uvolňování protonů do půdních roztoků a zpozdila tím vliv snížení vstupů SO_4^{2-} a H^+ na půdní pH (viz Obr. 7. a 8.) a koncentrace Al v půdních roztocích (Alewell a kol. 2000). Pokles koncentrací Al v půdních roztocích byl pozorován v obou hloubkách (viz Obr. 7. a 8.), zatímco hodnota pH zůstala v 30 cm nezměněná a zvýšila se jen v hloubce 90 cm. Proces desorpce může překonat ostrý pokles NO_3^- a téměř nahradit snížení kyselosti NO_3^- v hloubce 30 cm (viz Obr. 7.).



Obr. 6. Chemismus podkorunových srážek ve smrkovém porostu (převzato z Oulehle a kol. 2006).

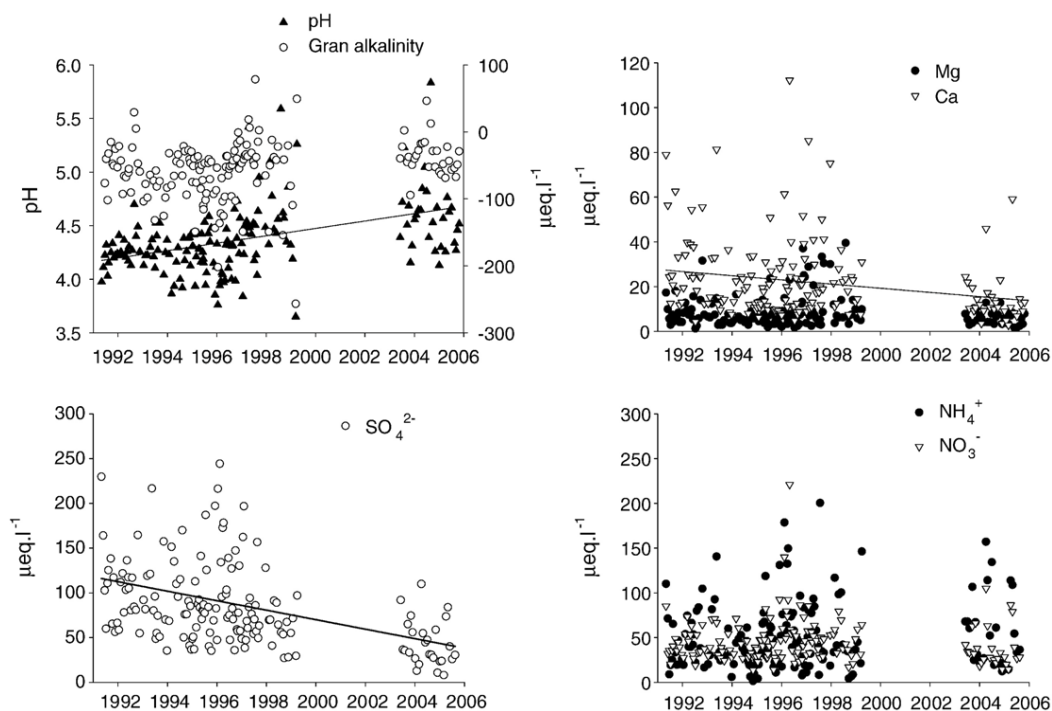


Obr. 7. Chemismus půdní vody v 30 cm. (Bc = Ca + Mg + K) (převzato z Oulehle a kol. 2006).



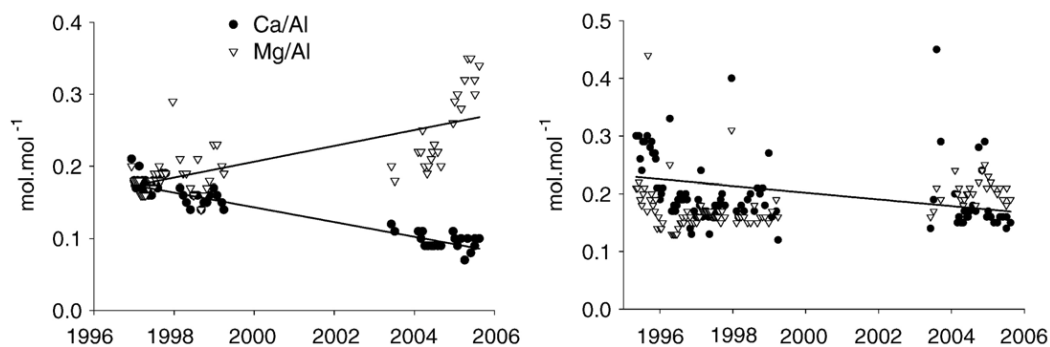
Obr. 8. Chemismus půdní vody v 90cm. (Bc = Ca + Mg + K) (převzato z Oulehle a kol. 2006).

Koncentrace Ca v půdních roztocích razantně klesla v obou hloubkách, zatímco Mg významně pokleslo pouze v hloubce 90 cm (viz Obr. 7. a 8.). Koncentrace obou prvků se v porovnání s hodnotami z 90.let snížily, především v důsledku klesajícího trendu koncentrací SO_4^{2-} . Zatímco koncentrace Ca v celkových srážkách značně poklesla (viz Obr. 9.), analýzy depozice Mg neukázaly žádný významný trend (Armbruster a kol. 2003).



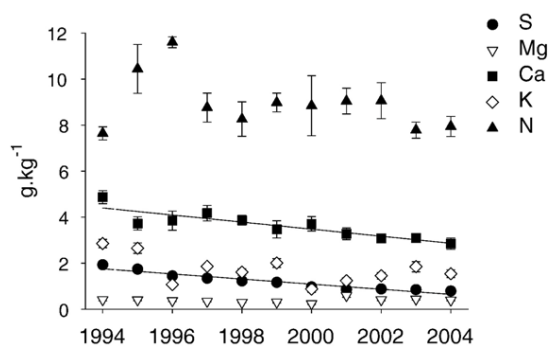
Obr. 9. Chemismus celkové depozice (převzato z Oulehle a kol. 2006).

Tato situace se také odráží v chemismu půdních roztoků v hloubce 30 cm. Navzdory stabilní koncentraci silných aniontů (SO_4^{2-} a NO_3^-), koncentrace Ca klesly zatímco koncentrace Mg jsou od roku 2003 stabilní (viz Obr. 7.). V hloubce byl pokles silných aniontů (od roku 2003 reprezentován pouze SO_4^{2-}) následován poklesem koncentrací Ca a Mg (pokles Ca je výraznější) (viz Obr. 8.). Rozdíl mezi trendy pro Ca a Mg v půdních roztocích byly pravděpodobně způsobeny rozdílnou depozicí těchto prvků v minulosti. Výpočet zastoupení Ca a Mg z mořských solí ukázal, že téměř 50% Mg z celkových srážek pochází z mořských solí, naproti tomu u Ca tento podíl tvoří pouhých 5%. Zbýlá část pochází z lokálních zdrojů. Je evidentní, že čištění elektrárenských plynných splodin od prachových částic bude hlavní příčinou poklesu depozice Ca v této oblasti. Bylo dokázáno (Krejčí a kol. 2001), že značné snížení emisí prachových částic na počátku 90.let bylo důvodem vážného poškození lesů kyselou jinovatkou během zimy na přelomu let 1995 a 1996. Jako důsledek došlo navíc v značném snížení poměru Ca/Al v hloubce 30 cm (zóna kořenů) až na hodnotu 0,1, poměr Mg/Al se zvýšil na 0,2. Stejná změna byla pozorována v hloubce 90 cm, kde se poměr Ca/Al snížil na hodnotu 0,2 a poměr Mg/Al zůstal na hodnotě 0,2 (viz Obr. 10.).



Obr. 10. Ca/Al a Mg/Al molární poměry v hloubce 30 cm (vlevo) a 90 cm (vpravo) (převzato z Oulehle a kol. 2006).

Také došlo k mírnému snížení množství Ca ve vrchních půdních horizontech (viz Obr. 10.). Překvapivě nedošlo se zvýšením poměru Mg/Al ke změně v příjmu Mg, množství Mg ve vrchních horizontech půdy však vzrostlo značně. Se sníženou depozicí síry, její obsah v lesním opadu značně klesl a dále od roku 2001 zůstává stabilní (viz Obr. 11.).



Obr. 11. Chemismus jehlic (převzato z Oulehle a kol. 2006).

