

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Geologie  
Ložisková Geologie



**Bc. Zuzana Grösslová**

Posouzení metody sekvenční extrakce pro arsen v důlních odpadech  
Evaluation of sequential extraction for speciation of arsenic in mining wastes

Typ závěrečné práce  
Diplomová

Vedoucí závěrečné práce:  
Mgr. Petr Drahoš, PhD.

Praha, 2013

## ABSTRAKT

Předložená diplomová práce se zabývá optimalizací sekvenční extrakce pro důlní odpady bohaté arsenem. Experimenty, které vedly k optimalizaci jednotlivých kroků navrženého schématu sekvenční extrakce, byly prováděny na syntetických fázích (skorodit, amorfní arseničnan železa, schwertmannit, goethit, jarosit) a 5 vzorcích předem charakterizovaných důlních odpadů, které se od sebe lišily v celkovém obsahu i vazbě arsenu (Kaňk, Giftkies, Dlouhá Ves a Roudný). Optimalizovaná sekvenční extrakce má 5 kroků. Prvním je extrakce v deionizované H<sub>2</sub>O probubláné dusíkem po dobu 10 hodin, dalším krokem je extrakce v 0,01M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> probíhající po dobu 16 hodin. Třetím krokem je loužení v 0,2M Tammově činidle za tmy po dobu 2 hodin. Ve čtvrtém kroku probíhá loužení v 0,2M Tammově činidle za světla ve vodní lázni při 80°C po dobu 4 hodin. Posledním krokem je rozpouštění v HCl/KClO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>. Testování této sekvenční extrakce na modelových směsích prokázalo její dobrou schopnost odlišit frakci adsorbovaného arsenu, frakci arsenu vázaného na amorfní a málo krystalické fáze (amorfní arseničnan železa, ferrihydrit a schwertmannit), frakci arsenu vázaného na dobře krystalické fáze (skorodit, goethit a jarosit) a frakci arsenu vázaného na sulfidy. Tato sekvenční extrakce ve spojení s poznaným chováním arsenonosných fází v jejich jednotlivých krocích pravděpodobně představuje nejdůkladněji ověřenou metodu sekvenční extrakce pro arsen. To z ní činí vhodného kandidáta pro studium vazby a mobility arsenu v důlních odpadech.

Klíčová slova:

Arsen, sekvenční extrakční metody, důlní odpady, Fe arseničnany, Fe oxyhydroxidy, Fe hydroxosíran

## SUMMARY

This master thesis deals with selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes. A modified sequential extraction procedure was designed on the basis of preliminary tests of extraction efficiency and selectivity for the synthetic As mineral phases (scorodite, amorphous iron arsenate, schwertmannite, goethite, jarosite) and five natural samples (Kaňk, Dlouhá Ves, Giftkies, Roudný) that were previously characterized for As concentration and speciation. The modified sequential extraction has five steps. The first leaching step was performed in nitrogen-purged deionized H<sub>2</sub>O for 10 hours; next step involved 0.01M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> leaching for 16 hours. Phases in the third step were dissolved with 0.2M Tamm's reagent in darkness for 2 hours. The fourth step was represented by 0.2M of Tamm's reagent heated in water bath at 80°C for 4 hours. Strong acid solutions HCl/KClO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> were used to leach sulphide phases in the last step. The testing of the sequential extraction procedure using model mixtures showed a good discrimination of several fractions: adsorbed arsenic, arsenic associated with poorly crystalline oxyhydroxide, hydroxosulfate and arsenate phases (amorphous iron arsenate, schwertmannite, ferrihydrite), arsenic associated with crystalline oxyhydroxide, hydroxosulfate and arsenate phases (scorodite, goethite and jarosite) and arsenic associated with sulphides. In combination with observed selectivity of reagents for synthetic As mineral phases, our modified sequential extraction procedure represents a method with rigorous quality assurance. We feel that this sequential extraction is suitable for studies of binding and mobility of arsenic in mine waste.

### Key words:

Arsenic, sequential extraction methods, mine waste, Fe arsenates, Fe oxyhydroxides, Fe hydroxosulfates

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně pod vedením Mgr. Petra Drahoty Ph.D. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem při přípravě práce čerpala, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze 1/8/2013

Podpis

## OBSAH

1. ÚVOD .....	1
2. ARSEN .....	2
2.1. Vazba As v důlních odpadech .....	2
3. SEKVENČNÍ EXTRAKCE .....	5
3.1 Sekvenční extrakce arsenu .....	6
3.2 Frakce sekvenčních extrakcí .....	6
3.2.1 Vodou rozpustná frakce .....	6
3.2.2 Iontově výměnná frakce .....	6
3.2.3 Specificky adsorbovaná frakce .....	7
3.2.4 Redukovatelná frakce .....	7
3.2.5 Reziduum .....	7
4. METODIKA .....	10
4.1 Přírodní vzorky .....	10
4.1.1 Dlouhá Ves .....	10
4.1.2 Giftkies .....	11
4.1.3 Roudný .....	12
4.1.4 Kaňk .....	13
4.2 Odběr, příprava a analýza přírodních vzorků .....	14
4.3 Příprava syntetických vzorků a charakteristika .....	15
4.4 Sekvenční extrakce obecně .....	16
5. VÝSLEDKY .....	18
5.1 Charakteristika přírodních vzorků .....	18
5.1.1 Geochemická charakteristika .....	18
5.1.2 Mineralogická charakteristika .....	19
5.2 Charakteristika syntetických vzorků .....	21
5.3 Optimalizace sekvenční extrakce .....	23
5.3.1 Optimalizace prvního kroku sekvenční extrakce (rozpustnost ve vodě) .....	23
5.3.2 Optimalizace druhého kroku sekvenční extrakce (rozpustnost ve fosfátu) .....	27
5.3.3 Rozpustnost syntetických fází v Tammově činidle .....	30
5.4 Testování optimalizované sekvenční extrakce na minerálních směsích a přírodních vzorcích ..	32
6. DISKUSE .....	36
6.1 Vazba As ve studovaných vzorcích .....	36
6.2 Chování As v optimalizované sekvenční extrakci .....	37
7. ZÁVĚR .....	41
8. LITERATURA .....	42
PŘÍLOHY .....	I

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Mapa studovaných lokalit. ....	10
Obr. 2. Halda hlušiny po těžbě Ag-Pb-Zn rud na ložisku Dlouhá Ves (foto P. Drahota). ....	11
Obr. 3. Halda hlušiny po těžbě As rud dolu Giftkies (foto M. Filippi). ....	11
Obr. 4. Odkaliště Danica zlatodolu Roudný (foto P. Drahota). ....	12
Obr. 5. Halda hlušiny dolu Šafary (foto P. Drahota). ....	13
Obr. 6. Halda hlušiny dolu Kuntery (foto P. Drahota). ....	13
Obr. 7. Amorfni arseničnan (AFA) (světlý) ve zpětně odražených elektronech z lokality Giftkies. ....	21
Obr. 8. Jarosit (světle šedý) ve zpětně odražených elektronech z lokality Dlouhá Ves. ....	21
Obr. 9. Oxyhydroxidy Fe (světlý) ve zpětně odražených elektronech z lokality Šafary. ....	21
Obr. 10. Arseničnan Fe ve zpětně odražených elektronech z lokality Kuntery. ....	21
Obr. 11. Práškový difraktogram arsenopyritu s vyznačenými hlavními reflexemi (Apy – arsenopyrit, Qz – křemen, Sp – sfalerit, Zrn – zirkon). ....	22
Obr. 12. Práškový difraktogram směsi As-jílu (Ill – illit, Kln – kaolinit, Mnt – montmorillonit, Qz – křemen). ....	22
Obr. 13. Vývoj pH v časové extrakci v H <sub>2</sub> O. ....	23
Obr. 14. Vývoj koncentrace As v časové extrakci v H <sub>2</sub> O. ....	24
Obr. 15. Vývoj koncentrace Fe v časové extrakci v H <sub>2</sub> O. ....	24
Obr. 16. Vývoj koncentrace Ca v časové extrakci v H <sub>2</sub> O. Obsah Ca ve vzorku Giftkies byl pod mezí detekce (<0,19 mg/L). ....	24
Obr. 17. Vývoj koncentrace S v časové extrakci v H <sub>2</sub> O. ....	25
Obr. 18. Koncentrace a uvolněný As při různých poměrech pevná fáze:roztok. ....	25
Obr. 19. Koncentrace a uvolněný Fe při různých poměrech pevná fáze:roztok. ....	26
Obr. 20. Koncentrace a uvolněný Ca při různých poměrech pevná fáze:roztok. ....	26
Obr. 21. RTG záznamy vzorků z lokality Kuntery po 10hodinovém loužení ve vodě v různých poměrech pevná fáze:vodní roztok. Sádovec není přítomen jen ve vzorku louženém v poměru 1:100. ....	27
Obr. 22. Množství uvolněného As ve fosfátových roztocích různé iontové síly. ....	28
Obr. 23. Množství uvolněného Fe ve fosfátových roztocích různé iontové síly. ....	28
Obr. 24. Množství uvolněného As ze syntetických fází při použití fosfátových roztoků různé iontové síly. ....	28
Obr. 25. Množství uvolněného Fe ze syntetických fází při použití fosfátových roztoků různé iontové síly. ....	28
Obr. 26. Množství uvolněného As v časové extrakci 0,01M fosfátu. ....	29
Obr. 27. Extrakce As v Tammově činidle za tmy. ....	30
Obr. 28. Extrakce Fe v Tammově činidle za tmy. ....	30

