

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

# **Rychlost zvětrávání arsenopyritu na základě terénních dat**

Bakalářská práce

Karel Vargoš



Vedoucí bakalářské práce: Petr Drahota

Praha 2011

## Abstrakt

V této práci jsem se v teoretické části zabýval arsenem, a to konkrétně jeho vlastnostmi a také distribucí v litosféře a hydrosféře (kapitola 3.). V dalších kapitole této práce jsem se v rešerši zabýval stabilitou a zvětráváním nejběžnějšího minerálu arsenu, arsenopyritem. Ve zbývajících kapitolách jsem za pomoci dat převzatých z publikované literatury o zlatonosné lokalitě Mokrsko určil zvětrávací konstantu arsenopyritu  $k_{\text{asp}}$  *in situ*. Za pomoci upravené metody hmotnostní bilance na malém povodí byla  $k_{\text{asp}}$  stanovena do rozmezí  $3,847 \cdot 10^{-14}$  a  $6,894 \cdot 10^{-14}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Tato hodnota je více jak o 2 řády vyšší než hodnoty zjištěné laboratorně. Pokud je mi známo z publikované literatury, jedná se o první stanovení zvětrávací konstanty vůbec.

## **Abstract**

In this work, I engaged in the arsenic issues, more specifically in arsenic properties and distribution in the lithosphere and the hydrosphere (chapter 3.). In the following chapter of this work, I summarized the stability and weathering behaviour of the most common primary arsenic mineral, arsenopyrite. Finally, I estimated the weathering rate constant of arsenopyrite  $k_{\text{asp}}$  *in situ*, using the published data for arsenic in the Mokrsko gold deposit. The weathering rate constant was estimated at the range  $3,847 \cdot 10^{-14} - 6,894 \cdot 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  on the basis of the mass budget method for small catchments. The value of arsenopyrite weathering rate constant is more than two orders of magnitude higher than in the laboratory. To the best of my knowledge, this is the first value of the weathering rate constant for arsenopyrite that has been estimated *in situ*.

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem Bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením školitele Mgr. Petra Drahoty, PhD. a veškeré použité prameny jsou řádně citovány v seznamu literatury.

V Praze dne:.....

.....

Karel Vargoš

**Poděkování:**

Mnohokrát děkuji vedoucímu bakalářské práce Mgr. Petru Drahotovi, PhD. za cenné rady a připomínky k obsahu a formě práce.

## Obsah

1. ÚVOD
2. CÍLE PRÁCE
3. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY
  - 3.1. Vlastnosti arsenu**
  - 3.2. Distribuce arsenu v litosféře a hydrosféře**
  - 3.3. Arsenopyrit**
    - 3.3.1. Mineralogie a výskyt
    - 3.3.2. Stabilita
    - 3.3.3. Zvětrávání
4. METODIKA
  - 4.1. Charakteristika lokality**
  - 4.2. Teorie**
  - 4.3. Vstupní data**
5. VÝSLEDKY
6. DISKUSE
7. ZÁVĚR
8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

## 1. ÚVOD

Arsen je prvek známý z historie především jako klasický jed. V dnešní době velmi malé ale velmi významné koncentrace tohoto prvku v podzemních vodách způsobují obrovské zdravotní problémy mnoha milionům lidí. V posledních desetiletích se arsen dostává do popředí vědeckého zájmu, a to právě z důvodu množících se případů kontaminace podzemních vod arsenem mobilizovaným z půdy, sedimentů a zvětrávajících hornin.

Mezi nejznámější a nejběžnější minerály arsenu patří arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ). V této práci se zabývám odvozením rychlosti zvětrávání arsenopyritu *in situ* a s tím spojeným uvolňováním arsenu do prostředí. Hodnoty rychlosti zvětrávání *in situ* jsou obvykle výrazně odlišné od experimentálních hodnot zjištěných v laboratoři (Malström a kol. 2000). Pokud je nám známo, odvození rychlosti zvětrávání arsenopyritu, respektive jeho zvětrávací konstanty  $k_{\text{asp}}$ , z terénních dat nebylo dosud provedeno. Hodnoty rychlosti zvětrávání arsenopyritu odvozené v této práci tedy mohou být přínosem pro pochopení reálných rychlostí zvětrávání arsenopyritu v přírodních systémech.

## 2. CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je na základě publikovaných dat odhadnout rychlost zvětrávání arsenopyritu *in situ* v oblasti zlatonosného ložiska Mokrsko. Výpočet byl proveden na základě hmotnostní bilance na malém povodí a vztažen na zvětrávací konstantu arsenopyritu  $k_{asp}$ .



### 3. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V současné době problematika zvýšených koncentrací arsenu v podzemních vodách, které ovlivňují miliony lidí po celém světě, vedl Světovou zdravotnickou organizaci k tomu, aby tento problém popisovala jako "největší masovou otravu v dějinách lidstva". Například přibližně 35 milionů lidí v Bangladéši a 6 milionů v Západním Bengálsku jsou odkázáni na zdroje pitné vody s koncentrací arsenu překračující limit doporučený Světovou zdravotnickou organizací. Kontaminace arsenem ve vodě a půdě se neomezuje jen na tyto regiony, ačkoli tam je rozsah kontaminace a s tím spojený zdravotní problém nejvíce znepokojující. Případy otravy arsenem byly hlášeny také z Argentiny, Chile, Mexika, Číny, Thajska a Tchaj-wanu. Zjištění, že i velmi nízké koncentrace arsenu způsobují vážné zdravotní problémy, začalo vyvolávat obavy také v mnoha jiných zemích světa, včetně USA a části Evropy (Vaughan a kol. 2006).

Zatímco některá znečištění arsenem jsou spojena s antropogenní činností, více rozšířené jsou zdroje arsenu ze zvětrávání sulfidických ložisek minerálů jako jsou arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) a arsenem bohaté Fe oxyhydroxidy (Welch a kol. 2000; Nordstrom, 2002; Smedley a Kinniburgh, 2002; Nordstrom a Archer, 2003).

#### 3.1. Vlastnosti Arsenu

Arsen je polokovový toxický prvek, který má přebytek elektronů, díky kterým vznikají stabilní oxidační formy v mocenstvích  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$ . Trojmocné sloučeniny arsenu, jako jsou  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ , jsou mnohem toxičtější než sloučeniny pětimocného arsenu. Jak již bylo řečeno v úvodu, tak v dřívějších dobách byl arsen používán lidmi především jako jed, ale také jako lék, dále pak našel uplatnění v metalurgii, v pyrotechnice a při výrobě pigmentů (Miller a kol. 2002; Nriagu 2002).

V posledních letech se arsen dostává do popředí vědeckého zájmu především z důvodu množících se případů kontaminace podzemních vod arsenem mobilizovaným z půdy, sedimentů a zvětráváním hornin. V těchto podzemních vodách je mnohonásobně překročen limit pro obsah arsenu ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) a představuje tudíž vážnou hrozbu v obydlených oblastech, kde jsou podzemní rezervoáry jediným zdrojem pitné vody (Vaughan a kol. 2006). Arsen má téměř shodné chemické vlastnosti jako fosfor, který se nachází přímo nad ním v periodické tabulce. Mají podobné molekulové velikosti a elektronegativitu. Právě tato podobnost dělá z arsenu tak nebezpečný prvek pro většinu organismů (Bland 2011). V dnešní době nachází arsen také uplatnění v elektrotechnice jako velmi dobrý polovodič a to především jeho sloučenina GaAs (arsenid gallitý).

### 3.2. Distribuce arsenu v litosféře a hydrosféře

Arsen je v přírodě běžnou složkou více než 300 primárních a sekundárních minerálů (Drahota a Filippi 2009). Mezi nejběžnější a nejznámější minerály arsenu patří arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ), a auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Nejběžnějším z nich je arsenopyrit. Běžné jsou i arsenidy kobaltu, niklu nebo mědi (Vaughan a kol. 2006). Arsen může být také příměsí sulfidických pevných roztoků, ve kterých není hlavní komponentou, ale může být obsažen až v jednotkách hmotnostních procent; zejména se váže na pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) (Mandal a kol. 2002; Zachariáš a kol. 2004). Jediný zdroj arsenu na zemi pochází z litosféry a v ní je vzácným prvkem. Jeho průměrný obsah v zemské kůře činí pouze 2-5 ppm (Vaughan a kol. 2006). Koncentrace arsenu v půdě se také liší v závislosti na typu mateřské horniny a půdy jak ukazuje Tab. 1.