Nejpravděpodobnější příčinou rychlého rozkladu dřívě uložené organické hmoty je pravděpodobně zvyšující se pH spolu s značným poklesem vyměnitelného Al v organických horizontech poté, co v 90. letech došlo ke snížení emisí. Jak bylo řečeno (Mulder a kol. 2001), zvýšené koncentrace Al vedou k poklesu míry rozkladu organického materiálu v půdních horizontech, což vede ke zvýšení akumulace organického uhlíku v lesních půdách. Od počátku roku 2005 byl úbytek NO_3^- v hloubce 30 cm jasně viditelný (viz Obr. 7.). Ukázalo se, že úbytek NO_3^- nebyl následován zvýšením DON jako možného propadu dusíku. Schopnost zadržet N v ekosystému je ovlivněna především uspořádáním vegetace a mikrobiální a abiotickou fixací. Protože je většina dusíku v půdě asociována s organickým materiálem (Schulze a kol. 2000), hlavní faktorem ovlivňujícím zadržení dusíku v půdě jsou biologické procesy. Na druhou stranu Johnson a kol. (2000) tvrdí, že v půdách bohatých dusíkem je důležitější jeho abiotická imobilizace, neboť biotická mobilizace je nepřímo úměrná koncentraci dusíku v půdě. Dalším faktorem, který mohl vést ke zpoždění regenerace mohlo být potlačení mineralizace organické vrstvy. Vyšší mineralizace dřívě uložené organické hmoty byla

pravděpodobně způsobena zvýšenou mikrobiální aktivitou, ke které došlo po snížení obsahu Al a nárůstu hodnoty pH v organickém horizontu. Mikrobiální společenství spolu s rostlinami nebyla schopna fixovat dostupný dusík, což vedlo k přebytku dusíku, především NH_4^+ . Ekosystém byl nasycený redukovanou formou dusíku a tak docházelo k vyluhování dusičnanů vstupujících do ekosystému z atmosférické depozice. Vysoká dostupnost dusíku způsobená mineralizací organického materiálu může být příčinou vysokého obsahu dusíku v lesním opadu mezi lety 1997-2002 (viz Obr. 11.). V letech 2003 a 2004 se obsah dusíku v lesním opadu mírně snížil. Během několika minulých let, pokud nedošlo ke změně depozice dusíku, lesní porosty dosáhly rovnováhy mezi vstupy (depozice a uvolňování dusíku při mineralizaci) a schopností zadržet dusík v interním cyklu a (příjem vegetací, mikrobiální a abiotická fixace), což pravděpodobně vedlo k zastavení vyluhování dusíku a spustilo regeneraci půdních roztoků.

4.2 Lokalita

V rámci studijní plochy Načetín byly pro výzkum povrchové oxidace arsenopyritu vybrány tři lokality s rozdílným vegetačním pokryvem – porost buku lesního (*Fagus sylvatica*), porost smrku obecného (*Picea abies*) a volná plocha. V Tab. 1. jsou uvedeny GPS souřadnice jednotlivých lokalit.

Tab. 1. GPS souřadnice lokalit.

lokality	N	E
smrkový porost	50°35,321'	13°15,238'
bukový porost	50°35,317'	13°15,376'
nezalesněná plocha	50°35,961'	13,°15,301'

Vzhledem k tomu, že jednotlivá stanoviště od sebe nejsou příliš vzdálená, mají stejné klimatické podmínky, geologické podloží i vstupy znečišťujících látek.

Na všech lokalitách byly v červnu 2007 vykopány tři půdní sondy, z nichž byly odebrány vzorky půdy na chemickou analýzu k určení přírodního pozadí. Následně byly do každého z půdních horizontů umístěny tři sáčky z porézního polyamidu obsahující arsenopyrit (frakce 200 μm), které zde byly po dobu přibližně jednoho roku, od 13.6.2007 do 20.6.2008, ponechány působení vlivu přírodních podmínek. Hloubky, do nichž byly jednotlivé vzorky umístěny, odpovídaly hloubkám daných půdních horizontů (viz Tab. 2.).

Tab. 2. Hloubky půdních horizontů.

půdní horizont	hloubka [cm]	
smrkový porost	O	1
	A	7
	B	15
	C	35
bukový porost	O	3
	A	6
	B	12
	C	30
nezalesněná plocha	A	3
	B	9
	C	25

Při sbírání vzorků arsenopyritu po ukončení experimentu v červnu 2008 byly zároveň odebrány další vzorky půdy určené k analýze.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Analýza půd

Část vzorků půdy určených k analýze byla odebrána před umístěním vzorků arsenopyritu do jednotlivých horizontů. Tyto vzorky sloužily ke stanovení hodnot přírodního pozadí. Po ukončení experimentu byla odebrána druhá část vzorků. Obě sady vzorků půdy byly před samotnou analýzou nejprve vysušeny při pokojové teplotě a následně prosítovány na sítu s oky o velikosti 2 mm.

5.1.1 Fyzikálně-chemické parametry

Prvním krokem analýz podsítné frakce získaných půd bylo zjištění hodnot pH, kationtové výměnné kapacity (CEC), výměnné acidity (EA), nasycení bázemi (BS) a také celkového obsahu síry a uhlíku.

Hodnoty pH byly stanoveny ve výluhu deionizovanou vodou při poměru S/L=1/2 a třepání po dobu 1 hodiny. Hodnoty pH a Eh výluhů byly změřeny okamžitě po ukončení loužení pomocí Schott Handylab 1 pH-metru vybaveného kombinovanou elektrodou Schott L 7137 a redoxní elektrodou PT 737 A. Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla stanovena jako suma bazických kationtů a hliníku ve výluhu 0,1 M BaCl₂. V části výluhu 0,1 M BaCl₂ byla stanovena také výměnná acidita (EA) titrací 0,025 M NaOH do dosažení pH 7,8. Bazická saturace pak byla stanovena jako rozdíl (%) mezi CEC a EA. Koncentrace Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, S pro určení CEC bylo stanoveno pomocí ICP OES (iCAP 6500, Thermo Scientific, UK). Celkový obsah uhlíku a síry byl stanoven katalytickou oxidací při 1250°C s využitím prvkového analyzátoru Eltra Metalyt CS 1000 S (Německo).

5.1.2 Metoda vodných výluhů (Lin 1997)

V rámci analýzy půd bylo také analyzováno složení vodných výluhů. Metoda vodných výluhů se používá pro simulaci chemismu půdních roztoků v případě, kdy z nějakého důvodu nedošlo k jejich odebrání. V tomto případě šlo především o stanovení přítomnosti látek, které mají schopnost oxidovat arsenopyrit, tedy o dusičnany a ionty železa.

Pro stanovení chemismu výluhů bylo 20 g vzduchem vysušeného vzorku suspendováno ve 40 ml deionizované vody v polyethylenových nádobkách. Ty byly zazátkovány a třepány při teplotě 22±5 °C. Během extrakce byly denně monitorovány hodnoty pH. Po dokončení extrakce (8 dnů) byla pevná fáze od roztoku oddělena centrifugací. Výsledný roztok byl nakonec přefiltrován přes 0,45 μm a 0,1 μm membránový filtr.

Zfiltrovaný výluh byl analyzován na hlavní i stopové prvky (K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, F, Cl, Br, SO₄, NO₃, PO₄, As, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Pb), dále bylo stanovováno pH, redoxní potenciál (Eh) a elektrická vodivost.

5.1.3 Optimalizovaná sekvenční BCR extrakce (Sutherland a Tack 2001)

Sekvenční extrakční analýzy (SEA) jsou extrakční techniky, při nichž je použito více extrakčních činidel, založené na postupném působení loužících činidel s rostoucí extrakční silou. Optimalizovaná sekvenční BCR extrakce se od sekvenční BCR extrakce liší čtvrtým krokem, v němž je extrakce lučavkou královskou (7 ml 12 M HCl a 2,3 ml 15,8 M HNO₃) nahrazena extrakcí směsí 7,5 ml 6 M HCl a 2,5 ml 14 M HNO₃. Použití sekvenčních extrakcí při zpracování vzorků půd a sedimentů je běžně používanou technikou geochemické prospekce a environmentální geochemie. Cílem těchto metod je definování frakcionace jednotlivých prvků a charakterizování míry, do jaké jsou potenciálně nestabilní nebo biologicky dostupné. Standardizovaná optimalizovaná BCR sekvenční extrakce byla ve studii, kterou provedli Sutherland a Tack (2001), shledána jako velmi vhodná metoda pro stanovení všech studovaných kovů (Al, Cu, Fe, Mn, Pb a Zn) ve všech frakcích. V Tab. 4. jsou uvedeny jednotlivé kroky optimalizované sekvenční BCR extrakce, příslušná extrakční činidla, získané frakce a cílové fáze.

Tab. 3. Přehled extrakčních činidel a získaných frakcí v jednotlivých krocích sekvenční BCR extrakční analýzy.

Krok	Extrakční činidlo	Frakce	Fáze
I	0,11 M kyselina octová	vyměnitelná frakce, frakce rozpustná vodou a kyselinou	rozpuštěné a vyměnitelné kationty, kationty vázané na karbonáty
II	0,5 M hydroxylamin hydrochlorid	redukovatelná frakce	oxidy a hydroxidy Fe a Mn
III	peroxid vodíku, 1 M acetát amonný	oxidovatelná frakce	organická hmota a sulfidy
IV	6 M kyselina chlorovodíková, 14 M kyselina dusičná	residuální frakce	

BCR sekvenční extrakce podle práce Sutherland a Tack (2001) byla provedena tímto způsobem:

V prvním kroku bylo pro získání frakce extrahovatelné kyselinami k 1 g vzorku půdy z každého půdního horizontu přidáno 40 ml 0,11 M kyseliny octové a tato směs se třepe 16 hodin při 22±5°C. Extrakt byl od pevného vzorku oddělen centrifugací při 3000 G po dobu 20 minut.

V druhém kroku se získává redukováná frakce. Ke zbytku z prvního kroku bylo přidáno 40 ml 0,5 M NH₂OH·HCl okyseleného 2 M HNO₃ na pH 1,5 a suspenze byla opět třepána 16 hodin při 22±5 °C. Extrakt se oddělí stejně jako v prvním kroku.