Obr. 29. Extrakce As v Tammově činidle za světla. ....	31
Obr. 30. Extrakce Fe v Tammově činidle za světla. ....	31
Obr. 31. Distribuce As v připravených směsích pomocí optimalizované sekvenční extrakce. ....	33
Obr. 32. Distribuce As v studovaných vzorcích důlních odpadů pomocí optimalizované sekvenční extrakce. ....	35
Obr. 33.: Práškový difraktogram novotvořeného ferrihydritu s vyznačenými hlavními reflexemi. ....	II
Obr. 34.: Novotvořený ferrihydrit v sekundárně odražených elektronech el. mikroskopu. ....	II
Obr. 35. Práškový difraktogram novotvořeného goethitu s vyznačenými hlavními reflexemi. ....	IV
Obr. 36. Novotvořený goethit v sekundárně odražených elektronech el. mikroskopu. ....	IV
Obr. 37. Práškový difraktogram novotvořeného skoroditu s vyznačenými hlavními reflexemi. ....	VI
Obr. 38. Agregáty krystalického skoroditu v sekundárních elektronech el. mikroskopu. ....	VI
Obr. 39. Práškový difraktogram novotvořeného amorfního arseničnanu (AFA) s vyznačenými hlavními reflexemi. ....	IX
Obr. 40. Agregáty amorfního arseničnanu v sekundárních elektronech el. mikroskopu. ....	IX
Obr. 41. Práškový difraktogram novotvořeného jarositu s vyznačenými hlavními reflexemi. ....	XI
Obr. 42.: Kulovité agregáty novotvořeného jarositu v sekundárních elektronech el. mikroskopu. ....	XI
Obr. 43. Práškový difraktogram novotvořeného schwertmannitu s vyznačenými hlavními reflexemi. ....	XIII
Obr. 44. Kulovité agregáty schwertmannitu v sekundárních elektronech el. mikroskopu. ....	XIII

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Příklady schémat sekvenčních extrakcí používaných pro arsen.....	9
Tab. 2. Mineralogické složení připravených směsí s odpovídajícími koncentracemi As.....	17
Tab. 3. Geochemická charakteristika vzorků. ....	18
Tab. 4. Celkové rozklady pomocí metody $\text{KClO}_3/\text{HCl}/\text{HNO}_3$ (Hall a kol. 1996). Hodnoty představují průměr tří rozkladů a jejich směrodatnou odchylku.....	19
Tab. 5. Geochemická charakteristika pórové vody. ....	19
Tab. 6. Mineralogické složení vzorků. ....	20
Tab. 7. Mineralogické složení jílových minerálů.....	20
Tab. 8. Celkové rozklady syntetických fází. ....	22
Tab. 9. Výsledné schéma optimalizované sekvenční extrakce pro As v důlních odpadech.....	32
Tab. 10. Distribuce As v jednotlivých krocích optimalizované sekvenční extrakce v připravených směsích. Hodnoty jsou udávány v mg/kg.....	34
Tab. 11. Distribuce As v jednotlivých krocích optimalizované sekvenční extrakce v přírodních vzorcích. Hodnoty jsou udávány v mg/kg.....	35
Tab. 12 Arsenonosné fáze v přírodních vzorcích.....	36
Tab. 13: Popis odebraných částic z jednotlivých vzorků. ....	XIV
Tab. 14. RTG vybraných částic.....	XV



## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1. ....	I
Příloha 2. ....	III
Příloha 3. ....	V
Příloha 4. ....	VII
Příloha 5. ....	VIII
Příloha 6. ....	X
Příloha 7. ....	XII
Příloha 8. ....	XIV
Příloha 9. ....	XVI

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AFA – amorfni arseničnan železa

AVČR – Akademie věd ČR

ICP-OES – optický emisní spektrometr s indukčně vázanou plazmou

ICP-MS – hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou

PIXE – protonová fluorescenční analýza

PřFUK – Přírodovědecká fakulta UK v Praze

RTG – rentgenová difrakce

S-XRF – rentgen fluorescenční spektrometr se synchrotronovým zdrojem

SEM-WDS – skenovací elektronový mikroskop s vlnově dispersním spektrometrem

TOC – celkový organický uhlík

TIC – celkový anorganický uhlík

TS – celková síra

ÚGMNZ – ústav geologie, mineralogie a nerostných zdrojů

VŠCHT – Vysoká škola chemicko technologická

XANES – rentgenová absorpční spektroskopie blízko hrany

XRF – rentgen fluorescenční spektrometr

#### Poděkování:

Tímto bych ráda poděkovala svému školiteli Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D. za věnovaný čas, cenné rady, pomoc při psaní práce a obrovskou trpělivost. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Janu Rohovcovi, Ph.D. za velkou pomoc při měření na ICP-OES. Profesorovi RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. děkuji za měření vzorků na ICP-MS. Paní laborantce Marii Fayadové za ochotu a pomoc v laboratoři. Profesorovi Mgr. Richardu Přikrylovi, Dr. za poskytnutí jílových minerálů. Dále bych ráda poděkovala Bc. Heleně Kindlové za spoluúčast při laborování a následném zpracování protokolů. A v neposlední řadě bych ráda poděkovala svým rodičům, za jejich podporu při studiu.

## 1. ÚVOD

Důlní odpady jsou známé a významné lokální zdroje arsenu na zemském povrchu. Pevné důlní odpady jsou uloženy na haldách, v odkalištích a ve výsypkách, které se nachází v blízkosti aktivních či opuštěných dolů po celém světě. Obsahy arsenu v těchto místech dosahují až několika hmotnostních procent (např. Filippi 2004; Salzsauler a kol. 2005; Walker a kol. 2009). Zjištění vazby As a zejména mobility As v těchto odpadech je rozhodující pro určení, zda se arsen uvolňuje z odpadů a zda jsou koncentrace a formy arsenu hrozbou pro lidské zdraví či okolní prostředí. Tato informace je také nezbytná pro určení nutnosti a typu sanačních opatření, která mají být případně podniknuta.

Metoda sekvenční extrakce je často používána ke stanovení vazby stopových prvků na základě specifické rozpustnosti fází obsahující tyto prvky v půdách, sedimentech a různých odpadech. V současné době je velké množství schémat sekvenčních extrakčních metod upraveno pro konkrétní prvky a prostředí, ve kterém se vyskytují. Přesto jsou tyto metody kritizovány pro své slabiny, jako je nedostatek selektivity činidel, možná re-adsorpce a srážení nových fází nebo nedostatečná kontrola kvality během extrakcí (Gleyzes a kol. 2002, Bacon a Davidson 2008). Několik sekvenčních extrakcí bylo pečlivě navrženo pro postupné vyluhování arsenu v půdách a sedimentech (Keon a kol. 2001, Wenzel a kol. 2001, Van Herreweghe a kol. 2003), další byly navrženy pro vysoce kontaminované důlní odpady (např. Parviainen 2009). Všechny tyto extrakce byly použity na mnoha kontaminovaných lokalitách, včetně důlních prostředí, ke studiu komplexních procesů oxidace sulfidů a retence As v sekundárních fázích vlivem spolusrážení a sorpce. Nicméně žádný z těchto postupů nebyl hodnocen a testován z hlediska jejich vhodnosti pro použití na důlní odpady bohaté arsenem, ve kterých je arsen vázán do specifických minerálních asociací (zejména hydroxosírany, oxyhydroxidy a arseničnany trojmocného železa). Hlavními rysy těchto systémů jsou silně kolísavé geochemické podmínky (pH, redox, podíl Fe, As a S v systémech důlních odpadů) a různé fáze oxidace/zvětrání důlního odpadu (tj. stáří důlních odpadů), které společně vytváří unikátní asociace arsenových minerálů (Drahota a Filippi 2009, Majzlan a kol. v tisku).