Tab. 1. Příklady Koncentrací arsenu v horninách, sedimentech a půdách.

(převzato z Smedley a Kinniburgh 2002)

Hornina/Sediment/Typ půdy	Průměrná koncentrace arsenu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Rozsah koncentrací arsenu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Bazalt	2,3	0,18-113
Andezit	2,7	0,5-5,8
Žula	1,3	0,2-15
Břidlice, fylity	18	0,5-143
Mořské břidlice	3-15	< 490
Pískovec	4,1	0,6-120
Vápenec/Dolomit	2,6	0,1-20,1
Evapority	3,5	0,1-10
Uhlí	-	0,3-35000
Říční sedimenty	5	-
Šelfové sedimenty	-	2,3-8,2
Rašelinné půdy	13	2-36
Kyselé sulfidické půdy	-	1,5-45

Po celém světě je možno nalézt místa s mnohonásobně zvýšenou koncentrací arsenu oproti jeho průměrným hodnotám (Mandal a kol. 2002, Vaughan a kol. 2006). Příčinou výrazného nahromadění arsenu může být buď intenzivní antropogenní činnost (spalování uhlí, hutní a průmyslová výroba, těžba nerostných surovin a zemědělská činnost). Příkladem tohoto nahromadění arsenu ve světě jsou Jihozápadní Anglie a Lavrion (Řecko). Další nedávné příklady zahrnují také část Kanady, oblast Ashanti (Ghana), části Jihoafrické republiky a Zimbabwe. Dalším zdrojem je přirozené nakumulování arsenu během geologického vývoje daného území, např. vznik rudních ložisek a mineralogických výskytů s arsenovými minerály a také vulkanická činnost, jako jsou horké prameny v Yellowstone (USA), nebo Warakei (Nový Zéland) viz obr. 1 (Vaughan a kol. 2006).



Obrázek 1. Mapa světa zobrazující oblasti se známým výskytem relativně vysokých koncentrací arsenu. Tyto koncentrace jsou obecně spojeny s subrecentní hydrotermální činností (termální prameny), důlní činností, nebo znečištěné rezervoáry podzemní vody (převzato z Smedley a Kinniburgh 2002).

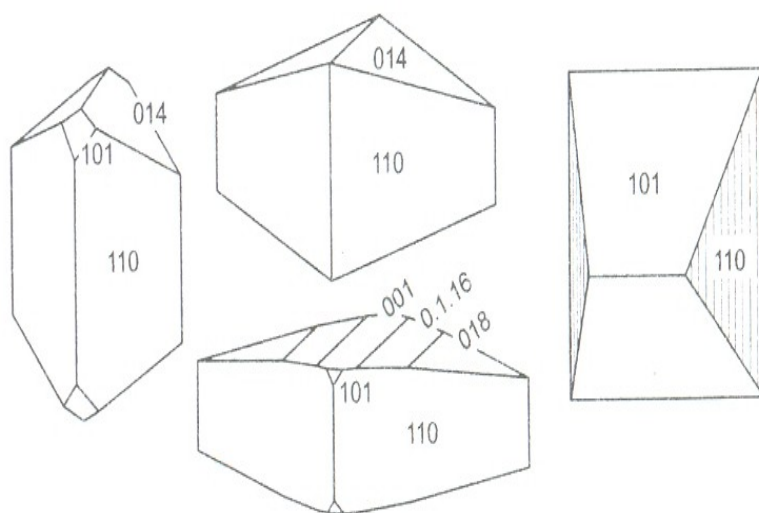
V České republice nepředstavuje výskyt arsenu v přírodě závažný ekologický nebo zdravotní problém. Hlavním antropogenním zdrojem kontaminace je zejména spalování nekvalitního hnědého uhlí s vysokým obsahem arsenu (Száková a kol. 2007; Erbanová a kol. 2008; Novák a kol. 2010). Z hlediska přirozené kontaminace je přítomnost vyššího množství arsenu vázána pouze na lokální zdroje spojené s historickou těžbou zlata a dalších kovů v oblasti Českého masívu (Filippi a kol. 2004).

Jednou z nejvíce zajímavých lokalit, kde se v České republice můžeme setkat s abnormálním nahromaděním arsenu v přírodě je zlatonosné ložisko Čelina-Mokrsko (Morávek a kol. 1989) (viz kapitola 4).

### 3.3. Arsenopyrit

#### 3.3.1. Mineralogie a výskyt

Arsenopyrit –  $\text{FeAsS}$ , je z krystalografického hlediska monoklinický minerál (bodová grupa  $2/m$ ). Časté jsou prizmatické krystaly prodloužené ve směru osy  $c$ , méně časté ve směru osy  $b$  (viz obr. 2). Pseudorombické krystaly arsenopyritu vznikají dvojčatením podle  $\{100\}$  a  $\{001\}$ . Znamé jsou také kontaktní dvojčata, nebo prorůstání podle  $\{110\}$  (Klein 2006).



Obr. 2. Krystalické tvary arsenopyritu (převzato z Chvátal 2005).

Makroskopicky je arsenopyrit ocelově šedý až cínově bílý minerál s nažloutlým odstínem, kovově lesklý a opakní. Má tvrdost 5,5-6, hustotu  $5,92\text{-}6,22\text{ g.cm}^{-3}$  (Manutchehr-Danai 2009). Arsenopyrit má nerovný lom a černý vryp. Nejběžněji tvoří zrnité, celistvé a stébelnaté agregáty. Vzniká především ve vysokoteplotních a středněteplotních podmínkách hydrotermálních ložisek různého typu (polymetalická žilná ložiska, mesotermální ložiska zlata, skarny a greiseny). Méně často pak v pegmatitech a jako akcesorie v některých magmatických horninách (Chvátal 2005, Klein 2006).

U nás se arsenopyrit vyskytuje především na mezotermálních ložiskách zlata (rudní revír Čelina-Mokrsko, Roudný, Kašperské Hory, atd.), dále pak v asociaci s polymetalickými rudami v Kutné hoře a okolí Havlíčkova Brodu. V greisenech se arsenopyrit vyskytuje například v Horním Slavkově a Cínovci. Je známý také z pegmatitů z okolí Jevan, Šumperku a Drahotína. Častý je také v metamorfovaných ložiskách v Rudé u Čachnova a v Županovicích u Příbrami (Klein 2006).

### 3.3.2. Stabilita

Arsenopyrit má podobné pole stability jako ostatní sulfidické minerály obsahující síru a železo, např. pyrit a pyrhotin (Beattie a Poling 1987). Většina studií zabývajících se stabilitou arsenopyritu se zaměřila na vysokoteplotní hydrotermální prostředí (Kretschmar a Scott, 1976; Heinrich a Eadington, 1986; Vink 1996; Pokrovski a kol. 2002).