Při získávání oxidovatelné frakce v třetím kroku se ke zbytku z druhého kroku postupně po malých částech přidá 10 ml H₂O₂ (pH 2-3) a nechá se 60 minut při laboratorní teplotě stát, poté se zahřeje na 85±2°C na dobu 1 hodiny. Po opětovném přidání 10 ml H₂O₂ (pH 2-3) a 1 hodinovém zahřívání na

teplotu 85 ± 2 °C se obsah odpaří na cca 1 ml. Tak to mobilizované látky byly louženy 50 ml 1M NH_4OAc (pH 2). Na závěr se směs třepe a centrifuguje stejně jako v předchozích krocích.

Poslední, reziduální, frakce byla extrahována převedením zbytku z třetího kroku pomocí 3 ml DI vody (popř. kyselin obsažených v lučavce např. 6 M HCl) z plastové nádoby do 50 ml varné baňky, bylo přidáno 7,5 ml 6 M HCl a 2,5 ml 14 M HNO_3 a vzorek byl ponechán přes noc při laboratorní teplotě. Poté se vaří pod zpětným chladičem 2 hodiny. Po ochlazení byl vzorek přefiltrován do 50 ml odměrky a doplněn vodou po rysku.

5.1.4 Analýza výluhů

Hodnoty pH a Eh extraktů byly stanoveny ihned po ukončení loužících experimentů pomocí Schott Handylab 1 pH metru vybaveného Schott L 7137 kombinovanou elektrodou a PT 737 A redoxní elektrodou. Specifická vodivost byla stanovena v roztoku pomocí Schott Handylab LF 1 konduktometru.

Obsahy arsenu ve výluzích sekvenční extrakční analýzy a arsenu a stopových prvků ve vodných výluzích půdy byly stanoveny hmotnostní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS, X Serie II, Thermo Scientific, Německo) s použitím příslušných interních standardů (^{74}Ge).

Všechny výluhy byly před analýzou zředěny tak, aby celkový obsah rozpuštěných solí nepřekročil koncentraci 2 g/l. Obsahy F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} ve výluzích deionizovanou vodou (Lin, 1997) byly stanoveny pomocí iontové chromatografie HPLC (ICS-2000, Dionex, USA). Kvalita analytických měření byla sledována pomocí standardních referenčních materiálů BCR 701 (jezerní sediment), NIST 2709 (půda San Joaquin), NIST 2710 (půda Montana I) a NIST 1643 (stopové prvky ve vodě)

5.2 Analýza zrn arsenopyritu

Velké množství zrn arsenopyritu z 33 různých vzorků o hmotnosti cca 1 g (po třech v každém půdním horizontu) bylo nejprve prozkoumáno pod binokulárním mikroskopem, díky čemuž bylo vybráno několik reprezentativních zrn z každého vzorku. Ta byla podrobena rentgenové difrakční analýze (XRD) a skenovací elektronové mikroskopii s elektronovou mikroanalýzou (SEM-EDS).

5.2.1 Rentgenová difrakční analýza

Vhodná zrna vybraná pomocí binokulárního mikroskopu byla podrobena rentgenové difrakční analýze (XRD) pomocí difraktometru X'Pert Pro, PANalytical.

5.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Následně byla zrna analyzována také pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Složení a morfologie sekundárních minerálů vzniklých povrchovou oxidací arsenopyritu byly zkoumány na skenovacím elektronovém mikroskopu CamScan S4 s EDS detektorem s mikroanalytickým systémem Link ISIS 300. Použité standardy byly následující: markazit (sulfidická síra), almandin (železo) a skutterudit (arsen).

5.2.3 Extrakce pomocí HNO_3

Pro získání informace o množství vzniklého skoroditu byla zrna arsenopyritu podrobena extrakci, při níž bylo 200 mg zoxidovaného arsenopyritu po 24 hodin extrahováno 2 ml 2% HNO_3 (pH 2) při poměru S/L=1/10. Výluh byl následně 10x naředěn do 2% HNO_3 . Množství zvětrávacích produktů vzniklých na povrchu arsenopyritu (Fe, As, S) bylo stanoveno pomocí ICP OES (iCAP 6500, Thermo Scientific, UK).

6. VÝSLEDKY

6.1 Analýza půd

6.1.1 Fyzikálně-chemické parametry

V Tab. 4. jsou uvedeny základní parametry studovaných půd. Všechny zkoumané půdy a půdní horizonty vykazují nízké hodnoty pH. Přesto je dobře patrný rozdíl mezi lesními půdami a půdou nezalesněné travnaté plochy. Lesní půdy dosahují hodnot pH mezi 3,4 – 4,25; přičemž pH hodnoty C-horizontu jsou vyšší než ostatní. Hodnoty pH nezalesněné plochy jsou výrazně vyšší (pH 4,38-5,61) a na rozdíl od lesních půd, zde má nejvyšší hodnoty pH A-horizont. Kationtová výměnná kapacita je u všech půd velmi podobná (6,26-28,58 cmol/kg) a směrem do hloubky klesá. Bazická saturace je nejvyšší v případě nezalesněné plochy (51,5 %), půdy bukového porostu mají bazickou saturaci nižší (29,6 %) a nejnižší je u půd smrkového porostu (22,58 %). Obsah celkového uhlíku a síry má stejný trend – zalesněné plochy vykazují podstatně vyšší hodnoty než volná plocha, přičemž hodnoty půd bukového porostu jsou vyšší než hodnoty půd v oblasti smrčín.

Tab. 4. Základní fyzikálně-chemické parametry studovaných půd. CEC – kationtová výměnná kapacita (součet vyměnných kationtů Na, K, Ca a Mg a výměnné acidity), BS – nasycení bázemi (část CEC kompenzovaná kationty Na, K, Ca a Mg), C_{tot} – celkový obsah uhlíku, S_{tot} – celkový obsah síry.

půdní horizont	pH	CEC [cmol/kg]	BS [%]	C_{tot} [%]	S_{tot} [%]	
smrk	O	3,5	27,81	38,3	42,8	0,25
	A	3,4	14,41	23,8	15,6	0,11
	B	3,56	9,46	16,3	4,6	0,03
	C	4,25	4,271	11,9	2,5	0,04
buk	O	3,58	23,14	74,7	45	0,24
	A	3,55	22,1	32,1	40,5	0,28
	B	3,46	12,3	20,2	9,2	0,06
	C	3,98	8,1	9,4	3,8	0,04
volná plocha	A	5,61	28,58	98,5	13,2	0,09
	B	4,38	9,82	34,2	8,2	0,06
	C	4,6	6,26	21,8	5,7	0,04

6.1.2 Stanovení vlastností a prvkového složení půd pomocí vodných výluhů

Výsledky analýzy vodných výluhů půd ukazuje Tab. 5. Jak je vidět, kationty bází jeví dva odlišné trendy. Zatímco jednomocné kationty Na a K vykazují na všech lokalitách podobné koncentrace, obsah dvojmocných iontů Mg a Ca je na volné ploše v porovnání s lesními půdami podstatně vyšší. Koncentrace síranů jsou naopak vyšší v lesních půdách. V obou případech (kationty bází a SO_4^{2-}) vykazují nejvyšší koncentrace svrchní půdní horizonty (organický horizont v případě lesních půd, A-

horizont v případě volné plochy) s výrazným poklesem směrem do hloubky. V případě dusičnanů byla zaznamenána velmi vysoká koncentrace pouze v organickém horizontu půdy s bukovým porostem. Obsah hliníku a železa je ve smrkovém porostu zvýšený jak vzhledem k bučině tak i vzhledem k volné ploše. Řada těžkých kovů (Cr, Ni, Cu, Zn a Pb a také As) dosahuje mnohem vyšších hodnot v lesních půdách než na volné ploše.

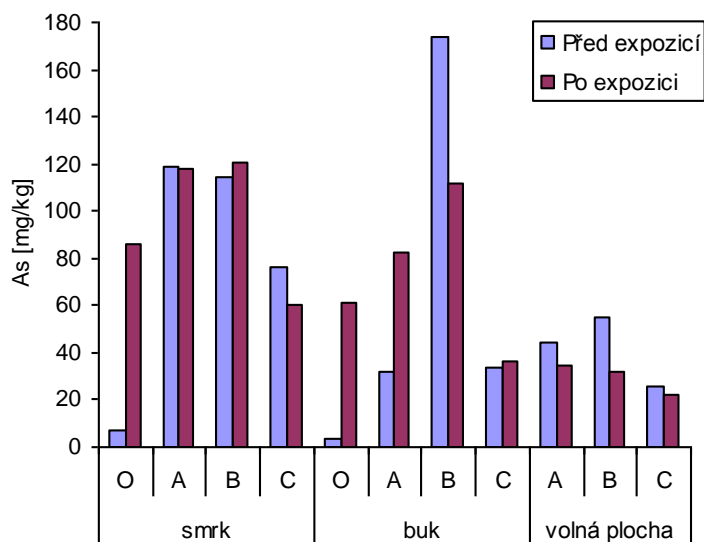
Tab. 5. Vlastnosti a složení vodných výluhů půd (n.a. – neanalyzováno, n.d. – nedetekováno).