Námi navržená sekvenční extrakce je upravena pro důlní odpady obsahující arsen. Schéma sekvenční extrakce je rozděleno do 5 kroků. Prvním je extrakce v deionizované vodě, kde se rozpouští vodou rozpustné sírany a některé vodou rozpustné fáze arsenu (např. oxidy As(III)). Dalším krokem je extrakce pomocí fosfátového roztoku ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), ve kterém se uvolňuje adsorbovaný arsen. Třetím krokem je loužení v Tammově činidle za tmy, kdy se arsen uvolňuje z amorfních a špatně krystalických Fe(III) oxyhydroxidů a arseničnanů. Ve čtvrtém kroku je použito Tammovo činidlo při 80°C; během tohoto kroku se uvolňuje arsen z dobře krystalických oxyhydroxidů a arseničnanů. Posledním krokem je rozpouštění v HCl/KClO<sub>3</sub> a následně v 4M HNO<sub>3</sub> při varu, kdy se As louží ze sulfidů a organických látek. Toto navržené extrakční schéma je kombinací dvou dobře známých postupů sekvenčních extrakcí pečlivě vyvinutých Wenzelem a kol. (2001) a Doldem (2003a), které byly vyvinuty ke studiu vazby arsenu v oxických půdách a kontaminovaných důlních odpadech.

Na základě předběžných experimentů o účinnosti extrakce a selektivity na syntetických fázích obsahující arsen a přírodních vzorcích byly upraveny podmínky námi navržené sekvenční extrakce. Následně byl postup upravené sekvenční extrakce ověřen na modelových minerálních směsích a na arsenem bohatých důlních odpadech, u kterých byla již dříve charakterizována koncentrace a vazba arsenu v pevné fázi i pórové vodě.

Cílem práce je testovat rozpustnost syntetických analogů nejběžnějších minerálů důlních odpadů ve vybraných činidlech sekvenční extrakce a na základě těchto výsledků navrhnout optimalizované schéma sekvenční extrakce, které by bylo vhodné pro důlní odpady bohaté arsenem. Posledním cílem je testovat navrženou sekvenční extrakci na směsích syntetických fází a na předem charakterizovaných přírodních vzorcích.

## 2. ARSEN

Arsen (As) je polokovový toxický prvek vyskytující se ve čtyřech oxidačních stavech V, III, 0, -III. V přírodním prostředí se vyskytuje především As(III) a As(V). V oxidačních podmínkách je dominantním a stabilnějším As(V), zatímco v redukčním prostředí převažuje As(III). Mezi význačné vlastnosti As, které mu umožňují akumulaci či migraci v jednotlivých složkách životního prostředí se řadí jeho schopnost existovat ve více valenčních stavech a to ve zcela běžných povrchových a příprovrchových podmínkách litosféry a hydrosféry; dále má těsný vztah ke geochemii železa, a to především v supergenních podmínkách, a poslední významnou vlastností je, že se jeho sloučeniny a chování mohou měnit biologickou činností (O'Day 2006). V přírodě se vyskytuje více než 300 minerálů arsenu. Z toho přibližně 60% jsou arseničnany, 20% sírany a sulfosoli, 10% oxidy a zbytek tvoří arsenitany, arsenidy, ryzí prvky a kovové slitiny (Drahota a Filippi 2009).

### 2.1. Vazba As v důlních odpadech

Důlní haldy jsou lokálním zdrojem As na zemském povrchu. Na stovkách míst aktivních či opuštěných dolů na světě jsou odpady ukládány na haldách, odkalištích či struskových haldách a obsahy As zde mohou být v řádech několika hmotnostních procent (Cappuyns a kol. 2002; Filippi 2004). Matschullat (2000) uvádí že, vstup As do půd z důlních odpadů je přibližně 16% z celkového antropogenního vstupu As, což dělá asi  $10,54 \times 10^6$  kg As za rok.

Důlní odpady jsou obvykle klasifikované podle jejich fyzikálně-chemických vlastností a podle jejich zdroje (Lottermoser 2003). Majzlan a kol. (v tisku) dělí důlní odpady s ohledem na vznik a výskyt minerálů As do tří skupin: i) pevné důlní odpady po těžbě a zpracování, ii) hutní odpady, a iii) kyselé důlní drenáže. Navzdory obrovské rozmanitosti minerálů arsenu popsanych v literatuře byl pouze omezený počet z nich opakovaně identifikován v důlních odpadech (Riveros a kol. 2001, Drahota a Filippi 2009). Tyto minerály arsenu jsou však v důlních odpadech velmi rozšířené a často kontrolují migraci As uvnitř těchto odpadů a jejich uvolnění do životního prostředí (Majzlan a kol. v tisku).

Primární minerály As jsou obvykle nežádoucí složkou rudy a tím pádem končí nejčastěji na haldách a odkalištích. Koncentrace As na haldách a odkalištích běžně dosahuje tisíce mg/kg ale v některých případech může přesáhnout i 10 hm. % (např. Filippi 2004, Salzsauler a kol. 2005, Filippi a kol. 2009). Nejčastějšími primárními minerály As v důlních odpadech jsou nepochybně sulfidy (arsenopyrit, Aspyrit), méně pak arsenidy a další chemické skupiny minerálů. Sulfidy, sulfarsenidy a arsenidy jsou v oxických podmínkách velmi nestabilní a při jejich oxidaci dochází k rozpouštění těchto minerálů, což má za následek vznik kyselin (převážně  $H_2SO_4$ ) a uvolnění As, Fe,  $SO_4^{2-}$  a dalších kovů a metaloidů do roztoku. Kromě těchto minerálů může těžba a zpracování odpadů obsahovat i primární nesulfidické minerály (obvykle arseničnany) a sekundární (in-situ) novotvořené minerály (Majzlan a kol. v tisku). Sekundární minerály tvoří velkou skupinu minerálů v důlních odpadech. Velmi často se dříve vyskytují na okrajích primárních minerálů, například na arsenopyritu a kalcitu, než jako izolované samostatné částice. Jako příklad může být uveden skorodit obklopující zrna arsenopyritu (např. Walker a kol. 2009). Sekundární minerály arsenu a jeho fáze se objevují také jako pojivo (AFA) či cementační vrstvy blízko povrchu (krusty). Minerální asociace sekundárních minerálů obsahující arsen v důlních a úpravárenských odpadech se mohou na různých lokalitách lišit. Jejich minerální složení odráží různé dominantní složky chemického systému (Majzlan a kol. v tisku), který je ovlivněn zejména obsahem a proporcí reaktivních minerálů (zejména obsah sulfidů, karbonátů, aj.). Majzlan a kol. (v tisku) rozlišují tři hlavní systémy, které se nejčastěji vyskytují v důlních odpadech a odkalištích: *Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O* dále systém *Ca-Fe(III)-As(V)-H<sub>2</sub>O* a nakonec *(Co, Cu, Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O*.

- *Systém Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O*

Arsenopyrit či As-pyrit jsou dominantním zdrojem arsenu ve většině důlních odpadech. Jejich rozpouštění za oxických podmínek bez přítomnosti karbonátů a dalších reaktivních minerálů produkuje nízké pH a vysoké koncentrace rozpuštěného As, Fe<sup>2+</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. V takovémto prostředí dominují právě tyto chemické komponenty, které jsou podstatnými složkami pro vznik nových sekundárních minerálů arsenu a dalších sekundárních fází. Tento chemický systém je nepochybně nejběžnějším systémem v důlních odpadech (Majzlan a kol. v tisku). Nejběžnějšími sekundárními minerály v tomto chemickém systému jsou zejména oxyhydroxidy a hydroxosírany Fe jako je ferrihydrit, goethit, schwertmannit a jarosit, dále pak skorodit, AFA, méně často pak kaňkit, arsenolit, bukovskýit, zýkait, tooleit, kaatialait, sarmientit a paraskorodit (Majzlan a kol. v tisku). Z identifikací sekundárních minerálů a přímého pozorování systému důlních odpadů vyplývá, že minerální složení asociace sekundárních fází arsenů je řízeno několika proměnnými. Nejdůležitější proměnnou je relativní podíl primárních sulfidů, sulfoarsenidů a arsenidů v odpadovém materiálu (Majzlan a kol. v tisku). Majzlan a kol. (v tisku) rozlišují v tomto chemickém systému tři různé chemické podtypy, které se liší minerální asociací zvětrávacích produktů.



Je to pravděpodobně nejrozšířenější scénář důlních odpadů. Tyto systémy obsahují na začátku ukládání odpadu obvykle velké množství pyritu a nebo je zde pyrit dominantním nositelem arsenu. Pokud je v důlních odpadech Fe a S výrazně vyšší než As, pak jsou dominantními fázemi obsahující arsen oxyhydroxidy Fe a jarosit (Majzlan a kol. v tisku). Typickým příkladem takových důlních odpadů jsou výsypky po těžbě uhlí.