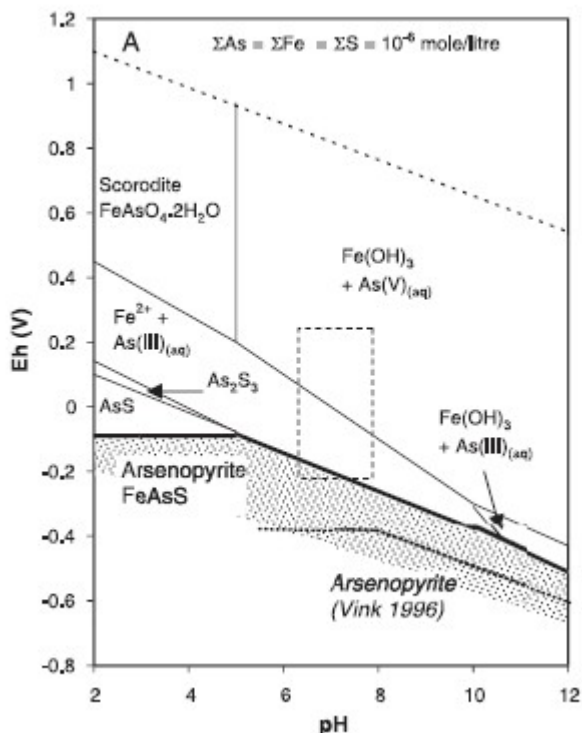
Například z práce Vink (1996) vyplývá, že arsenopyrit je stabilní pouze ve velmi redukčních podmínkách, které jsou v blízkosti povrchu těžko dosažitelné, a proto se na povrchu chová nestabilně. Pokrovski a kol. (2002) ve své nedávné práci ukázali, že  $\Delta G_{298}^{\circ}$  arsenopyritu je  $-141,6 \pm 6$  kJ/mol, což je minimálně o 30 kJ/mol nižší hodnota než bylo původně stanoveno (Vink 1996). Tato nově změřená hodnota dovoluje přepočítat stabilitu arsenopyritu v povrchových podmínkách a výsledné hodnoty ukázaly (Craw a kol. 2003), že arsenopyrit je v povrchových podmínkách podstatně stabilnější (viz obr. 3). Množství důkazů nasbírané v terénu v podobě asociace chemicky nealterovaného arsenopyritu s pyritem ve vodou saturovaných povrchových podmínkách po dobu 10 let, 60 let, 28 tisíc let, případně více než 2 milionů let (Craw a kol. 2003) jsou v souladu s těmito novými termodynamickými daty. Předchozí termodynamická data (Vink 1996) ukazovala, že realgar a auripigment by měli v povrchových podmínkách nahrazovat arsenopyrit. Pro toto tvrzení nebyl ovšem nalezen žádný geologický důkaz (Craw a kol. 2003). Nové termodynamické údaje (Pokrovski a kol. 2002) ukazují, že realgar ( $As_4S_4$ ) a auripigment ( $As_2S_3$ ) mohou arsenopyrit nahrazovat pouze v kyselém prostředí ( $pH < 4$ ; viz obr. 2). To je v souladu s terénními výzkumy, které nezaznamenaly transformaci arsenopyritu na žádný z těchto sulfidů v redukčním prostředí s  $pH > 5$  (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 přetrvání nerovnováhy arsenopyritu je pravděpodobně vznik submikronových ochranných vrstev oxidů na povrchu arsenopyritových zrn, skládající se z oxyhydroxidů železa a materiálů podobných skoroditu (Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a Muir 1998). Vznik této ochranné oxidické vrstvy v přirozeném prostředí by mělo zajistit, aby arsenopyrit odolal rozpouštění během transportu ve vodním prostředí po desítky až stovky kilometrů. Ve vysoce oxidických přírodních podmínkách mohlo být množství rozpuštěného arsenu ovlivněno spíše rozpustností skoroditu než arsenopyritu (Craw a kol. 2003).

Ve zjednodušené reakci, která popisuje rozklad arsenopyritu, dochází k uvolnění rozpuštěného  $Fe^{2+}_{(aq)}$  a rozpuštěného  $As^{3+}$  v podobě kyseliny arsenité. Tato reakce probíhá v širokém rozsahu pH (pH 4-10) (Craw a kol. 2003).



Reakce této rovnice ukazuje, že zvětrávání arsenopyritu je podobné jako zvětrávací procesy pyritu a je doprovázeno acidifikací.



Obr. 3. Eh-pH diagram (25°C, 1 atm) pro As-Fe-O-S systém. Čárkované pole uprostřed grafu ukazuje oblast stability arsenopyritu, která je vypočítána z nových termodynamických dat prací Pokrovski a kol. (1996, 2002; převzato z Craw a kol. 2003). Diagram je vypočtený pro koncentrace rozpuštěného As, Fe a S =  $10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup>.

### 3.3.3. Zvětrávání

Mechanismus zvětrávání arsenopyritu za nejrůznějších podmínek (ve vodných roztocích a na vzduchu) byla zkoumána řadou autorů už od konce 80. let minulého století (Beattie a Poling 1987; Buckley a Walker 1988; Nesbitt a Muir 1988; Richardson a Vaughan 1989; Nesbitt a kol. 1995; Costa a kol. 2002; Mihaljevič a kol. 2004; Mikhlin a kol. 2006). Porozumění mechanismu zvětrávání arsenopyritu za různých podmínek je velmi důležité, především z důvodu předvídání a omezení dopadů na životní prostředí a s tím spojená zdravotní rizika během nakládání s důlními odpady (Beattie a Poling 1987, Corkhill a Vaughan 2009).

Beattie a Poling (1987) byli jedni z prvních, kteří se zabývali studiem povrchové oxidace arsenopyritu. Ve své 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<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Výsledky voltametrického měření této studie ukazují, že oxidace arsenopyritu v alkalických roztocích vede ke vzniku vrstvy hydroxidu železitého na povrchu zrna, který do sebe váže arseničnan a další sekundární minerály, zatímco síran přechází do roztoku. V kyselém prostředí vznikají rozpuštěné formy železa a povrch zrna se s klesajícím pH pokrývá elementární sírou. Jak se očekávalo vzhledem k výsledkům měření elektrodových potenciálů, vystavení arsenopyritu prostředí s pH 11,5 vedlo k rychlému rozkladu jeho minerální mřížky. Zatímco poměr Fe/S výrazně narostl, poměr Fe/As se zvýšil nepatrně. Tyto výsledky indikují, že souběžně se vznikem povrchové vrstvy se vytvářejí oxyhydroxidy železa. Při tomto pH velká část síry přechází do roztoku především ve formě síranů a arsen zůstává na povrchu v zoxidovaném stavu. Velmi pravděpodobný je také výskyt

některých 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 ( $\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ ) (Beattie a Poling 1987; Anthony a kol. 2003).

Buckley a Walker (1988) ve své detailnější studii zabývající se oxidací arsenopyritu pozorovali rozdílné loužící vlastnosti v alkalických a kyselých roztocích. Zjistili, že počáteční oxidace rozdrčených zrn arsenopyritu v atmosféře byla na vzduchu velmi rychlá, přičemž arsen oxidoval na trojmocné formy podstatně rychleji než dvojmocné železo na trojmocné. Z toho vyplývá, že počáteční oxidační reakce ovlivňují arsen více než železo. Síra, která nebyla na povrchu arsenopyritu nalezena, pak není oxidací ovlivněna vůbec. Oxidace arsenopyritu 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 tyto vzniklé oxidy postupně hydratovat, popřípadě mohou hydroxidy vznikat přímo. Po několika dnech působení vzduchu v běžných podmínkách se větší část arsenu na povrchu arsenopyritu vyskytovala v oxidované formě  $\text{Fe}^{3+}$  oxidů, arsenitanů a arseničnanů. Přesto speciace síry zůstala nezměněna a stále nejevila známky přítomnosti oxidovaných forem. Vznik sírou bohatých fází může probíhat pouze tehdy, pokud dojde k významné ztrátě arsenu a železa z vnějších vrstev mřížky arsenopyritu. 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 arsenopyritové mřížky tvořené především sírou pouze minimální množství zoxidovaného arsenu a železa. Podobné oxidační produkty vznikají v alkalických roztocích nasycených vzduchem.

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 byli ve většině případů jednotné, případné variace povrchového složení byly způsobeny různými oxidačními činidly a specifickými Eh/pH podmínkami.

Ve své laboratorní studii Nesbitt a Muir (1988) 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 ostatních pracích (Nesbitt a kol. 1995; Buckley a Walker 1988) i zde se tedy prokázalo, že oxidace síry je podstatně pomalejší než oxidace arsenu a železa.

Také Nesbitt a kol. (1995) prověřovali oxidaci arsenopyritu při kontaktu s atmosférou 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 měrou. Oxidace arsenu na vzduchu je podstatně rychlejší než oxidace železa a oxidace síry je nejpomalejší.