půdní profil	vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH [std units]	Eh [mV]	K ⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]	Fe [mg/l]	Al [mg/l]	F ⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	Br ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]
O	540	3,55	454	30,4	27,8	13,9	5,35	24,4	10,3	15,2	21,7	2,15	43,9
A	311	3,58	492	21,9	3,86	6,88	6,73	78,7	44,2	2,56	5,12	0,30	22,2
B	130	4,05	546	10,2	7,50	2,31	4,36	78,9	29,0	1,30	3,16	0,19	11,0
C	61,3	4,66	492	4,7	1,91	1,24	1,13	3,43	2,52	0,37	1,60	0,16	9,02
O	n.d.	3,57	474	46,7	35,4	29,4	8,51	1,98	2,34	14,1	34,0	n.a.	61,0
A	310	3,59	519	18,2	3,61	8,29	2,83	12,8	9,31	1,60	3,38	n.a.	18,8
B	175	3,72	548	11,4	2,46	3,87	3,16	66,2	20,1	0,96	2,86	0,26	10,4
C	70,2	4,58	524	6,27	2,36	1,77	1,55	12,6	8,43	0,50	2,61	0,24	5,59
A	1564	7,62	383	46,5	35,1	214	113	11,8	0,61	78,8	44,2	n.a.	8,94
B	127	5,71	562	8,97	1,97	13,9	10,1	41,6	30,0	0,54	5,77	n.a.	9,43
C	46,8	5,18	625	3,54	1,13	1,75	1,87	0,35	0,88	0,24	2,34	0,13	4,42

půdní profil	NO ₃ ⁻ [mg/l]	PO ₄ ³⁻ [mg/l]	As [$\mu\text{g}/\text{l}$]	V [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Cr [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Mn [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Co [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Ni [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Cu [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Zn [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Cd [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Sb [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Pb [$\mu\text{g}/\text{l}$]
O	2,66	6,07	1765	68,9	40,8	1098	7,25	95,3	61,9	322	1,86	12,8	210
A	0,94	3,88	1822	207	96,0	637	9,15	39,8	91,6	283	1,68	46,4	1100
B	1,89	0,79	321	107	73,6	950	9,50	19,9	45,0	438	0,67	5,52	262
C	1,13	n.a.	15,0	4,21	5,15	1647	11,3	6,64	6,41	45,7	0,62	0,54	3,48
O	151	7,87	3259	40,6	11,8	2131	4,76	101,9	59,6	444	2,68	9,95	136
A	18,7	0,73	406	60,8	23,1	4,91	3,81	18,0	37,1	167	1,44	18,7	287
B	5,09	n.a.	289	106	51,9	515	5,66	17,0	30,4	162	1,20	7,55	277
C	2,01	n.a.	20,3	18,1	18,1	954	10,6	11,0	12,5	96	0,77	0,99	20,7
A	2,92	0,81	142	7,36	11,8	4147	5,73	52,9	17,0	26	0,23	3,27	23,2
B	0,55	1,49	64,9	51,2	39,7	898	11,7	13,7	44,4	82	0,61	2,80	78,6
C	0,98	n.a.	3,89	0,84	2,71	195	1,59	2,40	4,31	15	0,20	0,48	1,31

6.1.3 Obsahy As a As specie v půdách

Koncentrace arsenu v půdách naměřené před experimentem byly nejvyšší ve smrkovém porostu a nejnižší na volné ploše. Stejný trend vykazují také koncentrace arsenu získané po ukončení experimentu. Na Obr. 12. jsou zobrazeny změny v celkovém obsahu arsenu v jednotlivých půdních horizontech a vegetačních pokryvech.

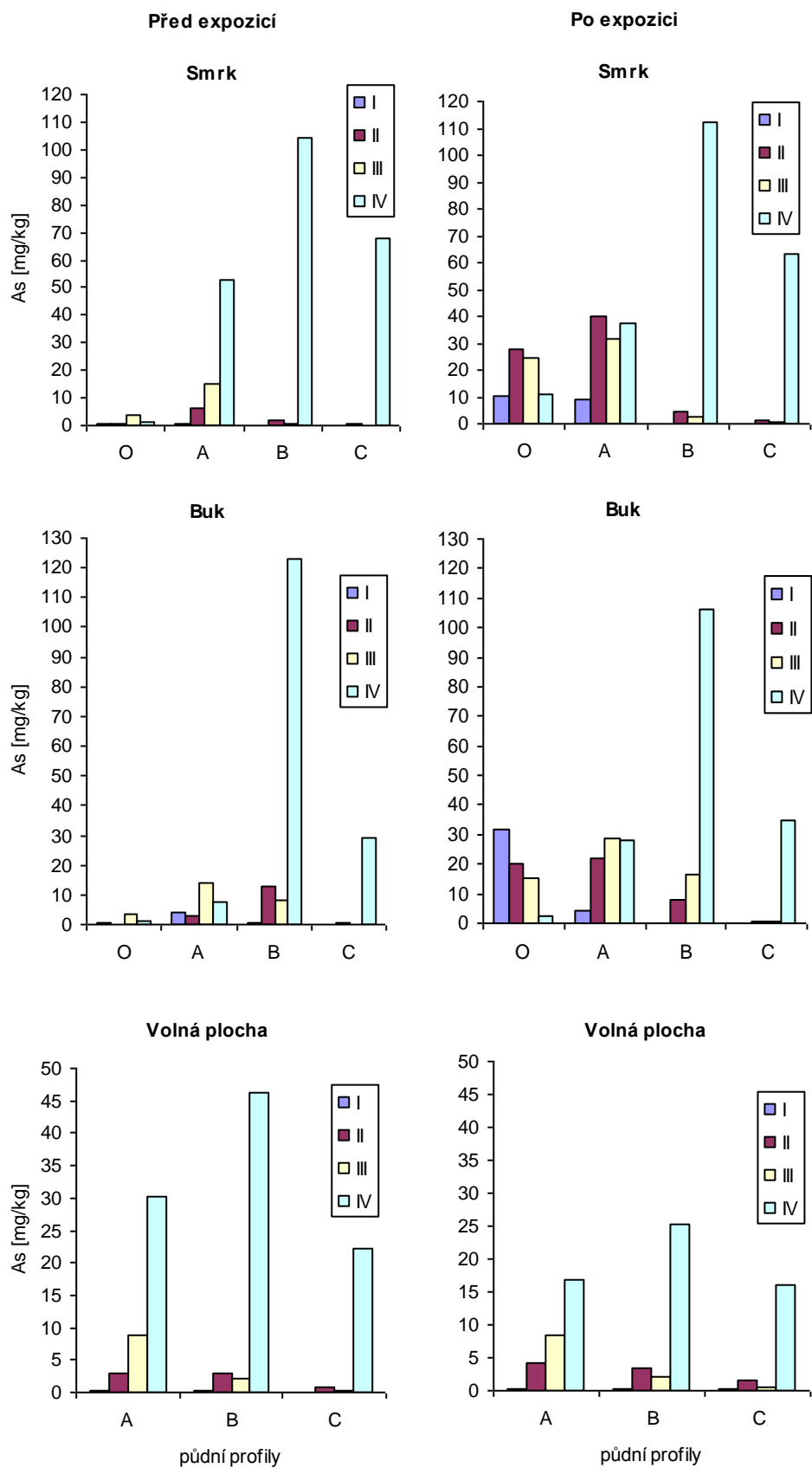


Obr. 12. Obsah arsenu v půdách před začátkem a po ukončení experimentu.

Ačkoliv v lesních půdách došlo ve většině případů oxidací arsenopyritu ke zvýšení koncentrace arsenu, v půdách volné plochy došlo k snížení koncentrace arsenu ve všech případech. Z Obr. 12. je zřejmé, že se obsahu arsenu v různých půdních profilech měnil různou mírou. Největší změny byly zaznamenány v organickém horizontu smrkového porostu (6,8 → 86,3 mg/kg), organickém horizontu bukového porostu (3,3 → 61,1 mg/kg) a A-horizontu rovněž bukového porostu (31,7 → 82,8 mg/kg). Naopak největší pokles proběhl v B-horizontu bukového porostu (173,7 → 111,5 mg/kg), v němž byla koncentrace arsenu před experimentem neobvykle vysoká.

Na Obr. 13. jsou změny v obsahu arsenu v půdních horizontech znázorněny podrobněji na základě frakcí vzniklých BCR extrakcí. Také zde můžeme pozorovat, že lesní půdy vykazují podstatně vyšší koncentrace arsenu než volná plocha, přičemž půdy bukového porostu dosahují koncentrací nejvyšších. Jak ukazuje Obr. 13., většina extrahovatelného arsenu se nachází v residuální frakci, a to ve vzorcích půd odebraných jak před experimentem tak i po jeho ukončení. Zatímco u půd z volné plochy je patrná převaha arsenu v residuální frakci ve všech horizontech, u lesních půd převažuje pouze v hlubších horizontech (B a C-horizont), v povrchových organických horizontech a ve většině případů také v A-horizontech je arsen zastoupen ve větší míře méně stabilními frakcemi (vyměnitelná a vodou a kyselinami rozpustná, redukovatelná a oxidovatelná frakce). Velmi dobře je patrná také

změna v množství arsenu vázaného v těchto třech frakcích před a po expozici. Zatímco před experimentem byly koncentrace arsenu velmi nízké, po expozici obsah arsenu v labilních formách v povrchových půdních horizontech výrazně vzrostl.