Oxidační zvětrávání důlních odpadů, kde jsou dominantními rudními minerály arsenopyrit a/nebo löllingit má za následek vznik kyselých zvětrávacích roztoků s velmi vysokou koncentrací As (molární poměr Fe/As je poměrně nízký) a relativně malým obsahem rozpuštěného síranu. Tyto podmínky umožňují vznik hydratovaných arseničnanů Fe(III) jako je skorodit, AFA, kaňkit a zřídka i kaatialait (Majzlan a kol. v tisku).

*Vysoké koncentrace Fe, As, a S*

Důlní odpady s vysokým obsahem arsenopyritu a současně dostatečným množstvím pyritu či pyrhotinu mohou způsobit vysoce koncentrované kyselé zvětrávací roztoky, které dosahují vysokých koncentrací Fe a As (až desítky mg/L) a především ohromných koncentrací síranů (obvykle desítky g/L). Charakteristickými sekundárními minerály vytvořenými z těchto roztoků jsou amorfní i krystalické sulfoarseničnany (bukovskýit, zýkait) a hydroxosírany s obsahem As (jarosit, schwertmannit) (Majzlan a kol. v tisku). Minerální skupina sulfoarseničnanů není příliš rozšířena a jejich výskyt je omezen pouze na několik lokalit. Bukovskýit a zýkait byly poprvé popsány na středověkých důlních haldách na Kaňku u Kutné Hory (Čech a kol. 1987).

- *Systém Ca-Fe(III)-As(V)-H<sub>2</sub>O*

Pokud důlní odpad obsahuje značné množství vápence, dolomitu či ankeritu sníží se kyselost zvětrávacích roztoků způsobená oxidací sulfidů. Pokud bude důlní odpad obsahovat dostatečné množství karbonátu, pH prostředí bude zhruba neutrální a Ca se stává další dominantní složkou systému. V těchto podmínkách se arsen váže především do oxyhydroxidů Fe (např: ferrihydritu a goethitu) (Majzlan a kol. v tisku). V tomto systému je nejčastějším arseničnanem arseniosiderit a yukonit (např. Walker a kol. 2009).

- *Systém (Co, Cu, Ni, Pb, Zn)-Fe(III)-As(V)-S(VI)-H<sub>2</sub>O*

Primární arsenové minerály v rudnině často doprovází sulfidy a sulfosole s ionty přechodných kovů (Co, Cu, Ni, Zn,...) a velké dvojmocné kationty (Pb). Tyto prvky mohou snadno přilnout k arseničnanovému čtyřstěnu a mohou vytvořit velké množství minerálů. Z těchto důvodů je tento chemický systém z mineralogického hlediska velmi složitý (Majzlan a kol. v tisku). Pokud se v důlních odpadech vyskytují minerály z tohoto systému, jsou spíše ve formě tenkých lemů či práškových agregátů na primárních sulfidech (Horák 2000). Pravděpodobně nejdůležitějším arsenovým sekundárním minerálem tohoto systému je beudantit (Kocourková a kol. 2011).

### 3. SEKVENČNÍ EXTRAKCE

Sekvenční extrakční metody jsou známy již poměrně dlouhou dobu. Většina sekvenčních extrakčních metod je odvozena od pionýrské práce Tessiera (1979). Jeho sekvenční schéma bylo vyvinuto pro stanovení chemické frakcionace kationtu kovů (např. Zn, Pb, Cu, Cd a další). Od té doby vznikla celá řada sekvenčních schémat, která se liší převážně v použití odlišných chemických činidel, jejich síle a v čase působení. Ačkoliv byla tato sekvenční schémata úspěšně používána pro řadu prvků, pro některé z nich byla navržena odlišná sekvenční schémata, která se více blížíla odlišným chemickým vlastnostem některých prvků (např. těm tvořících anionty: P, As, Se, Sb) a tedy i jejich odlišné frakcionaci v půdách a sedimentech (Gleyzes a kol. 2002).

Sekvenční extrakční metody pracují na principu postupného působení loužících činidel na pevnou fázi ve vzorku. Každá metoda je rozdělena do několika extrakčních kroků a každý krok odpovídá dané fyzikálně-chemické rovnováze (sorpční, rozpouštěcí, atd.). Dochází při tom v ideálním případě k selektivnímu uvolňování prvků z pevné fáze do roztoku. Získaný roztok je po každém kroku oddělen dekantací, respektive přefiltrováním od pevného vzorku.

Některá schémata sekvenčních extrakcí byla v nedávné době vyvinuta speciálně pro arsen, který je významným kontaminantem v životním prostředí. V těchto schématech se vycházelo ze starších schémat vytvořených původně pro stanovení frakcionace fosforu v půdách, a to z důvodu velmi podobných chemických vlastností těchto dvou prvků.



### 3.1 Sekvenční extrakce arsenu

V současné době existuje celá řada instrumentálních metod, které lze použít k určení asociace a vazebné formy arsenu v pevných fázích (např. S-XRF, XANES a PIXE; Bacon a Davidson 2008). Tyto metody však nejsou dosud příliš dostupné, což je důvod proč celá řada autorů využívá ke stanovení vazby a mobility arsenu metody sekvenční extrakce (odkazy v pracích Hudson-Edwards a kol. 2004, Bacon a Davidson 2008). Dosud však neexistuje jedna univerzálně schválená standardní metoda sekvenční extrakce pro arsen v půdách a sedimentech (Hudson-Edwards a kol. 2004).

Několik sekvenčních extrakcí bylo na základě podobnosti arsenu s fosforem pečlivě navrženo pro postupné vyluhování arsenu v půdách a sedimentech (Keon a kol. 2001, Wenzel a kol. 2001, Van Herreweghe a kol. 2003), další byly navrženy pro vysoce kontaminované důlní odpady (např. Heikinnen a Räisänen 2009, Parviainen 2009). Tyto schémata vychází z faktů, že arsen je stabilní v menším rozmezí pH a Eh než fosfor, snadněji než fosfor tvoří vazbu se sírou a uhlíkem a organický arsen je v půdách a sedimentech méně častý než organický fosfor. Několik příkladů sekvenčních extrakcí, které se často používají ke zjištění vazby arsenu, je prezentováno v Tab. 1. Nejobvyklejší rozdíl mezi jednotlivými sekvenčními extrakčními metodami je v množství použitých sekvenčních kroků a také v aplikaci různých extrakčních činidel. Kromě toho také každý autor používá různou iontovou sílu daného činidla po různou extrakční dobu (viz Tab. 1). Obecně lze konstatovat, že všechny extrakce si kladou za cíl získat frakci adsorbovaného arsenu, dále frakci vázanou na Al, Mn a Fe oxyhydroxidy a v posledním kroku frakci reziduální. Mezi další frakce specifické pro jednotlivé metody sekvenčních extrakcí arsenu patří: snadno rozpustná ve vodě, asociovaná s Ca, rozpustná v kyselém prostředí, vázaná na organickou hmotu, do oxidů a silikátů, do sulfidů Fe a As, aj. Obvykle však obecně platí, že vazba arsenu v oxických prostředích půd a důlních odpadů je nejvýznamnější ve frakci oxyhydroxidů Fe.

### 3.2 Frakce sekvenčních extrakcí

#### 3.2.1 Vodou rozpustná frakce

Někteří autoři používají jako první krok sekvenčního schématu extrakci v ultračisté nebo deionizované H<sub>2</sub>O na vyloučení vodou rozpustných fází (Montperrus a kol. 2002, Cappuyns a kol. 2002, Dold 2003a, Li a kol. 2007, Parviainen a kol. 2009, Kreidie a kol. 2011). Tento krok je vhodné používat zejména v prostředích, ve kterých jsou tyto fáze obsaženy. Do takových prostředí patří typicky důlní odpady nebo zasolené půdy, které mohou obsahovat vysoké koncentrace vodou rozpustných síranů (např. Dold 2003a) a v případě důlních odpadů i vodou rozpustné fáze arsenu (např. oxidy As(III) a kaatialait, Filippi 2004). Kromě zjištění množství zájmového prvku vázaného do této nejmobilnější frakce je odstranění vodou rozpustných fází v prvním kroku sekvenční extrakce také důležité pro další kroky sekvenčního schématu. Pokud by se tyto fáze významně rozpouštěly až v dalších sekvenčních krocích, mohlo by potenciálně docházet k nasycení roztoku vůči některým fázím a následně docházet k jejich srážení nebo by mohlo docházet ke vzniku rozpuštěných komplexů. Ve všech těchto případech by byla snížena selektivita činidel těchto kroků a výsledky sekvenční extrakce by byly chybné.