Costa a kol. (2002) se ve své práci zaměřili na zkoumání elektrochemických vlastností arsenopyritu pomocí cyklické voltametrie. Studovali také povrchové změny arsenopyritu způsobené elektrooxidací. Informace o chemickém a fázovém složení přírodního povrchu a upraveného elektrooxidací byli 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 atmosférického vzduchu mezi jeho vyleštěním a

umístěním do vakuové komory vedlo ke vzniku oxidů arsenu a železa na povrchu minerálu. Na povrchu byla identifikována také síra a její kyslíkaté sloučeniny.

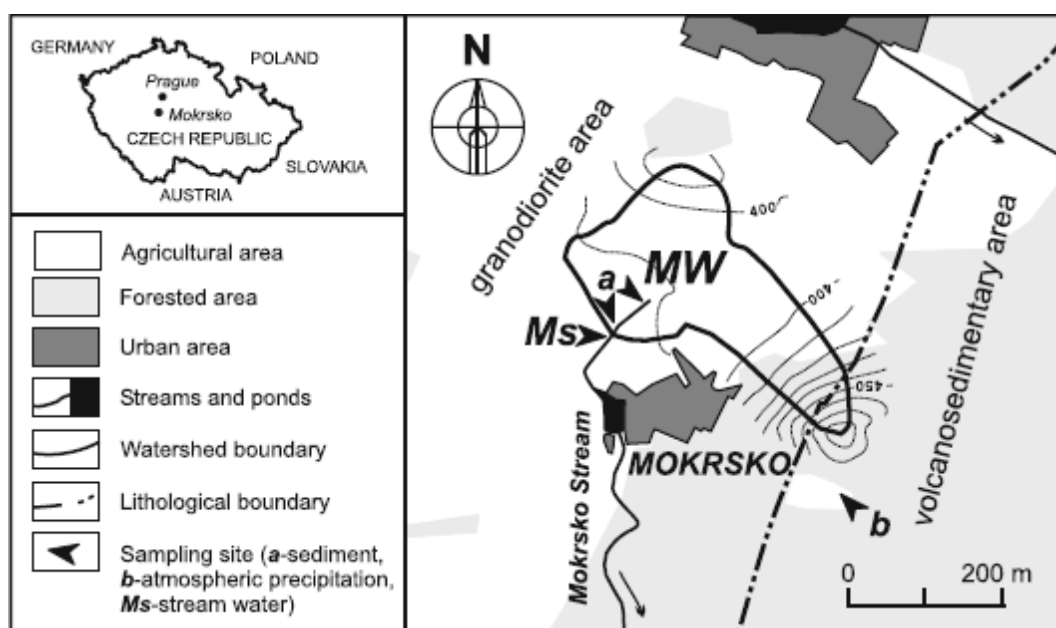
Mechanismy zvětrávacích reakcí jsou nadále nedostatečně pochopené, a to zejména proto, že procesy ve vodním prostředí jsou většinou elektrochemické a jsou velmi komplikované z důvodů polovodičových vlastností sulfidických minerálů (Mikhlin a kol. 2006).

## 4. METODIKA

### 4.1. Charakteristika lokality

Výzkum byl prováděn na experimentálním malém povodí o rozloze 0,126 km<sup>2</sup> v revíru zlatonosného ložiska Mokrsko. Během hydrologického roku 2004 a 2005 zde byl monitorován vstup prvků v atmosférické depozici a odtok prvků v povrchové vodě (Drahota a kol. 2006, 2011). Oblast Mokrska se nachází přibližně 50 km jižně od Prahy (obr. 1). Jedná se o významné ložisko zlata v České Republice, které nebylo dosud těženo. Toto ložisko vzniklo v kontaktní zóně mezi granodioritovou intruzí Hercynského stáří a vulkano-sedimentárními horninami jílovského pásma neoproterozického stáří. Zlatá mineralizace je charakteristická nízkými obsahy sulfidů (obecně nižší než 3 % objemu). Dominuje křemenná hlušina s nižšími obsahy kalcitu a silikátových minerálů (plagioklasu, titanitu, amfibolu, chloritu a biotitu) (Morávek a kol. 1989).

Zdrojem vysokých koncentrací As v půdách a vodách rudního revíru Mokrska je zvětrávání arsenopyritu, který lze považovat za jediný zdroj arsenu v tomto rudním revíru. Limitujícím faktorem zvětrávání arsenopyritu na Mokrsku je pravděpodobně omezený přístup rozpuštěného kyslíku k povrchu arsenopyritu, neboť arsenopyritová zrna se velmi rychle povlékají ochrannou vrstvičkou oxyhydroxidů Fe a sekundárních arseničnanů. (Mihaljevič a kol. 2004; Filippi a kol. 2004, 2007). Přesto se arsenopyrit v půdě a fluvialních sedimentech téměř již nevyskytuje (Filippi a kol. 2004, 2007).



Obrázek 4. Malé povodí na Mokrsku (MW) (převzato z Drahota a kol. 2011).



## 4.2. Teorie

Veškeré použité veličiny a jejich značky zmiňované níže v textu jsou uvedeny v tab.2

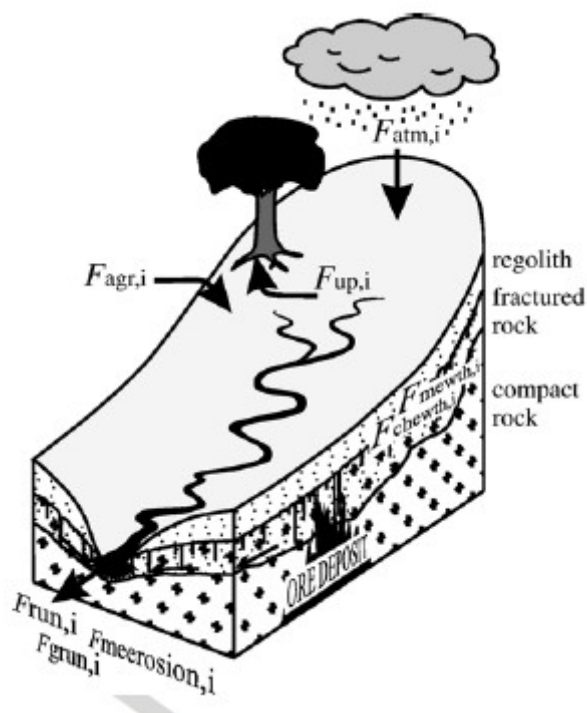
Tab. 2. Použité veličiny a jejich značky.

T	Čas (rok)
$m_{\text{oxide},i}$	Relativní molekulové hmotnosti oxidu chemického prvku „i“
$n_i$	Stechiometrický koeficient kationtu v oxidu
$\sigma$	Hustota regolitu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
H	Tloušťka regolitu [m]
P	Porozita regolitu [%]
$m_i$	Relativní atomová hmotnost chemického prvku „i“
$C_{\text{rgl},i}$	Koncentrace chemického prvku „i“ v regolitu včetně půdy [ $\text{g kg}^{-1}$ ]
$C_{\text{rock},i}$	Koncentrace chemického prvku „i“ v podložní hornině [ $\text{g kg}^{-1}$ ]
$C_{\text{stream},i}$	Koncentrace chemického prvku „i“ ve fluvialním sedimentu [ $\text{g kg}^{-1}$ ]
$W_{\text{rock}}$	Celková rychlost zvětrávání horniny v podloží [ $\text{kg ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ ]
$C_{\text{rock}}$	Rychlost chemického zvětrávání (rozpuštění) horniny v podloží [ $\text{kg ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ ]
$M_{\text{rock}}$	Rychlost mechanického zvětrávání (rozpadu) horniny v podloží [ $\text{kg ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ ]
$M_{\text{rgl}}$	Rychlost mechanické eroze půdy způsobené odtokem v povrchové vodě [ $\text{kg ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ ]
$F_{x,i}$	Tok chemického prvku „i“ [ $\text{kg ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ ] transportním mechanismem x
$F_{\text{wth},i}$	Vstup prvku z celkového zvětrávání
$F_{\text{chewth},i}$	Vstup prvku chemickým zvětráváním (rozpuštěním)
$F_{\text{mewth},i}$	Vstup prvku mechanickým zvětráváním (rozpadem)
$F_{\text{atm},i}$	Vstup prvku celkové atmosférické depozice
$F_{\text{agr},i}$	Vstup prvku lidskou činností (hnojením)
$F_{\text{meerosion},i}$	Výstup prvku mechanickou erozí v povrchové vodě
$F_{\text{up},i}$	Výstup prvku biologickou absorpcí
$F_{\text{run},i}$	Výstup rozpuštěného prvku odtokem v povrchové vodě
$F_{\text{grun},i}$	Výstup rozpuštěného prvku odtokem v podzemní vodě
$dc_{\text{rgl},i}/dt$	Hmotnostní bilance (míra akumulace, nebo vyčerpání) prvku v regolitu

