

### Abstrakt

Cílem předkládané disertace je přispět k dosavadním znalostem o arsenové (As) mineralogické speciaci v různých typech pevných materiálů jako jsou kontaminované půdy a důlní odpady.

Úvodní část disertace poskytuje obecné přehled o chemických a fyzikálních vlastnostech As a jeho chování v prostředí. Hlavní důraz je kladen na speciaci As v pevné fázi v půdách a důlních odpadech.

Další část disertace shrnuje a stručně zhodnocuje mineralogické metody používané pro studium primárních a sekundárních As obsahujících fází. Hlavním cílem je usnadnit v orientaci při aplikování těchto metod. Revize literatury ukázala, že ačkoliv bylo v posledních letech vyvinuto mnoho moderních metod (HAADF-STEM, AFM, BFM, PIXE, XAS techniky, ND, aj.), stále zde zůstávají některé osvědčené metody (XRD, SEM, aj.), které mohou být považovány za jakýsi startovní krok pro mineralogické výzkumy. Některé další skupiny metod byly pro studium speciace As v pevné fázi zjištěny jako potenciálně užitečné (např., RS, DTA, TGA, Vis DRS, VMP).

Hlavní část disertace je prezentována formou tří článků s podobným zaměřením publikovaných ve vědeckých časopisech *Environmental Geology*, *Science of the Total Environment* a *Geoderma*.

Pro dosažení jednotlivých cílů byly využity následující geochemické a mineralogické metody a přístupy (shrnuté společně): půdní vzorky byly charakterizovány pomocí pH, chemického složení (stanoveno rentgenovou fluorescencí, XRF), obsahem karbonátu, humusu, vyměnitelných bazických kationtů a vyměnitelného  $H^+$  a obsahem oxalátového Fe. Mineralogická a chemická speciace As byla studována mineralogickými metodami a sekvenční extrakcí: As obsahující minerály byly několika způsoby koncentrovány (rýžování, těžké kapaliny) a určovány pomocí rentgenové difrakce (XRD), Debye-Scherrerovou práškovou metodou, skenovací elektronovou mikroskopii vybavenou energiově disperzním analyzátozem (SEM-EDX), elektronovou mikroanalýzou (EMPA) a Ramanovou spektroskopii.

První publikovaný článek nazvaný „Arsen v kontaminovaných půdách a antropogenních deponích na zlatých ložiscích Mokrsko, Roudný a Kašperské Hory, Český masív (CZ)“ popisuje výzkum půdních, odkalištních a haldových profilů nad třemi mezotermálními ložisky zlata s rozdílnou antropogenní historií. Amorfni hydratované oxidy železa, As obsahující goethit, K-Ba- nebo Ca-Fe- a Fe- arsenáty farmakosiderit, arsenosiderit a skorodit, a sulfoarsenát pitticit byly určeny jako produkty oxidace arsenopyritu a arsenového pyritu. Chování As se ve studovaných profilech liší v závislosti na morfologii povrchu, chemickém a mineralogickém složení půd a důlních odpadů, oxidačních podmínkách, pH, přítomnosti (nebo vzdálenosti od) primární As mineralizace v horninovém podloží a době zvětrávání. Ačkoliv jsou primární As mineralizace a chemické složení hornin relativně podobné, jsou zde zřetelné rozdíly v chování As na jednotlivých lokalitách.

Cíly druhého článku nazvaného „Oxidace arsenem bohatého koncentrátu na opuštěném dole Přebuz (Krušné hory, CZ): mineralogický vývoj“ byly: i) studium oxidace dvou běžných primárních As minerálů arsenopyritu a löllingitu deponovaných v unikátní antropogenní deponii; ii) zhodnotit As kontaminaci v těsném okolí této deponie. Studovaný koncentrát (rudní koncentrát s obsahem až 65 hm.% As) obsahuje jen velmi malé množství (<5 vol.%) hluštinových minerálů jako křemen a žilce; proto oxidace arsenopyritu a löllingitu (a akcesorického pyritu) probíhá prakticky bez dalších minerálů a tedy prvků. Jako hlavní produkty rozpouštění rudních minerálů byly zjištěny arsenolit, skorodit, kaatit a ryzí síra. Tyto nově vznikající sekundární fáze vznikají na povrchu koncentrátu, ale také jako cement mezi zrny jemně namletého rudního materiálu. Byla zjištěna následující sukcese tvorby sekundárních minerálů: arsenolit, skorodit + síra a kaatit. Bylo také zjištěno, že v okolí haldy koncentrátu dochází ke kontaminaci As, kdy nejvyšší obsahy ve dvou kopaných sondách ve vzdálenosti 0,5 m a 1,5 m byly stanoveny 2580, resp., 13,622 mg.kg<sup>-1</sup>.