Obr. 13. Změny v obsazích As v jednotlivých extrakčních frakcích sekvenční BCR extrakce (I – vyměnitelná, vodou a kyselinou rozpustná; II – redukovatelná; III – oxidovatelná; IV – residuální).

6.2 Povrchová oxidace arsenopyritu

6.2.1 Rentgenová difrakční analýza

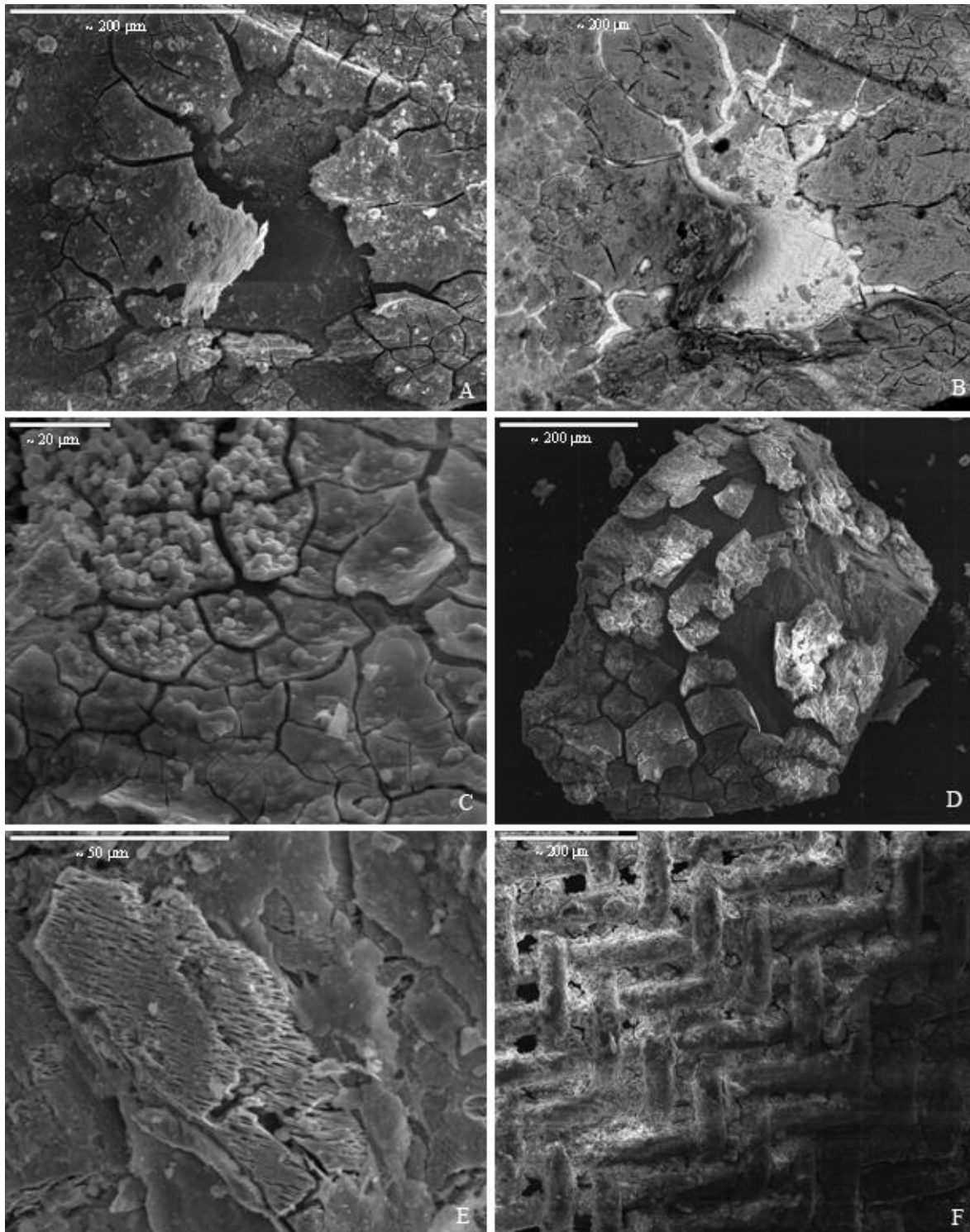
Rentgenová difrakční analýza ukázala, že složení sekundárního povlaku nebylo nijak ovlivněno chemismem prostředí, v němž k povrchové oxidaci docházelo (smrkový porost, bukový porost a volná plocha), ani typem půdního horizontu. Hlavním sekundárním minerálem, který po ročním zvětrávání na povrchu zrn arsenopyritu vznikl, byl skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jednotlivé vzorky se lišily pouze množstvím vzniklého skoroditu a tedy mírou zvětrávání. V řadě případů byla identifikována přítomnost křemene a nejrůznějších fylosilikátů, méně často také sádrovce, tyto fáze však pravděpodobně byly přítomny jako nečistoty v arsenopyritových zrnech už před experimentem nebo pocházely z horninového prostředí v okolí vzorku.

6.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Studium zoxidovaného arsenopyritu skenovací elektronovou mikroskopií ukázalo, že všechna studovaná arsenopyritová zrna byla pokryta povlakem sekundárních minerálů, které byly přítomny ve dvou formách – převážně jako různě mocné hladké povlaky místy rozpraskané sítí prasklinek (viz Obr. 14.(A),(B)), méně často byly zaznamenány také ve formě kulovitých agregátů (viz Obr. 14.(C)). Povlak sekundárních minerálů v obou formách měl tendenci se podle již zmíněných prasklinek šupinkovitě odlupovat (viz Obr. 14.(D)). Sporadicky byl zaznamenán výskyt oxidů železa.

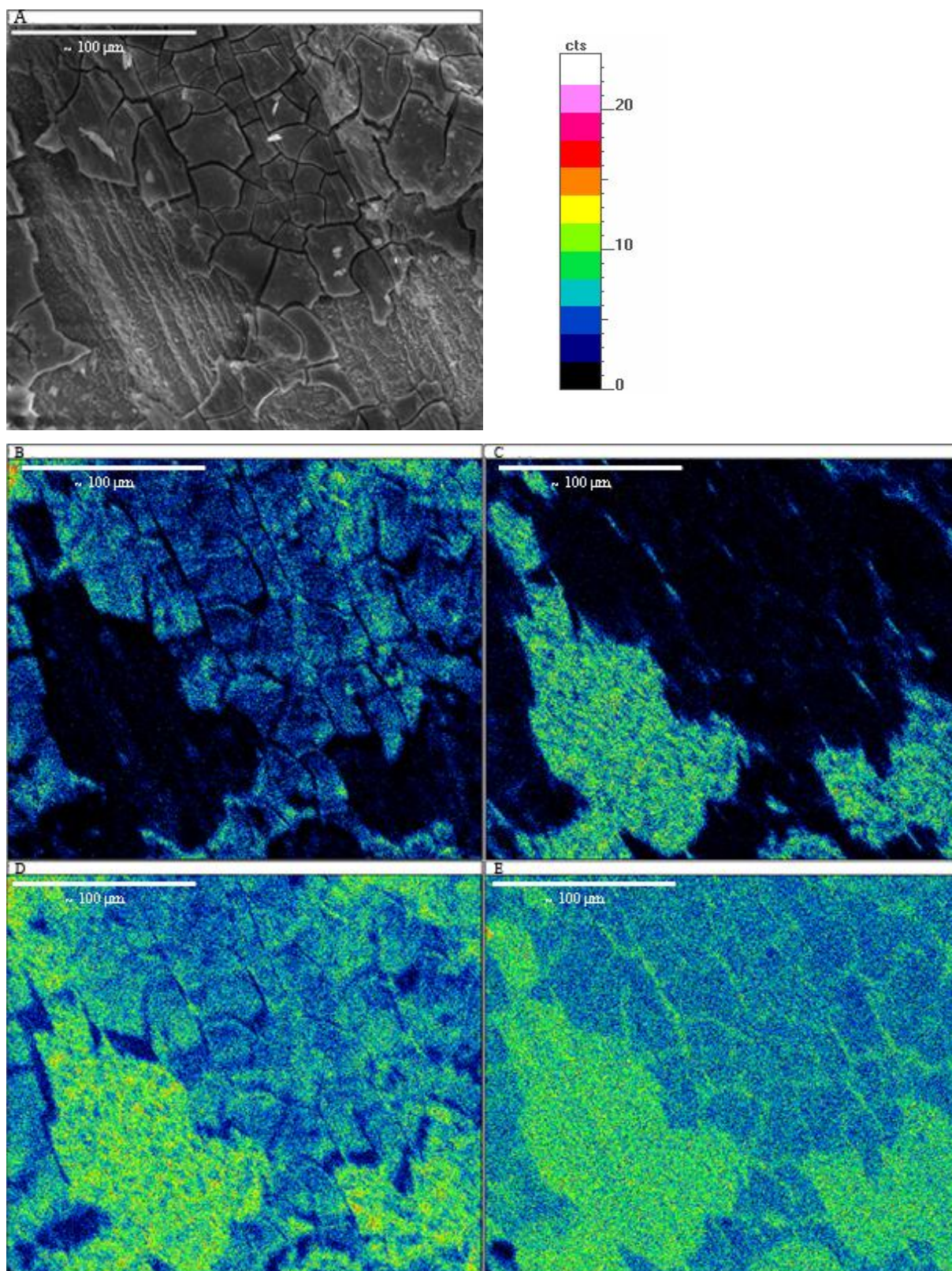
Vzorky z různých horizontů a vegetačních pokryvů se lišily mírou oxidace a tedy mocností skoroditového povlaku. V některých případech různě mocné šupinky skoroditu odkrývaly nezvětralý povrch arsenopyritu, jindy bylo stádium zvětrávání ještě pokročilejší a pod odlupujícími se šupinkami byl patrný další, nově vytvořený, skoroditový povlak. Na jednom ze zrn z A-horizontu smrkového porostu byl zaznamenán arsenopyrit s naleptaným povrchem (viz Obr. 14.(E)).