#### 4.2.1. Odvození zvětrávacího toku As

Primárním zdrojem vysokých koncentrací As v půdách a vodách rudního revíru Mokrsko je zvětrávání arsenopyritu, který lze považovat za jediný zdroj As v tomto revíru (Morávek a kol. 1989). Toto zjištění spolu s údaji z monitoringu malého povodí na této lokalitě (Drahota a kol. 2006, 2011) lze využít k odvození rychlosti zvětrávání tohoto minerálu *in situ*. Toto odvození bylo provedeno a upraveno na základě prací Pačese (1983) a Pačese a kol. (1985). Úvaha vedoucí k odvození rychlosti zvětrávání arsenopyritu spočívá ve (1) výpočtu zvětrávacího toku As na malém povodí pomocí hmotnostní bilance a (2) jeho vztažení na známé množství arsenopyritu v regolitu, kde k jeho zvětrávání probíhá.

Zvětrávací tok As byl spočítán pomocí metody hmotnostní bilance sodíku a křemíku (Pačes 1985). Znázornění vstupu a výstupu jednotlivých prvků do malého povodí s mineralizovanou podložní horninou je schematicky zobrazeno na obr. 2.



Obr. 5. Toky prvku „i“ mezi hydrologickým povodím a jeho okolím. Vstupními toky jsou: chemické zvětrávání podloží [ $F_{chewth,i}$ ], mechanické zvětrávání podloží [ $F_{mewth,i}$ ], atmosférické srážky [ $F_{atm,i}$ ] a antropogenní vstup [ $F_{agr,i}$ ]. Výstupní toky představují mechanickou erozi půdy [ $F_{meeerosion,i}$ ], biologický výstup prvků fixací do biomasy [ $F_{up,i}$ ], povrchový odtok rozpuštěných prvků [ $F_{run,i}$ ] a jejich podzemní odtok [ $F_{grun,i}$ ] (Drahota a kol. 2006).

Hmotnostní bilanci prvku „i“ (tedy i arsenu) na malém povodí lze vyjádřit rovnicí 1:

$$\frac{dc_{\text{rgl},i}}{dt} \cdot P = F_{\text{atm},i} + F_{\text{agr},i} + F_{\text{mevth},i} + F_{\text{chewth},i} - F_{\text{up},i} - F_{\text{run},i} - F_{\text{grun},i} - F_{\text{merosion},i} \quad (1)$$

kde P je faktor vyjadřující rozměrový vztah mezi jednotkami v pevné fázi v hornině na levé straně rovnice 1 a jednotkami v kapalně fázi na straně pravé rovnice 1.

$$P = \frac{\sigma \cdot h (1 - p)}{100} \quad (2)$$

Rychlost zvětrávání je velmi komplikované odvozovat přímými metodami a obvykle se odvozuje jako rozdíl hmotnostní bilance daného prvku (i). Nejistota těchto výpočtů je obvykle spojená s předpokladem, že daný prvek nevstupuje do biomasy ( $F_{\text{up},i}$ ) a zejména že nedochází k jeho akumulaci nebo k ochuzení v půdním rezervoáru během období monitoringu ( $dc_{\text{rgl},i}/dt=0$ ). Podobné nejistoty se mohou týkat také As. Arsen se může akumulovat v regolitu a biomase, nebo může být v nich ochuzován (rovnice 3).

$$\frac{dc_{\text{rgl},\text{As}}}{dt} \neq F_{\text{up},\text{As}} \neq 0 \quad (3)$$

Alternativním přístupem může být využití hmotnostní bilance prvků, které nejsou významně postiženy iontovou výměnou v půdách a nevstupují ve velké míře do biomasy, např. sodíku a křemíku. Zvětrávací tok As je spočítán z hmotnostní bilance podle metody popsané Pačesem (1985). Výpočet zahrnuje následující předpoklady a rovnice:

a) koncentrace sodíku a křemíku v regolitu se v čase nemění (rovnice 4)

$$\frac{dc_{\text{rgl},\text{Na,Si}}}{dt} = 0 \quad (4)$$

V takovém případě se vstup sodíku a křemíku z chemického a mechanického zvětrávání horniny spočítá takto:

$$F_{\text{mewthNaSi}} + F_{\text{chewthNaSi}} = F_{\text{up,NaSi}} + F_{\text{run,NaSi}} + F_{\text{grun,NaSi}} + F_{\text{meerosionNaSi}} - F_{\text{atm,NaSi}} - F_{\text{agr,NaSi}} \quad (5)$$

b) celkovou rychlost zvětrávání horniny lze odvodit ze zvětrávajícího toku prvku a jeho koncentrace v hornině (rovnice 6). Například pro Na, Si a As platí:

$$W_{\text{rock}} = \frac{(F_{\text{mewth, Na, Si, As}} + F_{\text{chewth, Na, Si, As}})}{(c_{\text{rock, Na, Si, As}})} \quad (6)$$

c) celkovou mechanickou erozi regolitu lze odvodit z erozního toku prvku a jeho koncentrace v regolitu (rovnice 7) podobně jako v případě rovnice 6. Například pro Na, Si a As platí:

$$M_{\text{rgl}} = \frac{F_{\text{meerosion, Na, Si, As}}}{c_{\text{rgl, Na, Si, As}}} \quad (7)$$

Kombinací rovnic 5 a 7 pro Na a Si získáme rovnici výpočtu rychlosti eroze regolitu (rovnice 8):

$$M_{\text{rgl}} = \left\{ \frac{[ \frac{(F_{\text{atm,Na}} + F_{\text{up,Na}} - F_{\text{up,Na}} - F_{\text{run,Na}} - F_{\text{grun,Na}})}{c_{\text{rock,Na}}} ] - [ \frac{(F_{\text{atm,Si}} + F_{\text{agr,Si}} - F_{\text{up,Si}} - F_{\text{run,Si}} - F_{\text{grun,Si}})}{c_{\text{rock,Si}}} ]}{[ (\frac{c_{\text{rgl,Na}}}{c_{\text{rock,Na}}}) - (\frac{c_{\text{rgl,Si}}}{c_{\text{rock,Si}}}) ]} \right\} \quad (8)$$

A dále pak rovnici výpočtu celkového zvětrávání horniny (rovnice 9):

$$W_{rock} = \frac{(F_{up, Na, Si} + F_{run, Na, Si} + F_{grun, Na, Si} + F_{meerosion, Na, Si} - F_{atm, Na, Si} - F_{agr, Na, Si})}{c_{rock, Na, Si}} \quad (9)$$

Rychlost chemického zvětrávání (rozpuštění horniny) byla vypočítána z hmotnostní bilance kationtů tvořících nejvýznamnější oxidy v hornině (rovnice 10):

$$C_{rock} = -\sum (F_{atm, Na, K, Ca, Mg, Si, Al} + F_{agr, Na, K, Ca, Mg, Si, Al} - F_{up, Na, K, Ca, Mg, Si, Al} - F_{run, Na, K, Ca, Mg, Si, Al} - F_{grun, Na, K, Ca, Mg, Si, Al}) \cdot \left( \frac{m_{oxide, Na, K, Ca, Mg, Si, Al}}{n_{Na, K, Ca, Mg, Si, Al} \cdot m_{Na, K, Ca, Mg, Si, Al}} \right) \quad (10)$$