Třetí článek nazvaný „Mineralogická speciace arsenu v půdách nad ložiskem Mokrsko-západ, Česká republika“ byl zaměřen na přírodně kontaminované půdní profily nad tímto ložiskem. Cíle tohoto článku byly: i) určit mineralogickou speciaci As v celých půdních profilech. ii) Ověřit možné vztahy mezi vybranými půdními parametry a výskytem As

minerálů. III) Otestovat zástupce metod sekvenční extrakce vyvinuté pro posouzení chemické speciace As v kontaminovaných půdách a porovnat získané výsledky s výsledky mineralogického studia. Výsledky byly hodnoceny především s ohledem na dva odlišné typy půdního prostředí, tj. půdu vyvinutou v rovném nezalesněném terénu nad granodioritovým podložím a půdu vyvinutou na svahu v zalesněném terénu nad vulkanosedimentárním podložím. Fe (III) oxyhydroxidy; K(-Ba) farmakosiderit, arsenosiderit, skorodit a jarosit byly identifikovány jako produkty zvětvování arsenopyritu. Arsenáty s variabilním chemickým složením dominují v půdách nad granodioritem, zatímco goethit, minoritní hematit a další nerozlišené oxyhydroxidy Fe převládají nad vulkanosedimenty. Diverzita a stabilita sekundárních As minerálů je ve studovaných půdách ovlivněna částečně odlišnostmi ve složení horninového podloží a především odlišnými obsahy vyměnitelného  $Ca^{2+}$ , obsahem oxalátového Fe a odlišným pH. Výsledky sekvenční extrakce ukazují, že As je ve studovaných půdách vázán relativně silně, kdy většina As byla vyloužena ve čtvrtém loužícím kroku (kys. askorbová pufovaná  $NH_4$  oxalátem). Výsledky také ukazují, že As vázaný v arsenátech v půdě nad granodioritem je poněkud mobilnější než As vázaný na Fe(III) oxyhydroxidy v půdách nad vulkanosedimenty.

**Klíčová slova:** půda, důlní odpady, aplikovaná mineralogie a geochemie, arsen (As), speciace As v pevné fázi, sekundární As minerály

#### Poděkování

Výzkum prezentovaný v této disertaci byl podpořen projektem č. 79-502 881 - Elemental mobility in the oxidation zone of mineral deposits (EMOZMID), financovaným společností Rio Tinto Technology Development (v letech 2000-2001) a výzkumným záměrem č. Z3-013-912 Geologického ústavu, AV ČR, Praha (2002-2004).

Autor by rád poděkoval všem, kteří přispěli ke vzniku práce, resp. se podíleli na získávání dat nebo pomohli konzultacemi či jiným způsobem. Jmenovitě to jsou: A. Langrová, V. Böhmová, J. Dobrovolný a V. Sedláček (Servisní laboratoř fyzikálních metod\*); M. Burián, J. Rohovec, A. Žigová a především P. Drahota (Oddělení environmentální geochemie a geologie; \*Geologický ústav, v.v.i., AV ČR, Praha); V. Golláš, J. Haloda, J. Hovorka a O. Šebek (Laboratoře geologického ústavu, Přírodovědecké fakulty, University Karlovy, Praha); B. Doušová, V. Machovič a S. Randáková (Vysoká škola chemicko technologická, Praha).

Speciální dík patří mému školiteli Z. Pertoldovi a kolegovi P. Drahotovi, kteří svými poznámkami a konzultacemi pomohli zlepšit text této disertace. Díky také mé ženě Renatě za pomoc při technické revizi textu. R. Lewisovi, J. Adamovičovi, R. Pažoutovi a Z. Wilhelmovi patří poděkování za revizi Angličtiny.