#### 3.2.2 Iontově výměnná frakce

Prvky extrahované v této frakci zahrnují slabě sorbované specie, obzvláště takové, které jsou vázané na povrch pevné fáze relativně slabými elektrostatickými silami, a které mohou být uvolněny procesem iontové výměny (Gleyzes a kol. 2002). Tato vazba je velmi málo pevná, a proto bývá tato frakce mezi prvními extrakčními kroky (Tessier a kol. 1979).

Činidla používaná v této frakci pro desorpci arsenu jsou chlorid amonný ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (Van Herreweghe a kol. 2003), síran amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) (Wenzel a kol. 2001), chlorid hořečnatý (Keon a kol. 2001) a také octan amonný ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) (Heikkinen a Räsänen 2009). Druhé zmíněné činidlo, síran amonný, byl v porovnání se stejně silným octanem amonným a dusičnanem amonným nejlepším testovaným extrakčním činidlem s ohledem na množství vylouženého As a navíc tato extrakce nejlépe odpovídala obsahu As v půdní vodě (Wenzel a kol. 2002). Cai a kol. (2002) používá v této frakci 0,1M dusičnan sodný ( $\text{NaNO}_3$ ).

### 3.2.3 Specificky adsorbovaná frakce

Specificky adsorbovaná arsenová frakce je extrahována za použití různých druhů fosfátů. Každý autor používá jiný a v jiné koncentraci. Wenzel a kol. (2001) používají 0,05M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , dalším používaným fosfátem je 1M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Keon a kol. 2001). Cai a kol. (2002) používá 0,1M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Základem této extrakce je konkurenční výměna mezi fosfátem ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a adsorbovaným arseničnanem ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Vzhledem k menším rozměrům a vyšší hustotě náboje fosfátu se fosfát sorbuje na místo arseničnanu, který se díky tomu uvolňuje do roztoku (Hudson-Edwards a kol. 2004).

### 3.2.4 Redukovatelná frakce

K extrahování arsenů vázaného do amorfních a/nebo krystalických Fe oxyhydroxidů se používají různá činidla. Některá činidla podporují ligandové rozpouštění, zatímco jiná jsou založena na redukčním rozpouštění uvolňující As (Hudson-Edwards a kol. 2004). Nejúspěšnější činidla pro zhodnocení celkového množství adsorbovaných a koprecitovaných iontů spojených s těmito minerály by měla obsahovat jak redukující složku, tak i ligand, který bude schopen udržet uvolněné ionty v rozpouštěném stavu. Účinnost činidla je dána jeho redukčním potenciálem a jeho schopností účinkovat na různé formy Fe a Mn oxyhydroxidů o různé krystalinitě (Gleyzes a kol. 2002).

Nejpoužívanějším extrakčním činidlem na As je 0,2M kyselina šťavelová/šťavelan neboli tzv. Tammovo činidlo (Gleyzes a kol. 2002, Dold 2003a, Heikkinen a Räsänen 2009).

Roztok 0,2M Tammova činidla při pokojové teplotě za tmy je všeobecně používán k extrakci amorfních forem oxyhydroxidů Fe s nízkým stupněm strukturního uspořádání. Na rozdíl od toho, 0,2M roztok Tammova činidla při světle a teplotě od 80° do 96°C je používán na selektivní rozpouštění dobře krystalických oxyhydroxidů Al a Fe.

Dalším používaným činidlem je 0,1 hydroxylamin hydrochlorid (Montperrus a kol. 2002). Gleyzes a kol. (2002) uvádějí, že hydroxylamin je redukčním činidlem a jeho schopnost rozpouštět různé oxidy závisí na pH, koncentraci, extrakční době a teplotě.

Dalším činidlem použitým v této frakci byl 0,05M Ti(III)-citrát-EDTA-bikarbonát (Keon a kol. 2001).

### 3.2.5 Reziduum

Jakmile byly odstraněny předešlé frakce, následuje poslední extrakce, a tou je extrakce reziduálního arsenu.

Reziduální frakce zahrnuje zejména primární a velmi rezistentní sekundární minerály s obsahy stopových prvků v jejich krystalové mřížce. Tyto minerály jsou konzervativní vůči předešlým extrakcím sekvenční extrakce (např. silikáty, oxidy).

Lze očekávat, že se tyto prvky neuvolní do roztoku v rozumné době v běžných přírodních podmínkách (Tessier a kol. 1979), a proto rozpouštění těchto látek v sekvenční extrakci dosáhneme pomocí silných

kyselin (Gleyzes a kol. 2002). Většina autorů používá kombinaci několika silných kyselin. Wenzel a kol. (2001) používají  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , Keon a kol. (2001)  $\text{HF}/\text{HNO}_3$ . Dold (2003a) používá kombinaci  $\text{HCl}/\text{HF}/\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ .

Stanovení koncentrací arsenu v reziduu může být problematické, jelikož je nutné rozpustit všechny zbytkové minerály, nebo alespoň uvolnit arsen z reziduálních minerálů do roztoku a dbát na to, aby nedocházelo ke ztrátám arsenu odpařováním jeho případných nízkovroucích sloučenin (Poňavič 2000).

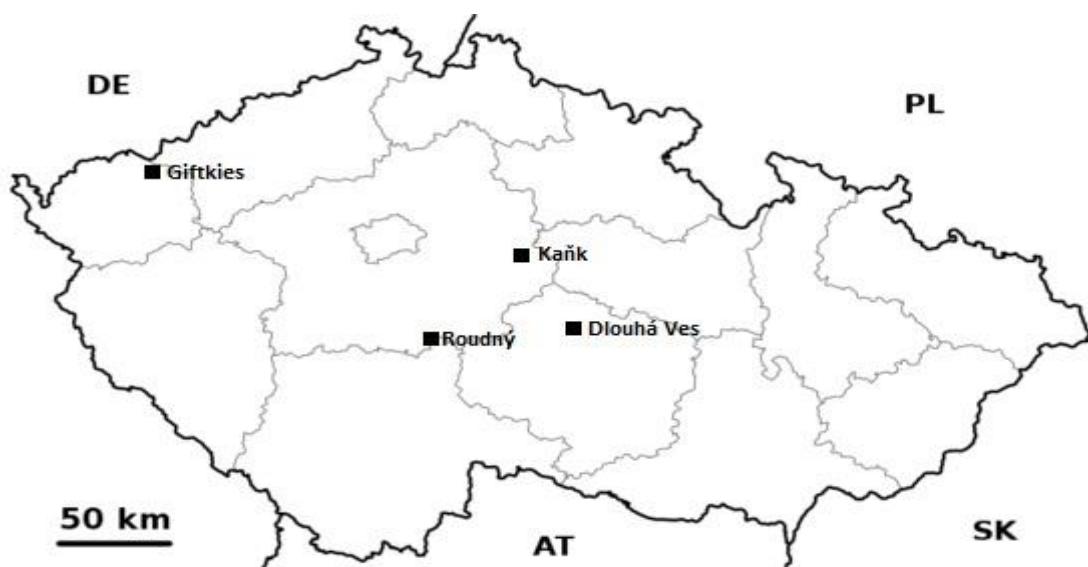
Tab. 1. Příklady schémat sekvenčních extrakcí používaných pro arsen.

Autor	Vodou rozpustná	Iontově výměnná	Specificky adsorbovaná	Redukovatelná		Reziduum
				Amorfní fáze	/ Krystalické fáze	
<b>Wenzel a kol. (2001)</b>		0,05M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4hod	0,05M NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 16 hod	0,2M Tammovo čínidlo za tmy 4hod	0,2M Tammovo čínidlo za světla + 96°C 30min	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Dold (2003a)</b>	Deionizovaná voda 1 hod	1M NH <sub>4</sub> Ac 2 hod		0,2M Tammovo čínidlo za tmy 1hod	0,2M Tammovo čínidlo za světla +80°C 2hod	HCl/HF/HClO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub>
<b>Parviainen a kol. (2009)</b>	Deionizovaná voda 1 hod	1M NaAC 6 hod		0,2M Tammovo čínidlo za tmy 1hod	0,2M Tammovo čínidlo za světla +80°C 2hod	HClO <sub>3</sub> /HCl /HNO <sub>3</sub>
<b>Heikkinen a Räisänen (2009)</b>		1M NH <sub>4</sub> Ac 2 hod		0,2M Tammovo čínidlo za tmy 3hod		HF/HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Van Herreweghe a kol. (2003)</b>		1M NH <sub>4</sub> Cl 2 hod			0,5M Na citrát- NaHCO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	HCl/HNO <sub>3</sub> /HF
<b>Cai a kol. (2002)</b>		0,1M NaNO <sub>3</sub> 24 hod	0,1M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1 hod			H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>
<b>Keon a kol. (2001)</b>		1M MgCl 8 hod	1M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 16 hod	0,2M Tammovo čínidlo za tmy 2 hod	0,05M Ti(III)-citrát- EDTA-bikarbonát 2 hod	HF/HNO <sub>3</sub>
<b>Montperrus a kol. (2002)</b>	Ultračistá voda 24 hod			0,1M hydroxylamin hydrochlorid	0,2M oxalát amonný	0,3M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

## 4. METODIKA

### 4.1 Přírodní vzorky

V ČR se vyskytuje celá řada lokalit, které jsou postižené historickou důlní činností. Pro účely studia této diplomové práce byly vybrány 4 lokality (Obr. 1), které byly v minulosti předmětem těžby, a dnes lze v jejich okolí nalézt zbytky důlních odpadů, které obsahují vysoké koncentrace As. Odebírány byly vzorky z důlních hald hlušiny (Kaňk, Giftkies, Dlouhá Ves) a úpravárenského odpadu po kyanizaci Au (Roudný). Výběr těchto lokalit byl proveden tak, aby byly pokryty hlavní typy důlních odpadů s ohledem na odlišnou celkovou koncentraci a vazbu As (Majzlan a kol. v tisku).