Vzniklé sekundární minerály ovšem nepokrývaly pouze zrna arsenopyritu, ale také další, i když sporadicky se vyskytující minerály (například silikátů), a také vlákna polyamidových sáčků, v nichž byl arsenopyrit vystaven zvětrávání (viz Obr. 14.(F)).



Obr. 14. Detail zrna arsenopyritu zobrazeného pomocí sekundárních elektronů (A) a odražených elektronů (B), kulovité agregáty sekundárních minerálů (C), celé zrno arsenopyritu (D), naleptaný povrch arsenopyritu (E), vlákna polyamidového sáčku (F).

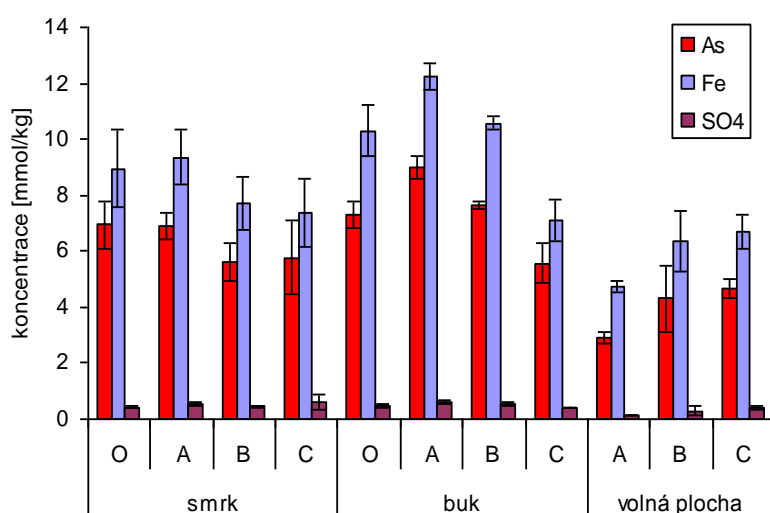
Na Obr. 15. je velmi dobře vidět rozdíl v prvkovém složení (O, As, S a Fe) povlaku sekundárního minerálu a vlastního arsenopyritu, který pokrývá. Na Obr. 15.(B) a 15.(C) je zaznamenána distribuce kyslíku (B) a síry (C). Jak vyplývá z chemických vzorců obou minerálů, je zde patrné, že arsenopyrit na rozdíl od skoroditu neobsahuje kyslík, obsahuje však síru, kterou ve své struktuře nemá naopak skorodit. Další dva obrázky, Obr. 15. (D) a 15.(E), ukazují distribuci arsenu (D) a železa (E). Ačkoliv arsen a železo jsou obsaženy ve struktuře obou minerálů, arsenopyritu i skoroditu, arsenopyrit obsahuje oba prvky v podstatně větším množství.



Obr. 15. Detail zrna arsenopyritu zobrazeného pomocí sekundárních elektronů (A) a mapa distribuce kyslíku (B), síry (C), arsenu (D) a železa (E) ve stejné oblasti.

6.2.3 Stanovení množství sekundárních minerálů pomocí HNO₃ výluhů

Pro zjištění množství vzniklých sekundárních minerálů (a tedy míry oxidace arsenopyritu) byla použita metoda výluhu zrn arsenopyritu v prostředí HNO₃. Získané koncentrace arsenu a železa by měly odpovídat množství sekundárních minerálů vzniklých povrchovou oxidací arsenopyritu. Vzhledem k tomu, že k loužení docházelo v prostředí s velmi nízkým pH (pH 2), předpokládá se, že se skorodit rozpouštěl kongruentně a docházelo tedy pouze k uvolňování ekvimolárních koncentrací Fe a As. Vznik oxyhydroxidů železa během loužení v takovýchto podmínkách není pravděpodobný (Krause a Ettel 1988; Langmuir a kol. 2006). Přesto z Obr. 16. vyplývá, že koncentrace železa jsou ve všech případech vyšší než koncentrace arsenu, což by mohlo být způsobeno složením sekundárních minerálů.



Obr.16. Množství vylouženého As, Fe a S z oxidovaných zrn arsenopyritu.

Dále je z Obr. 16. vidět, nejvyšší dosažené koncentrace arsenu a železa byly zaznamenány v půdních horizontech bukového porostu, nejnižší naopak na nezalesněné ploše. Pokud bychom tyto hodnoty srovnali s hodnotami pH uvedenými v Tab. 2., zjistíme, že vyšší hodnoty koncentrací odpovídají horizontům s nižšími hodnotami pH. V lesních půdách byly maximální koncentrace As a Fe zaznamenány v A-horizontu v případě bučiny a v organickém horizontu a A-horizontu v případě smrkové porostu, směrem do hloubky v obou případech koncentrace klesaly. V půdách nezalesněné plochy byly naopak koncentrace v povrchovém horizontu nejnižší a směrem do hloubky rostly (stále ale se změnou pH, které s narůstající hloubkou klesalo). Absolutně nejvyšší koncentrace vylouženého arsenu a železa byly zaznamenány v A-horizontu bukového porostu.

7. DISKUZE

Ačkoliv povrchovou oxidací arsenopyritu zkoumala v minulých desetiletích řada autorů (Beattie a Poling 1987; Buckley a Walker 1988; Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a kol. 1995; Nesbitt a Muir 1998; Schaufuss a kol. 2000; Costa a kol. 2002; Jones a kol. 2003; Mikhlin a kol. 2006), jen málo studií se zabývalo arsenopyritem zoxidovaným v přírodních podmínkách (např. Nesbitt a Muir 1998; Craw a kol. 1999; Filippi 2004; Petrunic a kol. 2006). Tito autoři zkoumali zvětrávání arsenopyritu v oblastech důlní těžby.

V rámci této práce byla studována povrchová oxidace zrn arsenopyritu a její produkty v acidifikovaných půdách Krušných hor ve třech různých vegetačních pokryvech: smrkovém a bukovém porostu a na nezalesněné ploše.

7.1 Složení sekundárních minerálů

Na základě analýz zrn arsenopyritu pomocí rentgenové difrakční analýzy a skenovací elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že produkty povrchové oxidace arsenopyritu, které byly distribuovány po celém povrchu zkoumaných zrn, měly naprosto jednotný charakter. Zdá se, že na složení vzniklých sekundárních minerálů neměly vliv žádné rozdíly v půdním chemismu nebo obsahu nejrozličnějších těžkých kovů, které by se do jejich struktury mohly vázat. Ve všech případech (rozdílných vegetačních pokryvech i jednotlivých půdních horizontech) byl jediným zjištěným krystalickým sekundárním minerálem arsenu skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Ačkoliv formální složení skoroditu je $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a železo s arsenem by tedy mělo být v minerálu obsaženo ve stejném množství, výsledky loužení skoroditu v prostředí HNO_3 ukazují, že koncentrace vylouženého železa byly ve všech případech vyšší než koncentrace arsenu (viz Obr. 16.). Vzhledem k podmínkám loužení byla vyloučena možnost, že by se skorodit při analýze rozpouštěl nekongruentně a docházelo tak ke vzniku hydroxidů železa (Krause a Ettl 1988; Langmuir a kol. 2006). Je tedy možné, že vzniklý skorodit neměl ideální složení a obsahoval více železa než arsenu, popřípadě mohlo během oxidace arsenopyritu docházet ke vzniku dalších, pravděpodobně amorfních sekundárních minerálů, které bohužel nemohly být rentgenovou difrakční analýzou zaznamenány. O možnosti vzniku dalších sekundárních minerálů arsenu, jako je například amorfní pitticit $[\text{Fe}_x(\text{AsO}_4)_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (Anthony a kol. 2003), se ve své práci zmiňují Beattie a Poling (1987). Přítomností takového sekundárního minerálu by se dalo vysvětlit také malé množství síry, které bylo z povlaku sekundárních minerálů rovněž vylouženo.