Rozdíl mezi celkovým zvětráváním horniny a chemickým zvětráváním horniny udává hodnotu mechanického zvětrávání (rovnice 11):

$$M_{rock} = W_{rock} - C_{rock} \quad (11)$$

Chemický zvětrávací tok As (rovnice 12) a mechanický zvětrávací tok As (rovnice 13) mohou být nyní spočítány z celkového chemického zvětrávání horniny resp. mechanického zvětrávání horniny a koncentrace As v hornině.

$$F_{chewth, As} = C_{rock} \cdot c_{rock, As} \quad (12)$$

$$F_{mewth, As} = M_{rock} \cdot c_{rock, As} \quad (13)$$

#### 4.2.2. Výpočet zvětrávací konstanty arsenopyritu

Zvětrávací konstanta minerálů udává molární množství minerálu, které se rozpustí na určité ploše svého povrchu (obvykle m<sup>2</sup>) za určitý čas (obvykle s). K odvození zvětrávací konstanty arsenopyritu je třeba vztáhnout rovnici hmotnostní bilance na povrch arsenopyritu v regolitu na Mokrsku. Dále

musí platit předpoklady, že jediným zdrojem arsenu v hornině malého povodí na Mokrsku je arsenopyrit a že tento minerál má složení identické s ideálním stechiometrickým vzorcem arsenopyritu, FeAsS. Zvětrávací tok arsenopyritu pak bude  $2,173 \times$  vyšší než toky arsenu ze zvětrávání vypočtené rovnicí 12 a 13. K výpočtu zvětrávací konstanty je potřeba vztáhnou rychlost zvětrávání arsenopyritu na jeho povrch v regolitu, na kterém dochází ke zvětrávání. Toto odvození bylo provedeno podle Pačese a kol. (1983), viz rovnice 14. Zvětrávací konstanta arsenopyritu byla vypočtena pro každý rok ze dvou let monitoringu a pro zvětrávací toky arsenu z chemického ( $F_{\text{chewth,As}}$ ) a celkového zvětrávání ( $F_{\text{chewth,As}} + F_{\text{mewth,As}}$ ).

Výpočet zvětrávací konstanty arsenopyritu ( $k_{\text{asp}}$ ) (rovnice 14):

$$k_{\text{asp}} = \frac{(F_{\text{wth,asp}} \cdot F_{\text{chewth,asp}})}{n \cdot s \cdot h \cdot p} \quad (14)$$

### 4.3. Vstupní data

Výpočet zvětrávacího toku As byl proveden na základě upravené rovnice hmotnostní bilance (viz kapitola 4.2.1). Vstupní data této rovnice zahrnuje pět parametrů, které byly pro první rok monitoringu na povodí převzaty z práce Drahoty a kol. (2006). Parametry pro druhý rok monitoringu nebyly dosud v této podobě zpracovány a jejich zpracování bylo součástí této práce. Údaje o koncentraci prvků v povrchové vodě a průtoku byly převzaty z práce Drahoty a kol. (2011), ostatní data byla identická s daty minulého roku (Drahoty a kol. 2006) nebo byla získána ústním sdělením (Drahoty 2011).

Hodnota ročního odtoku daného prvku v povrchové vodě ( $F_{\text{run,i}}$ ) odpovídá sumě jeho měsíčních odtoků. Ty byly vypočteny z koncentrace rozpuštěného prvku ve vodě a průtoku.

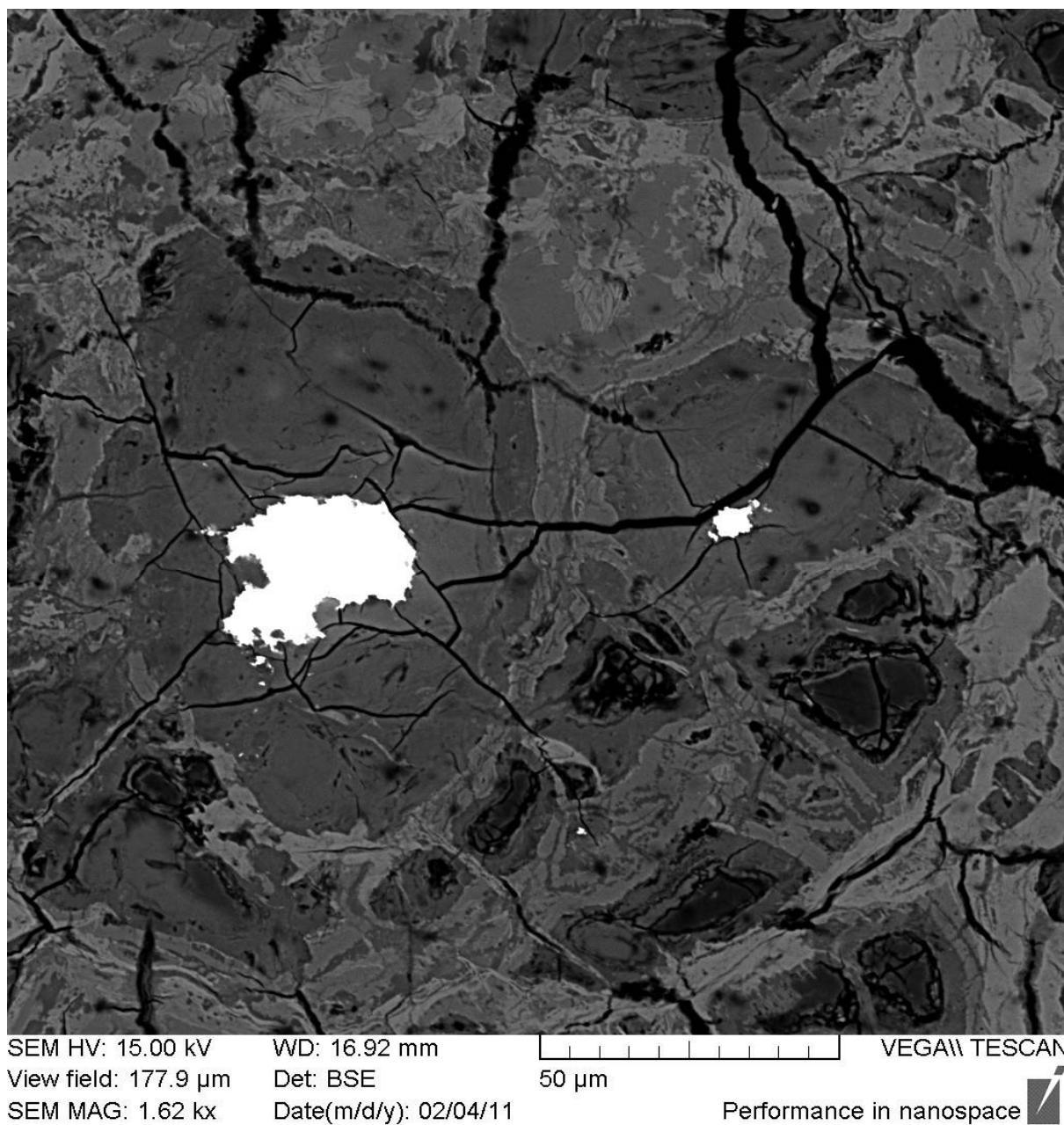
Odtok podzemní vody byl odhadnut na základě rychlosti evapotranspirace v jiných povodích ČR a podílil se 25% na celkovém odtoku vody z povodí (Drahoty a kol. 2006). Na základě tohoto odhadu a průměrné koncentrace prvků v podzemní vodě byl vypočítán odtok prvku podzemní vodou ( $F_{\text{grun,i}}$ ).