Obr. 1. Mapa studovaných lokalit.

#### 4.1.1 Dlouhá Ves

Rudní ložisko Dlouhá Ves se nachází v lese asi 500 metrů severozápadně od stejnojmenné obce, která leží 6 km východně od Havlíčkova Brodu (viz Obr. 1). Již od středověku zde probíhala těžba Ag-Pb-Zn rud, avšak nikdy nenabyla většího rozsahu. Od roku 1957 bylo ložisko předmětem geologického průzkumu a posléze byly prováděny práce související s přípravou těžby (Kocourková a kol. 2008). Během let 1964–1966, kdy bylo ložisko v těžbě, bylo vytěženo 20 000 t rudniny (Oraský a kol. 1985). Po těchto pracích zůstalo v blízkosti dolu několik hald hlušiny (Obr. 2), na nichž byla detailně studována supergenní mineralizace (Houzar a kol. 2011, Kocourková a kol. 2008, 2011).

Jediným primárním minerálem As v haldě hlušiny je arsenopyrit, který byl velmi hojně nalezen zejména v podobě alterovaných kostrovitých zrn (Kocourková a kol. 2011). Arsen ze zvětrávání sulfidů se váže především do Fe oxyhydroxidů (goethit) a hydroxosíranů (schwertmannit), které obsahují od 2,7 do 7,4 hm. %  $As_2O_5$  (Kocourková a kol. 2011). Zrna arsenopyritu jsou obvykle obklopena lemy arseničnanů Fe(III), které reprezentují skorodit a AFA. Již dříve byl také na lokalitě nalezen jiný arseničnan Fe(III), kaňkit (Kocourková a kol. 2008). Arsen se také ve významném množství váže do minerálů jarosit-beudantitové řady, které patří mezi nejhojnější supergenní minerály haldy (Kocourková a kol. 2011). Kromě výše zmíněných minerálů byl na haldě v majoritním množství zjištěn sádrovec, melanterit a anglezit (Houzar a kol. 2011, Kocourková a kol. 2011).

Celková koncentrace As v haldě se pohybovaly v rozmezí od 0,51 až 3,67 hm. % (Kocourková a kol. 2011). Předpokládaný iniciální obsah sulfidů v haldě byl výrazně vyšší (cca 10 – 20 hm. %) než obsah karbonátů (cca 1 – 2 hm. %), a proto je pH haldy dosti kyselé (~ 3) (Kocourková a kol. 2011).



Obr. 2. Halda hlušiny po těžbě Ag-Pb-Zn rud na ložisku Dlouhá Ves (foto P. Drahota).

#### 4.1.2 Giftkies

Lokalita Giftkies se nachází v severním okraji rudního revíru Jáchymov, na severozápadě ČR (Obr. 1). V dole Giftkies byl během 17. a 18. století těžen arsenopyrit. Arsenopyrit zde tvořil intenzivní zrudnění, které bylo bohaté zrnitými agregáty a dokonale automorfními krystaly velikosti do 4 mm. Arsenopyrit zde byl v menší míře doprovázen zrný chalkopyritu a pyritu (Bufka a Velebil 2005).

Těžební aktivita na dole Giftkies po sobě zanechala haldy (Obr. 3) s extrémně vysokými koncentracemi As (více jak 10 hm. % As) (Filippi a kol. 2009). Hlavními nositeli As na haldě je především arsenopyrit, který je však již většinou zoxidovaný, a sekundární produkty jeho oxidace: skorodit, kaňkit a AFA. Méně častými minerály obsahující As v haldě jsou Fe oxyhydroxidy a minerály jarosit-beudantitové řady (Filippi a kol. 2009).



Obr. 3. Halda hlušiny po těžbě As rud dolu Giftkies (foto M. Filippi).

#### 4.1.3 Roudný

Prvopočátky dobývání zlata v okolí ložiska Roudný (Obr. 1) spadají pravděpodobně už do období keltského osídlení, kdy bylo zlato rýžováno. Ve středověku se postupně zájem těžařů přesunul i na primární zrudnění, které má podobu žilního systému v biotit-sillimanitových rulách (Litochleb a Veselý 1992) a je reprezentováno samotným ložiskem Roudný. Roudný náleží mezi nejvýznamnější a zároveň i v minulosti nejdéle využívané zlatonosné lokality v Čechách. Začátek novodobého využívání tohoto ložiska spadá až do konce 19., respektive začátku 20. století. V té době byl Roudný nejvýznamnějším zlatodolem ve střední Evropě a ve 20. letech 20. století měl i největší těžbu zlata v celé Evropě. Odhaduje se, že doposud bylo na Roudném vytěženo více než 7 t zlata, písemně je doloženo 5,9 t (Zemek 2001).

Předmětem našeho studia byl důlní odpad po kyanizaci rudy (Obr. 4), který byl uložen na odkaliště mezi lety 1900-1930. Toto odkaliště, označované jako Danica, se nalézá v lese cca 700 m jihovýchodně od obce Roudný. Vazba a obsahy As v materiálu odkaliště byly detailně studovány Filippim a kol. (2004). Z jejich výsledků vyplývá, že koncentrace As v hlubší partii odkaliště, které nebyly zoxidované, se pohybuje v rozmezí 1500 až 2500 mg/kg, zatímco ve svrchních zoxidovaných partiích se pohybuje okolo 1000 mg/kg. Arsen je ve svrchních zoxidovaných partiích odkaliště vázán do neidentifikovaných Fe oxyhydroxidů, zatímco v redukční zóně se váže zejména do primárního arsenopyritu a pravděpodobně také do pyritu (Filippi a kol. 2004). Vazba As do pyritu může být významná, neboť bylo prokázáno, že tento nejhojnější sulfid na ložisku může obsahovat velmi vysoké koncentrace As (maximálně 4,5 hm. %, Zachariáš a kol. 2004).



Obr. 4. Odkaliště Danica zlatodolu Roudný (foto P. Drahota).

#### 4.1.4 Kaňk

Kutná Hora byla ve středověku jedním z nejvýznamnějších producentů stříbra v celé Evropě a jednou z hlavních ekonomických opor Českého království. První historické záznamy o počátku dolování pochází z druhé poloviny 13. století. Vrcholné éry dosáhlo kutnohorské dolování ve 14. století, v tuto dobu dosahovala hloubka těžby až 450 m, což bylo v té době nejvíce na světě. V průběhu 15. a 16. století se těžba přesunula na tzv. kyzová pásma v severní části kutnohorského revíru (okolí obce Kaňk) (Obr. 1). Koncem 20. století těžba končí; vedle stříbrných rud zde byly ke konci těženy zejména olověné a zinkové rudy (Pauliš 2000).

Jedním z nejvýznamnějších rudních pásem severní „kyzové“ části revíru je Staročeské pásmo ležící na západním úpatí vrchu Kaňk. Význam Staročeského pásma nám dokládají rozsáhlé, z části aplanované haldy, které poskytují dobrou možnost studia haldového materiálu. Nejpříhodnější jsou haldy středověkých dolů Šafary a Kuntery (viz Obr. 5 a 6), které byly předmětem těžby v 16. století. Z těchto hald byly popsány i čtyři nové sekundární minerály As (Pauliš 2000).