Přestože většina studií (Beattie a Poling 1987; Buckley a Walker 1988; Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a kol. 1995; Nesbitt a Muir 1998; Schaufuss a kol. 2000; Costa a kol. 2002; Jones a kol. 2003; Mikhlin a kol. 2006) uvádí, že oxyhydroxidy železa jsou běžnou součástí sekundárního povlaku vzniklého povrchovou oxidací arsenopyritu, v této práci byl jejich výskyt skenovací elektronovou

mikroskopii detekován pouze výjimečně. Vzhledem k tomu, že většina předchozích experimentů probíhala v laboratorních podmínkách (např. Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a kol. 1995; Costa a kol. 2002; Mikhlin a kol. 2006), mohla by být absence oxyhydroxidů železa způsobena rozdílným prostředím, v němž povrchová oxidace probíhala. Například Stipp a kol. (2002) tvrdí, že v přirozeném prostředí může docházet k rozpouštění oxyhydroxidů železa, především pokud jsou přítomny organické kyseliny a ligandy vznikající rozkladem organického materiálu.

Naopak v souladu s ostatními studiemi (Buckley a Walker 1988; Nesbitt a kol. 1995; Nesbitt a Muir 1998; Schaufuss a kol. 2000; Costa a kol. 2002; Jones a kol. 2003; Mikhlin a kol. 2006) z výsledků loužení skoroditu v prostředí HNO_3 vyplývá, že množství síry přítomné v povlaku sekundárních minerálů bylo zanedbatelné (průměrně 0,44 mmol/kg; viz Obr. 16.). To je pravděpodobně způsobeno faktem, jak shodně tvrdí všichni výše zmínění autoři, že síra podléhá procesu oxidace podstatně pomaleji než arsen a železo. Pro studium možnosti uvolňování síry do okolního prostředí, což je způsob, kterým malé množství síry v povlaku sekundárních minerálů vysvětlují Beattie a Poling (1987), nebyla vybraná lokalita příliš vhodná, neboť je do určité míry stále ještě ovlivněna depozicí síry z konce minulého století. Přestože koncem 90. let 20. století došlo k značnému snížení emisí síry, vzhledem k uvolňování dříve uloženého SO_4^{2-} , jsou koncentrace SO_4^{2-} v půdní vodě stále vysoké (Oulehle a kol. 2006).

7.2 Množství vzniklých sekundárních minerálů

Z porovnání hodnot pH půd jednotlivých vegetačních pokryvů uvedených v Tab. 5. a množství As, Fe a S vyloužených ze sekundárních minerálů při analýze (viz Obr. 16.) je zřejmé, že typ sekundárních minerálů, které oxidací vznikají, je závislý na hodnotách pH okolního prostředí. Shodně se závěry, k nimž ve svých laboratorních výzkumech došli i Richardson a Vaughan (1989), bylo zjištěno, že kyselější pH vede ke vzniku většího množství skoroditu na arsenopyritových zrnech také v přirozených podmínkách. Arsenopyrit vystavený vyšším hodnotám pH (neutrální až alkalické prostředí) se pokrývá spíše vrstvou hydroxidů železa. Výrazně větší množství skoroditu se vytvořilo v prostředí lesních půd, které jsou podstatně kyselější než půdy nezalesněné. Ačkoliv mají obě lesní půdy pH půdních roztoků téměř totožné (průměrně 3,68 pro smrčinu a 3,64 pro bučinu; viz Tab. 5.), v prostředí bukového porostu bylo zjištěno více vzniklého skoroditu. Zdá se tedy, že vliv na množství vzniklých sekundárních minerálů mají také další fyzikálně-chemické parametry nebo složení půdních roztoků. Například hodnoty Eh stanovované z vodných výluhů půd byly v bukovém porostu vyšší než ve smrčině (viz. Tab. 6.). Vodné výluhy půd v oblasti bučin se v porovnání s výluhy ostatních půd vyznačují také velmi vysokou koncentrací iontů NO_3^- (151 mg/l v organickém a 18,7 mg/l v A-horizontu, zatímco koncentrace v půdních horizontech smrkového porostu a nezalesněné plochy nepřekračují 3 mg/l; viz Tab. 6.). Schopnost iontů NO_3^- oxidovat arsenopyrit zkoumali například

McKibben a kol. (2008), kteří zjistili, že arsenopyrit nejevil v prostředí iontů NO_3^- žádné výrazné známky alterace. Tento experiment však probíhal pouhých pět hodin a není tedy možné tvrdit, že by byl zaznamenán stejný výsledek i v dlouhodobém měřítku.

Oxidací jiných sulfidů, především pyritu, pomocí iontů NO_3^- se zabývala řada dalších studií (např. Massmann a kol. 2003; Pauwels a kol. 1998, 2000; Schwientek a kol. 2008; Zhang a kol. 2009). V anaerobních podmínkách dusičnany slouží jako akceptory elektronů při mikrobiální oxidaci železa a mohou tedy při oxidaci pyritu sloužit jako nepřímé oxidační činidlo v případech, kdy dojde k vyčerpání dostupného kyslíku. Oxidace pyritu, která je doprovázena denitrifikací, probíhá následovně (Massmann a kol. 2003; Pauwels a kol. 1998, 2000; Schwientek a kol. 2008; Zhang a kol. 2009):



Jak ve své práci zjistili např. McKibben a kol. (2008), pozorované biochemické procesy při oxidaci sulfidů probíhají velmi pomalu. Právě pomalá kinetika reakcí může vysvětlovat, proč tento proces nebyl dosud potvrzen v laboratorních studiích.

7.3 Obsah arsenu v okolních půdách

Ačkoliv v lesních půdách došlo v řadě případů oxidací arsenopyritu ke zvýšení koncentrace arsenu, především u půd nezalesněné plochy můžeme zaznamenat situace opačné. V hlubších horizontech lesních půd (B a C-horizont) buď zůstaly koncentrace arsenu po experimentu na stejné úrovni jako před ním, nebo došlo dokonce k jejich snížení. V půdách volné plochy došlo k snížení koncentrace arsenu ve všech půdních horizontech. Zaznamenaný pokles koncentrací arsenu v těchto půdních horizontech, popřípadě jejich stagnace byly zřejmě způsobeny narušením struktury půd a s tím související změnou jejich odtokového režimu (Bronick a Lal 2005; Kodešová a kol. 2009), ke kterému došlo vykopáním půdních sond. Kodešová a kol. (2007) ve své práci zjistili, organický horizont půd nezalesněné plochy vykazuje podstatně vyšší stupeň kompakce než je tomu u organického horizontu plochy zalesněné. Vykopáním půdní sondy na nezalesněné ploše tedy došlo k výraznějšímu narušení struktury půdy než tomu bylo v případě lesních půd, což vedlo k podstatně většímu poklesu koncentrací arsenu v této půdě.

Z koncentrací arsenu v jednotlivých frakcích zjištěných v okolních půdách pomocí BCR sekvenční extrakční analýzy (viz Obr. 13.) vyplývá, že zvětráváním arsenopyritu dochází k uvolňování arsenu, který je později v půdě vázán do vyměnitelné, vodou a kyselinami rozpustné, redukovatelné a oxidovatelné frakce.

8. ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium zvětrávání arsenopyritu, především na identifikaci vzniklých sekundárních minerálů a na posouzení vlivu různého vegetačního pokryvu na povrchovou oxidaci arsenopyritu.

Pro výzkum povrchové oxidace arsenopyritu byly v rámci studijní plochy Načetín v Krušných horách vybrány tři oblasti s různým vegetačním pokryvem: porost buku lesního (*Fagus sylvatica*), porost smrku obecného (*Picea abies*) a nezalesněná plocha. Přestože jednotlivá stanoviště od sebe nejsou příliš vzdálená a mají tedy stejné klimatické podmínky, geologické podloží a vstupy znečišťujících látek, fyzikálně-chemické parametry (pH, CEC, BS, C_{tot}) spolu s koncentracemi hlavních a stopových prvků se značně lišily. Přesto bylo analýzou zoxidovaných zrn arsenopyritu pomocí rentgenové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie zjištěno, že produkty povrchové oxidace arsenopyritu měly naprosto jednotný charakter. Ve všech případech (rozdílných vegetačních pokryvech i jednotlivých půdních horizontech) byl jediným zjištěným krystalickým sekundárním minerálem skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ačkoliv rozdílné fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých půd neovlivnily složení sekundárních minerálů, měly vliv na jejich množství, tedy na míru zvětrávání arsenopyritu. Největší množství skoroditu vzniklo na zrnech arsenopyritu, který byl vystaven zvětrávání v půdních horizontech bukového porostu, absolutně nejvyšší koncentrace byla zjištěna při zvětrávání arsenopyritu v A-horizontu této půdy.

9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C., 2000. Handbook of mineralogy Vol. IV: Elements, Sulfides, Sulfosalts. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 680 str.

Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C., 2003. Handbook of mineralogy Vol. I: Arsenates, Phosphates, Vanadates. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 588 str.

Alewell Ch., Manderschied B., Gerstberger P., Matzner E., 2000. Effects of reduced atmospheric deposition on soil solution chemistry and elemental contents of spruce needles in NE-Bavaria, Germany. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163: 509-516.

Armbruster M., Abiy M., Feger K. H., 2003. The biogeochemistry of two forested catchments in the Black Forest and the eastern Ore Mountains (Germany). *Biogeochemistry*, 65: 341–368.

Beattie M. J. V., Poling G. W., 1987. A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry. *Int. J. Miner. Process.*, 20: 87-108.