Rychlost celkového vstupu zájmových prvků v atmosférických srážkách byla korigována na poměr sodíku v podkorunových srážkách a na volné ploše podle metody Bredemier (1988). Ta předpokládá konzervativní chování sodíku v metabolismu rostlin a rozdíl sodíku v podkorunových srážkách a na volné ploše lze tedy přisuzovat tedy jen suché atmosférické depozici. Podíl obou hodnot byl dále používán jako faktor pro výpočet vstupů ostatních prvků, které se konzervativně v metabolismu rostlin nechovají. Monitoring atmosférické depozice byl monitorován přímo na lokalitě po oba dva roky výzkumu. Rychlost ročního vstupu prvků atmosférickou depozicí ( $F_{\text{atm,i}}$ ) byla vypočtena podobně jako u odtoku v povrchové vodě z měsíčních hodnot atmosférické depozice a koncentrace daného prvku.

Vstup prvků do biomasy ( $F_{\text{up,i}}$ ) a vlivem hnojení ( $F_{\text{agr,i}}$ ) byly převzaty z práce Drahoty a kol. (2006).

Vstupní data pro odvození zvětrávací konstanty:

Zvětrávací tok arsenopyritu byl odvozen z vypočtených zvětrávacích toků arsenu a stechiometricky ideálního vzorce arsenopyritu  $\text{FeAsS}$ . Předpokládaná mocnost regolitu ( $h$ ), ve kterém dochází ke zvětrávání arsenopyritu je 20 metrů a odpovídá průměrné mocnosti rozpukání granodioritu na Mokrsku (Morávek 1991). Porozita tohoto regolitu, který je saturován vodou, byla odhadnuta na 0,2 a specifický povrch na  $200000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  (Pačes 1983). Objemová frakce arsenopyritu v hornině ( $n = 0,1328 \text{ obj. \%}$ ) byla vypočtena z průměrného obsahu arsenopyritu v granodioritu na Mokrsku ( $3,045 \text{ g kg}^{-1}$ ) a tabelovaných hustot arsenopyritu  $6,19 \text{ g cm}^{-3}$  a granodioritu  $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ .



Obr.6. Fotografie sekundárních minerálů As (goethit, farmakosiderit, arseniosiderit a skorodit) se zapouzdřenými relikty zrn arsenopyritu ve zpětně odražených elektronech (od Dražota 2011). Vzorek pochází z hlubších partií regolitu malého povodí na Mokrsku.

## 5. VÝSLEDKY

Během hydrologických let 2003/2004 a 2005 byl monitorován odtok prvků „i“ spodní a povrchovou vodou ( $F_{run,i}$ ) a jejich vstup atmosférickou depozicí ( $F_{atm,i}$ ). Dále byl výpočtem odhadnut vstup prvků „i“ antropogenní činností ( $F_{agr,i}$ ) a výstup prvků biomasou ( $F_{up,i}$ ) jak ukazují tabulky 3 a 4. Následně byla vypočtena rychlost mechanické eroze půdy způsobené odtokem povrchové vody ( $M_{rgl}$ ) a celková rychlost zvětrávání horniny ( $W_{rock}$ ), která v sobě zahrnuje chemické zvětrávání horniny ( $C_{rock}$ ) a mechanické zvětrávání horniny ( $M_{rock}$ ). Tab. 5.

Rozdíly mezi vypočtenými hodnotami zvětrávacích konstant arsenopyritu pro první a druhý rok jsou velmi nízké. Variační koeficient pro dvě zvětrávací konstanty arsenopyritu (roky 2003/2004 a 2005) odvozené z chemického zvětrávacího toku As je 0,07% a z celkového zvětrávacího toku 5,7% (viz Tab. 6).

Tab 3. Toky hlavních prvků [ $kg\ ha^{-1}rok^{-1}$ ] ve studovaném povodí pro první rok monitoringu (2003/2004), které byly převzaty z Drahota a kol. (2006).

Prvek	$F_{atm,i}$	$F_{run,i}$	$F_{grun,i}$	$F_{up,i}$	$F_{agr,i}$
Na	1,936	4,599	1,016	n	0,001
Si	0,700	1,824	0,482	n	N
K	2,122	0,761	0,131	61,684	N
Ca	1,997	24,954	5,912	13,695	0,002
Mg	1,201	6,048	1,097	6,708	0,001
Al	0,294	n	0,041	0,324	N

n – nestanoveno. Jejich předpokládané hodnoty jsou blízké nule a pro výpočet zanedbatelné.

Tab 4. Vypočtené toky hlavních prvků [ $kg\ ha^{-1}rok^{-1}$ ] ve studovaném povodí pro druhý rok monitoringu (2005).

Prvek	$F_{atm,i}$	$F_{run,i}$	$F_{grun,i}$	$F_{up,i}$	$F_{agr,i}$
Na	1,775	4,796	1,090	n	0,001
Si	0,700	1,747	0,517	n	N
K	2,779	0,734	0,141	61,684	N
Ca	2,891	25,99	6,343	13,695	0,002
Mg	0,693	6,445	1,176	6,708	0,001
Al	0,418	n	0,044	0,324	N

n – nestanoveno. Jejich předpokládané hodnoty jsou blízké nule a pro výpočet zanedbatelné.



Tab. 5. Vypočtené rychlosti zvětrávání a eroze regolitu v povodí [ $\text{kg ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ ] pro oba roky.

druh zvětrávání	Rok 2003/2004	Rok 2005
$W_{\text{rock}}$ ( $\text{kg ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ )	669,01	750,14
$C_{\text{rock}}$ ( $\text{kg ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ )	395,65	396,17
$M_{\text{rock}}$ ( $\text{kg ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ )	273,36	353,98
$M_{\text{regl}}$ ( $\text{kg ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ )	681,06	764,45

Tab. 6. Zvětrávací toky a konstanty pro oba roky monitoringu podle Pačese (1983).

Zvětrávací toky a konstanty	Rok:	2003/2004	2005
zvětrávací tok As [ $\text{g ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ ]	od:	554,43	555,15
	do:	937,49	1051,18
zvětrávací tok As [ $\text{mol ha}^{-1}\text{rok}^{-1}$ ]	od:	7,40	7,41
	do:	12,51	14,03
zvětrávací tok arsenopyritu [ $\text{mol m}^{-2}\text{rok}^{-1}$ ]	od:	0,00161	0,00161
	do:	0,00272	0,00305
zvětrávací konstanta arsenopyritu [ $\text{mol m}^{-2}\text{rok}^{-1}$ ]	od:	0,00000121	0,00000121
	do:	0,00000205	0,00000230
zvětrávací konstanta arsenopyritu [ $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	od:	$3,84 \cdot 10^{-14}$	$3,85 \cdot 10^{-14}$
	do:	$6,50 \cdot 10^{-14}$	$7,29 \cdot 10^{-14}$

Nižší hodnota pro danou veličinu byla odvozena z chemického zvětrávacího toku arsenu, zatímco vyšší hodnota z celkového zvětrávacího toku arsenu.

## 6. DISKUSE: POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ Z LABORATORNÍCH MĚŘENÍ S NAŠIMI DATY

Výsledná hodnota zvětrávací konstanty arsenopyritu odvozená *in situ* se pravděpodobně bude pohybovat mezi hodnotami  $3,847 \cdot 10^{-14}$  a  $6,894 \cdot 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Chemické větrání (rozpuštění) arsenopyritu je mnohem rychlejší než okolních horninotvorných minerálů a lze proto předpokládat, že hodnota zvětrávací konstanty arsenopyritu odvozená z celkového chemického zvětrávání horniny bude poddimenzovaná. Naopak zvětrávací konstanta arsenopyritu odvozená z celkového zvětrávání horniny bude maximální možná, neboť ta charakterizuje rychlost zvětrávací fronty a tedy přísunu reaktantů pro rozpuštění arsenopyritu. Lze ale uvažovat, že reálná hodnota zvětrávací konstanty arsenopyritu pro lokalitu Mokrsko bude bližší hodnotě  $6,894 \cdot 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  z důvodu absence arsenopyritu v regolitu. V jednom případě však byly reliktky arsenopyritu nalezeny, a to v křemené žilovině severně od obce (Filippi a kol. 2007). Arsenopyrit byl uzavřený v oxidech železa a sekundárních arseničnanech (obr. 6). Limitujícím faktorem rozpuštění arsenopyritu na Mokrsku bude tedy pravděpodobně rychlost přísunu oxidantů na povrch arsenopyritu.