Jediným významným primárním minerálem As celého rudního revíru je arsenopyrit. Výskyt tohoto minerálu je také popisován z obou hald spolu s dalšími sulfidy, např. pyrhotin, sfalerit a chalkopyrit (Pauliš 1998). Zvětrávání arsenopyritu a dalších minerálů dala vznik celé řadě sekundárních minerálů. Mezi nejvýznamnější sekundární minerály As těchto hald patří arseničnany Fe(III) (AFA, skorodit, kaňkit, paraskorodit) a sulfoarseničnany Fe(III) (bukovskýit a zýkait). Mezi další popisované minerály těchto lokalit patří především sírany (sádrovec, jarosit, melanterit, alunogen, aluminit, rozenit) a neidentifikované Fe oxyhydroxidy (Pauliš 2000).



Obr. 5. Halda hlušiny dolu Šafary (foto P. Drahota).



Obr. 6. Halda hlušiny dolu Kuntery (foto P. Drahota).



## 4.2 Odběr, příprava a analýza přírodních vzorků

K testování našich extrakcí jsme vybrali pět reprezentativních vzorků z oxických důlních odpadů, které byly shromážděny z dobře známých oblastí historické těžby rud v České republice (viz kapitola 4.1). První vzorek byl odebrán ze středověké haldy hlušiny stříbrnosného dolu Šafary a druhý z haldy stříbrnosného dolu Kuntery na Kaňku, který se nalézá v severní části kutnohorského rudního revíru. Třetí vzorek pochází z haldy hlušiny Ag-Pb-Zn ložiska Dlouhá Ves v rudním revíru Havlíčkova Brodu a čtvrtý vzorek z haldy hlušiny dolu Giftkies (Jáchymovský rudní revír), kde se v minulosti těžil As. Poslední vzorek byl odebrán na odkališti Danica zlatodolu Roudný u Vlašimi.

Vzorky důlních odpadů byly odebírány z hloubky 0-10 cm do PE sáčků v množství 1-2 kg a následně byly vysušeny lyofilizací. Sušení probíhalo po dobu 24 hodin v Geologickém ústavu AVČR v lyofilizátoru zn. ALPHA 1-2 LD plus (Christ). Vzorky byly poté uloženy do mrazicího boxu a zde byly uchovávány po celou dobu experimentů. Hned po usušení byly vzorky přesítovány (<2 mm) a do dvou dnů po odběru bylo změřeno pH. Bylo zjištěno ve vodním výluhu (převařená, deionizovaná voda) a ve výluhu 1 M KCl podle metodiky Pansu a Gautheyrou (2006). Měření proběhlo u duplikovaných vzorků pomocí pH metru (WTW 3310) a kombinované elektrody (SenTix 41, WTW), která byla před samotným měřením zkališována pomocí technických pufrů WTW (1,679; 4,006; 6,865). Z podsítné frakce bylo dále odebráno cca 100 g reprezentativního vzorku na určení zrnitosti pomocí hustotní metody (Pansu a Gautheyrou 2006). Tato analýza byla provedena v laboratořích České zemědělské univerzity v Praze. Část podsítné frakce byla umleta na pracovišti ÚGMNZ v achátových miskách mlýnu značky MLW (typ KM1) na analytickou jemnost a takto upravený vzorek byl použit na celkovou chemickou analýzu důlních odpadů. Celkový organický a anorganický uhlík (TOC a TIC) a celková síra (TS) byly stanoveny spalováním nebo rozkladem pomocí  $H_3PO_4$  a následnou detekcí  $CO_2$  nebo  $SO_2$  v infračervených celách. Tyto analýzy byly provedeny v Centrálních laboratořích Geologického ústavu PřFUK na analyzátořech Eltra CS 530 a ELTRA CS 500 TIC (operátor: Dr. Ondřej Šebek). As, AL, Fe, Mn, C, Mg, Na, K a Si byly analyzovány rentgenovým fluorescenčním spektrometrem (XRF, ARL 9400XP+) v Centrálních laboratořích VŠCHT (operátor: Ing. Simona Randáková). Celkové koncentrace prvků získané pomocí XRF však nemusí korespondovat s hodnotami získanými v sekvenční extrakci, neboť určitá část minerálů obsahující As může být uzavřena v zrnech rezistentních vůči činidlům v sekvenční extrakci (např. silikáty). Z těchto důvodů jsme hodnoty ze sekvenční extrakce porovnávaly s hodnotami rozkladů ve frakci <2mm. Rozklady byly provedeny triplikovaně metodou  $KClO_3/HCl/HNO_3$  (Hall a kol. 1996), která také reprezentuje závěrečnou extrakci v navrženém schématu sekvenční extrakce pro As v důlních odpadech. Její postup je následující: ke vzorku bylo přidáno 750 mg  $KClO_3$  (čistý, Lachema) a 5 mL 12M HCl (p.a. Lachner). Následně bylo přidáno dalších 10 mL koncentrované HCl. Po cca 30 min. jsme přidali 15 mL  $H_2O$  (Milli-Q) a vzorek centrifugovali (4000 rpm/5 min). Do dekantovaného rezidua bylo přidáno 10 mL 4M  $HNO_3$  (p.a. Lachner), následně byl roztok zahříván po dobu 20 min. ve vodní lázni o teplotě 90°C. Poté byla suspenze opět zcentrifugována a roztok dekantován k prvnímu vzorku. Reziduum jsme pak ještě dvakrát promyli deionizovanou vodou, zcentrifugovali a dekantovali.

Rentgenová difrakční analýza (RTG) vzorků důlních odpadů a vybraných zrn byla použita k identifikaci hlavních a potenciálních arsenonosných fází. Malé množství každého prosítovaného vzorku (cca 10 g) bylo promyto v etanolu a následně z něj bylo separováno 3 až 6 typů zrn, které dle mého soudu odpovídaly fázím potenciálně obsahujícím As. Příprava vzorků pro identifikaci jílových minerálů byla provedena podle práce Moore a Reynolds (1997). RTG analýzy celkového vzorku, jílové frakce i separovaných zrn byly provedeny pomocí práškového difraktometru značky X'Pert Pro od firmy PANalytical (operátor: Dr. Petr Drahot, ÚGMNZ) (podmínky měření: Cu  $K\alpha$  záření, 40 kV a 30 mA, rozsah 3-80°  $2\theta$ , 150 až 400 s během kroku 0,02°). Kvalitativní RTG analýza byla provedena pomocí programu PANalytical X'Pert HighScore verze 1.0d a ICDD databáze PDF-2. Z

malého množství prosítovaného vzorku byly vyrobeny leštěné nábrusy, které byly zkoumány elektronovou mikrosondou (Cameca SX 100) za účelem doplnění výsledků RTG studia v důlních odpadech. Toto studium bylo provedeno v Geologickém ústavu AVČR (operátor: Dr. Vlasta Běhmová).

Za účelem kompletní charakterizace mobility As v námi studovaných důlních odpadech byla snaha také zjistit koncentraci As v pórové vodě hald. Pórová voda byla odebrána z důlních hald a odkaliště pomocí vzorkovačů půdní vody (Rhizon©, Eijkelkamp). Výjimkou byla lokalita Giftkies, kde byly údaje o koncentraci zájmových složek v pórové vodě získány ústním sdělením (Drahota, 2013). Vzorkovače byly ve všech případech instalovány v těsné blízkosti míst, kde byly odebírány pevné vzorky. Hodnoty pH, teploty a Eh byly zaznamenány ihned v terénu pomocí WTW multimetru. Vzorky vody byly na místě přefiltrovány stříkačkovými filtry (0,2  $\mu\text{m}$ , nylon, Profill) a část vzorku byla stabilizována pomocí 2M  $\text{HNO}_3$  (Suprapure, Merck). Fe, As a další stopové prvky byly stanoveny pomocí ICP-MS (ThermoScientific XseriesII) (operátor: Prof. Martin Mihaljevič, ÚGMNZ); obsah  $\text{SO}_4$  byl stanoven pomocí iontové chromatografie (Dionex ICS-2000) s přesností do 8% (operátor: Lenka Jílková, Centrální laboratoře PřFUK). Správnost stanovení stopových prvků byla ověřována standardním referenčním materiálem (NIST 1940); relativní směrodatná odchylka tří měření As a Fe byla vždy <6%.

### 4.3 Příprava syntetických vzorků a charakteristika

Za účelem studia chování fází obsahující As v extrakčních činidlech byly připraveny čisté fáze. Jejich výběr byl proveden na základě předchozího mineralogického studia vzorků námi studovaných důlních odpadů (viz kapitola 5.1), a také dle rozsáhlé rešeršní práce Majzlana a kol. (v tisku), která zmiňuje nejhojnější a environmentálně nejvýznamnější arsenové fáze v důlních odpadech. Příprava syntetických fází je krátce popsána v odstavci níže, podrobný popis syntézy a charakteristik novotvořených fází je však pro lepší přehlednost prezentován v samostatných protokolech (přílohy č. 1 – 7).