Bernard J. H., Rost R., Bernardová E., Breiter K., Kašpar P., Lang M., Melka K., Novák F., Rost J., Řídkošil T., Slivka D., Ulrych J., Vrána S., 1992. Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha, 701 str.

Bluteau M.-C., Demopoulos G. P., 2007. The incongruent dissolution of scorodite – Solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 87: 163-177.

Bowell R. J., Parshley J., 2001. Arsenic cycling in the mining environment. In: U.S. EPA workshop on managing arsenic risks to the environment: Characterization of waste, chemistry, and treatment and disposal: proceedings and summary report, Denver, Colorado, USA, May 1–3, 2001, str. 10-11.

Bronick C.J., Lal R., 2005. Soil structure and management: a review. *Geoderma* 124: 3 –22.

Buckley A. N., Walker G. W., 1988. The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Appl. Surf. Sci.*, 35: 227-240.

Chukhlantsev V. G., 1956. The solubility products of a number of arsenates. *J. Anal. Chem. (USSR)*, 11: 565-571.

Costa M. C., Botelho do Rego A. M., Abrantes L. M., 2002. Characterization of a natural and an electro-oxidized arsenopyrite: a study on electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy. *Int. J. Miner. Process.*, 65: 83-108.

- Craw D., Chappell D., Nelson M., Walrond M., 1999. Consolidation and incipient oxidation of alkaline arsenopyrite-bearing mine tailings, Macraes Mine, New Zealand. *Appl. Geochem.*, 14: 485-498.
- Craw D., Falconer D., Youngson J.H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chem. Geol.*, 199: 71-82.
- 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: 838-844.
- Dove P. M., Rimstidt J. D., 1987. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Reply. *Am. Mineral.*, 72: 845-848.
- Drahota P., Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ. Int.*, 35: 1243-1255.
- Flinn B. J., McIntyre N. S., 1990. Studies of the UV/ozone oxidation of GaAs using angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Suf. Interface Anal.*, 15: 19-26.
- 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.
- Hamilton I. C., Woods R., 1981. An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 118: 327-343.
- Harvey M. C., Schreiber M. E., Rimstidt J. D., Griffith M. M., 2006. Scorodite dissolution kinetics: Implications for arsenic release. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 6709-6714.
- Hruška J., Cienciala E., 2001. Dlouhodobá acidifikace a nutriční degradace lesních půd – limitující faktor současného lesnictví. MŽP ČR, Praha, 160 str.
- Johnson D. W., Cheng W., Burke I. C., 2000. Biotic and abiotic nitrogen retention in a variety of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 1503-1514.
- Jones R. A., Koval S. F., Nesbitt H. W., 2003. Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67 (5): 955-965.
- Kodešová R., Pavlů L., Kodeš V., Žigová A., Nikodem A., 2007. Impact of spruce forest and grass vegetation cover on soil micromorphology and hydraulic properties of organic matter horizon. *Biologia*, Bratislava, 62(5): 565—568.

- Kodešová R., Vignozzi N., Rohošková M., Hájková T., Kočárek M., Pagliai M., Kozák J., Šimůnek J., 2009. Impact of varying soil structure on transport processes in different diagnostic horizons of three soil types. *J. Contam. Hydrol.*, 104: 107–125.
- Krause E., Ettel, 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: 850-854.
- Krejčí R., Černý J., Havel M., Hruška J., Davles T. D., Bridges K. S., Peters N.E., Hůnová I., Zeman Z. 2001. Poškození smrkového lesa v Krušných horách. *Vesmír*, 80: 576–580.
- Kubelka L., Karásek A., Rybář V., Badalík V., Slodičák M., 1992. Obnova lesa v imisemi poškozené oblasti severovýchodního krušnohoří. Praha, MZe ČR. 133 str.
- 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: 2942-2956.
- Langmuir D., Mahoney J., MacDonald A., Rowson J., 1999. Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(19/20): 3379-3394.
- Lin Z., 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Sci. Total Environ.*, 198: 13-31.
- Makhmetov M. Z., Sagadieva A. K., Chuprakov V. I., 1981. Solubility of iron arsenate. *J. Appl. Chem. (USSR)*, 54: 823-824.
- Manutchehr-Danai M., 2009. Dictionary of gems and gemology. Springer, Berlin Heidelberg, 1035 str.
- Massmann G., Tichomirowa M., Merz C., Pekdeger A., 2003. Sulfide oxidation and sulfate reduction in a shallow groundwater system (Oderbruch Aquifer, Germany). *J. Hydrol.*, 278: 231–243.
- McKibben M. A., Tallant B. A., del Angel J. K., 2008. Kinetics of inorganic arsenopyrite oxidation in acidic aqueous solutions. *Appl. Geochem.*, 23: 121–135.
- Mikhlin Y. L., Romanchenko A. S., Asanov I. P., 2006. Oxidation of arsenopyrite and deposition of gold on the oxidized surfaces: A scanning probe microscopy, tunneling spectroscopy and XPS study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 4874-4888.
- Moldan B., Schnoor J. L. 1992. Czechoslovakia examining a critically ill environment. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 14-21.

- Mulder J., Wit H. A., Boonen H. W. J., Bakken L. R., 2001. Increased levels of aluminium in forest soils: effects on the soil organic carbon. *Water Air Soil Pollut.*, 130: 989-994.
- Nesbitt H. W., Muir I. J., Prawn A. R., 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(9): 1773-1786.
- Nesbitt H. W., Muir I. J., 1998. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineral. Petrol.*, 62:123-144.
- Oulehle F., Hofmeister J., Cudlín P., Hruška J., 2006. The effect of reduced atmospheric deposition on soil and soil solution chemistry at a site subjected to long-term acidification, Načetín, Czech Republic. *Sci. Total Environ.*, 370: 532-544.
- Oulehle F., Hofmeister J., Hruška J., 2007. Modeling of the long-term effect of tree species (Norway spruce and European beech) on soil acidification in the Ore Mountains. *Ecol. Modell.*, 204: 359-371.
- Pauwels H., Kloppmann W., Foucher J. C., Martelat A., Fritsche V., 1998. Field tracer test for denitrification in a pyritebearing schist aquifer. *Appl. Geochem.*, 13: 767-778.
- Pauwels, H., Foucher, J.-C., Kloppmann, W., 2000. Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chem. Geol.*, 168(3-4): 307-324.
- Peters N. E., Černý J., Havel M., Krejčí R., 1999. Temporal trends of bulk precipitation and stream water chemistry (1977-1997) in a small forested area, Krušné hory, northern Bohemia, Czech Republic. *Hydrol. Process.*, 13: 2721-2741.
- Petrunic B. M., Al T. A., Weaver L., 2006. A transmission electron microscopy analysis of secondary minerals formed in tungsten-mine tailings with an emphasis on arsenopyrite oxidation. *Appl. Geochem.*, 21: 1259-1273.
- Pokrovski G. S., Kara S., Roux J., 2002. Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66 (13): 2361-2378.
- Pratt A. R., Muir, I. J., Nesbitt H. W., 1994. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(2): 827-841.
- Richardson S., Vaughan D. J., 1989. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineral. Mag.*, 53: 223-229.

- Rittle K. A., Drever J. I., Colberg P. J. S., 1995. Precipitation of arsenic during bacterial sulfate reduction. *Geomicrobiol. J.*, 13: 1–11.
- Robins R. G., 1987. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Discussion. *Am. Mineral.*, 72: 842-844.
- Schaufuss A. G., Nesbitt H. W., Scaini M. J., Hoechst H., Bancroft M. G., Szargan R., 2000. Reactivity of surface sites on fractured arsenopyrite (FeAsS) toward oxygen. *Am. Mineral.*, 85: 1754-1766.
- Schwientek M., Einsiedl F., Stichler W., Stögbauer A., Strauss H., Maloszewski P., 2008. Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system. *Chem. Geol.*, 255: 60–67.
- Smedley P. L., Kinniburgh D. G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17: 517-568.
- Stipp S. L. S., Hansen M., Kristensen R., Hochella Jr. M. F., Bennedsen L., Dideriksen K., Balic-Zunic T., Léonard D., Mathieu H.-J., 2002. Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chem. Geol.*, 190: 321-337.
- Sutherland R. A., Tack F. M. G., 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 454: 249-257.
- Tozawa K., Nishimura T., Umetsu Y., 1977. Removal of arsenic from aqueous solutions. In: 16th CIM Conference of Metallurgists, Vancouver, Canada, August 22-24, 1977, str. 1-11.
- Tozawa K., Umetsu Y., Nishimura T., 1978. Hydrometallurgical recovery or removal of arsenic from copper smelter by-products. In: 107th AIME Meeting, Denver, Colorado, February 27-March 2, 1978, TMS Paper Selection A, str. 1-23.
- Vink B. W., 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chem. Geol.*, 130: 21-30.
- Wang S., Mulligan C. N., 2008. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environ. Int.*, 34: 867-879.
- Zhang Y.-C., Slomp C. P., Broers H. P., Passier H. F., Cappellen P., 2009. Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 6716–6726.

Zhu Y., Merkel B. J., 2001. The dissolution and solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ evaluation and simulation with PHREEQC2. *Wiss. Mitt. Inst. für Geologie, TU Bergakademie Freiberg, Germany*, 18: 1-12.

<http://www.mindat.org/min-305.html>, 27. 2. 2010