Ačkoliv existuje celá řada prací, které se zabývali odvozením rychlostí zvětrávání arsenopyritu (Corkhill a Vaughan 2009), jen některé z nich jsou vhodné ke srovnání s hodnotami odvozenými v této práci. Nejbližší se předpokládaným podmínkám oxidace arsenopyritu na Mokrsku blíží práce Walker a kol. (2006), kteří zjišťovali rychlost zvětrávání arsenopyritu v laboratorních podmínkách pomocí rozpuštěného kyslíku. Loužící experiment prováděli při teplotě  $25^\circ\text{C}$  v přibližně neutrálním pH (6,3-6,7) a stanovili zvětrávací konstantu arsenopyritu na  $10^{-10,14 \pm 0,03} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Oproti tomu rychlost zvětrávací konstanty z výsledků měření na Mokrsku je touto prací stanovena do rozmezí  $3,847 \cdot 10^{-14}$  a  $6,894 \cdot 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Rychlost zvětrávání arsenopyritu v laboratorních podmínkách je tedy přibližně o dva a půl řádu rychlejší. Možné důvody tohoto rozdílu jsou ve snadnějším přístupu reaktantů k povrchu arsenopyritu během laboratorního experimentu (promíchání ve zkumavkách, koloně, atd.) než v přírodě, kde je celý proces ovlivněn rychlostí mechanického a chemického zvětrávání a tudíž je pomalejší. Dalšími možnými faktory, které mohou vysvětlovat rozdíly ve zjištěných hodnotách je různý vliv mikrobiální činnosti a samozřejmě chyba ve výpočtu, která je zejména spojena s celou řadou předpokladů nezbytných k matematickému odvození zvětrávacího toku a zejména zvětrávací konstanty.

## 7. ZÁVĚR

Zvětrávací konstanta arsenopyritu na Mokrsku odvozená z terénních dat je v rozmezí cca  $3,847 \cdot 10^{-14}$  a  $6,894 \cdot 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Zvětrávání v regolitu je cca 250krát pomalejší než v laboratoři. Hodnota, která byla vypočtena, udává rychlost procesu limitující rychlost zvětrávání arsenopyritu, pravděpodobně tedy difúzi reaktantů a produktů skrze sekundární minerály (oxidy Fe, arseničnany) obalující zrnka arsenopyritu.

## 8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

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

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.

Blunt S., 2011. The arsenic diet. *Research news.*, 14: 1-2.

Bredemeier M., 1988. Forest canopy transformation of atmospheric deposition. *Water Air Soil Pollut.*, 40: 121-39.

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

Corkhill, C. L. and Vaughan, D. J., 2009. Arsenopyrite oxidation - A review. *Appl. Geochem.*, 24: 2342-2361.

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

Craw D., Falconer D., Youngson J.H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chem. Geol.*, 199: 71-82.

Drahota P., Pačes T., Pertold Z., Mihajlevič M., Skřivan P., 2006. Weathering and erosion fluxes of arsenic in watershed mass budgets. *Sci. Total Environ.*, 372: 306-316.

Drahota P., Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ. Int.*, 35: 1243-1255.

Drahota P., Mihajlevič M., Grygar T., Rohovec J., Pertold Z. 2011. Seasonal variations in water chemistry in arsenic-rich stream at the Mokrsko gold deposit, Czech Republic. *Environ. Earth Sci.* 62: 429-441.

Erbanová L., Novák M., Fottová D., Doušová B., 2008. Export of arsenic from forested catchments under easing atmospheric pollution. *Environ. Sci. Technol.* 42: 7187-7192.

Filippi M., Goliáš V., Pertold Z., 2004. Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrsko, Roudný, and Kašperské hory gold deposits, Bohemian Massif(CZ). – *Environ. Geol.*, 45: 716-730.

Filippi M., Doušová B., Machovič V., 2007. Mineralogical speciation of arsenic in soils above the Mokrsko-west gold deposit, Czech Republic. *Geoderma*, 139: 154-170.

Heindrich C. A., Eadington P. J., 1986. Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 81: 511-529.

Chvátal M., 2005. Úvod do systematické mineralogie., Praha, 24 str.

- Klein C., 2006. Mineralógiá., Bratislava, 373 str.
- Kretschmar U., Scorr S. D., 1976. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can. Mineral.*, 14: 364-386.
- Malmström M. E., Destouni G., Banwart S. A., Strömberg B. H. E., 2000. Resolving the scale-dependency of mineral weathering rates. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1375–8.
- Mandal B. K., Suzuki K. T., 2002. Arsenic round the world a review. *Talanta.*, 58: 201–235.
- Manutchehr-Danai M., 2009. Dictionary of gems and geology. Springer, Berlin Heidelberg, 1035 str.
- Mihaljevič M., Sistr L., Ettler V., Šebek O., Průša J., 2004. Oxidation of As-bearing gold ore and comparison of batch and column experiments. *J. Geochem. Explor.*, 81: 59-70.
- 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, tunnelling spectroscopy and XPS study. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 70: 4874-4888.
- Miller W. H., Schipper H. M., Lee J. S., Singer J., Waxman S., 2002. Mechanisms of action of arsenic trioxide. *Canc. Res.*, 62: 3893-3903.
- Morávek P., Janatka P., Pertoldová J., Straka J., Durisová J., Pudilová M., 1989. Mokrsko gold deposit – the largest gold deposit in the Bohemian Massif, Czechoslovakia. *Econ. Geol. Monogr.*, 6: 252–9.
- Morávek P., 1991 Závěrečná zpráva Čelina – Psi hory. Technická zpráva, Geofond, Praha., 248 str.
- Nesbitt H. W., Muir I. J., Pratt A. R., 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanisms of oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59: 1773–1786.
- Nesbit H. W., Muir I. J., 1998. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Miner. Petrol.*, 62: 123-144.
- Nordstrom D. K., 2002. Worldwide occurrences of arsenic in grand water. *Science*, 296: 2143–2145.
- Nordstrom D. K., Archer D. G., 2003. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), *Arsenic in Ground Water*. Kluw. Acad. Publis., Boston., 1–25.
- Novák M., Erbanová L., Fottova D., Voldřichová P., Bláha V., Veselovský F., Krachler M., 2010. Increasing arsenic concentrations in runoff from 12 small forested catchments (Czech Republic, Central Europe): Patterns and controls. *Sci. Total Environ.*, 408: 3614-3622.
- Nriagu J. O., 2002. Arsenic poisoning through the ages. In *Environmental Chemistry of Arsenic* (W. T. Frankenberger, Editor), N.Y., M. Dekker., 1-26.
- Paces T., 1983. Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balances in hydrological catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1855–63.
- Paces T., 1985. Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budgets in small basins. *Nature*, 315: 31–6.
- Paktunc D., Foster, A., Laflamme, G., 2003. Speciation and characterization of As in Ketzá River mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2067–2074.

- Pokrovski G., Gout R., Zotov A., Schott J., Harrichoury J. C., 1996. Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 737-749.
- Pokrovski G. S., Kara S., Roux J., 2002. Stability and solubility of arsenopyrite. FeAsS in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 2361-2378.
- Richardson S., Vaughan D. J., 1989. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Miner. Mag.*, 223-229.
- 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.
- Száková J., Mihaljevič M., Tlustoš P., 2007. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chem. listy*, 101: 397-405.
- Vaughan D. J., Calas G., Lloyd R. J., Charlet L., Morin G., Hopenhayn C., Oday P., Polya D., Oremland S. R., 2006. Arsenic. *Elements*, 65-100.
- 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.
- Walker F. P., Schreiber M. E., Rimstidt J. D., 2006. Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 1668-76.
- Welch A. H., Westjohn D. B., Helsel D. R., Wanty R. B., 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water*, 38: 589-604.
- Zachariáš J., Frýda J., Paterová B., Mihaljevič M., 2004. Arsenopyrite and As-bearing pyrite from the Roudný deposit, Bohemian Massif. *Miner. Mag.*, 68: 31-46.