Syntéza ferrihydritu ( $5(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ ) a špatně krystalického goethitu ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) byla provedena za přítomnosti As(V) podle postupu v práci Schwertmann a Cornell (2000) (viz příloha 1 a 2). Krystalický skorodit ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) byl připraven hydrotermální syntézou popsanou v práci Dutrizac a Jambor (1998) (viz příloha 3). Potenciální přítomnost snadno rozpustného amorfního arseničnanu v novotvořeném skoroditu byla odstraněna loužením ve vodě s upraveným pH podle Bluteau (2005) (viz příloha 4). Amorfni Fe arseničnan (AFA;  $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) byl připraven podle metody Jia a kol. (2006) (viz příloha 5). Jarosit ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) byl připraven za přítomnosti As(V) podle metody Baron a Palmer (1996) (viz příloha 6). Schwertmannit ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) byl připraven za přítomnosti As(V) podle práce Regenspurg a kol. (2004) (viz příloha 7).

Kromě syntetických fází byly připraveny také dva přírodní vzorky. Arsenem bohatá směs jílových minerálů (illit, kaolinit, montmorillonit) byla připravena dvoudenní ekvilibrací 2 g jílu (tzv.: Grün Erde pocházející z ložiska Zelená u obce Skalná) ve 100 mL roztoku obsahujícím 1000 mg As/L ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , p.a., Sigma-Aldrich). Ekvilibrace probíhala po dobu dvou dnů při pokojové teplotě; suspenze byla po celou dobu mírně třepána. Poté byl vzorek zcentrifugován (4000 rpm/15 min), dvakrát promyt vodou, opět zcentrifugován a nakonec usušen při 80°C. Po usušení byl rozdrčen a zhomogenizován. Vzorek arsenopyritu ( $\text{FeAsS}$ ) reprezentoval sulfidický koncentrát pocházející ze zlatonosného ložiska Mokrsko (vrt 799/87, zrnitost <0,3mm). Sulfidický koncentrát byl čištěn ultrazvukem v etanolu po dobu 15 min, následně promýván 0,1M HCl po dobu 2 hod. a následně centrifugován. Poté byl promyt destilovanou vodou, opět centrifugován a nakonec dvakrát promyt etanolem (metoda upravena podle McKibben a kol. 2008).

Obsah arsenu v syntetických fázích byl změřen po provedení celkových rozkladů (cca 12 hod.) za pomoci 7N HCl (p.a. Lachner) a to v duplikovaných vzorcích. Rozklad arsenopyritu byl proveden postupem podle práce Hall a kol. (1996) (postup je podrobně popsán v kapitole 5.2). Celkový rozklad jílu byl proveden podle metody doporučené pro prvky, které mají tendenci těkat (např. As) podle Pansu a Gautheyrou (2006). K celkovému rozkladu bylo použito 0,2 g jílu. Navážený vzorek byl vložen do teflonové nádoby (Savillex®) a k němu byl přidán 1 mL koncentrované HF (p.a. Lachner), 1 mL koncentrované HNO<sub>3</sub> (p.a. Lachner) a 1 mL koncentrované HCl (p.a. Lachner). Tato směs se nechala přes noc loužit. Následně byla vložena na 10 min do ultrazvukové lázně a potom do sušárny (60°C) na 24 hod. Poté jsme do vzorku přidali 1 mL koncentrované HNO<sub>3</sub> a vzorek evaporovali na plotně. Zbytek po evaporaci byl okyselen 1 mL koncentrované HNO<sub>3</sub>, doplněn do 50 mL vodou a analyzován. Všechny tyto rozklady byly provedeny triplicovaně.

Pro potvrzení identity a čistoty každé syntetické i přírodní minerální fáze byl použit RTG (podmínky měření: Cu  $K\alpha$  záření, 40 kV a 30 mA, rozsah 3-80° 2 $\theta$ , 200 s během kroku 0,02°). Syntetické fáze byly vyfoceny elektronovým mikroskopem (Vega3XM, Tescan) v Geologickém ústavu AVČR (operátor: Dr. Zuzana Korbelová).

#### 4.4 Sekvenční extrakce obecně

Pro pochopení a testování rozpustnosti jednotlivých fází obsahující As v sekvenční extrakci byly připraveny minerální směsi křemene s živcem obsahující různé množství fází obsahujících arsen. Připravili jsme 8 jednoduchých směsí, které obsahovaly jen jednu fázi obsahující As (směsi A-H); ve zbývajících 4 případech jsme připravili směsi složitější obsahující tři a více fází s As (směsi I-L), které se obvykle typicky vyskytují v hlavních typech geochemicky odlišných důlních odpadů (Majzlan a kol. v tisku). Mineralogické složení a odpovídající koncentrace arsenu jsou uvedeny v Tab. 2.

Důlní odpady nebo syntetické směsi (0,5 g) byly umístěny do 50-mL centrifugačních zkumavek, do kterých se postupně přidalo odpovídající množství extrakčního činidla (chemická čistota: p.a. a vyšší). Po každé extrakci se suspenze odstředila (4000 rpm/10 min.) a supernatant byl zfiltrován přes membránový nylonový filtr (ProFill) o velikosti pórů 0,2  $\mu$ m. Po filtraci byl roztok okamžitě okyselen 100  $\mu$ m 2M HNO<sub>3</sub> (Suprapure, Merck). Koncentrace prvků v roztoku byly stanoveny v Geologickém ústavu AVČR metodou ICP-OES (IRIS Interpid II XPS) (operátoři: Zuzana Grösslová a Dr. Petr Dražota). Kontrola kvality měření byla provedena měřením/vkládáním interního standardu po zhruba každých 10 vzorcích. Všechny extrakce byly prováděny duplicitně. Ve vybraných extrakcích jsme měřili také hlavní kationty a pH a Eh použitím WTW multimetru. Detekční limit pro As a Fe byl 0,015 a 0,054 mg/L.

Tab. 2. Mineralogické složení připravených směsí s odpovídajícími koncentracemi As.

	Směs A		Směs B		Směs C		Směs D		Směs E		Směs F		Směs G		Směs H		Směs I		Směs J		Směs K		Směs L		Směs X	
	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As	%	As
Křemen	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–	70	–
K-živec	20	–	22,5	–	22,5	–	25	–	20	–	27,5	–	27,5	–	27,5	–	15	–	15	–	19	–	14	–	30	–
Jily	10	95.7±0.1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	47.9±0.4	5	47.9±0.4	5	47.9±0.4	5	47.9±0.4	–	–
Ferrihydrit	–	–	7,5	923±5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	616±3	–	–	–	–	2	246±1	–	–
Goethit	–	–	–	–	7,5	444±5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	296±3	–	–	–	–	2	118±1	–	–
Schwertmanit	–	–	–	–	–	–	5	1535±37	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,5	768±12	–	–	2	614±10	–	–
Jarosit	–	–	–	–	–	–	–	–	10	711±5	–	–	–	–	–	–	–	–	7,5	533±4	–	–	2	142±1	–	–
AFA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,5	4260±120	–	–	–	–	–	–	–	–	2,5	4260±120	1	1704±48	–	–
Skorodit	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,5	5758±103	–	–	–	–	–	–	2,5	5758±103	1	2303±41	–	–
Arsenopyrit	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,5	8200±300	–	–	–	–	1	3280±120	1	3280±120	–	–
<b>Total</b>		<b>95,7</b>		<b>923</b>		<b>444</b>		<b>1535</b>		<b>711</b>		<b>4260</b>		<b>5758</b>		<b>8200</b>		<b>960</b>		<b>1349</b>		<b>13346</b>		<b>8455</b>		

## 5. VÝSLEDKY

### 5.1 Charakteristika přírodních vzorků

#### 5.1.1 Geochemická charakteristika

Geochemická charakteristika studovaných vzorků důlních odpadů je prezentována v Tab. 3. Šafary a Kuntéry jsou haldy spíše hlinité s malým podílem písčité frakce. Oproti tomu mladší lokality, jako Roudný, Dlouhá Ves a Giftkies, jsou výrazně písčitéjší. Všechny haldy mají velmi nízké pH (v rozmezí 2,62 – 2,85) kromě odkaliště na Roudném, kde je pH 8,05. Nejvíce As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je na lokalitě Giftkies 11,43 % a nejméně na Roudném 0,158 %.

Tab. 3. Geochemická charakteristika vzorků.

	Kaňk-Šafary	Kaňk-Kuntéry	Giftkies	Dlouhá Ves	Roudný
písek (0,05-2 mm) (%)	39,56	37,47	77,20	65,60	65,46
prach (0,002-0,05 mm) (%)	35,06	52,02	10,54	27,77	18,42
jíl (<0,002 mm) (%)	25,38	10,51	12,26	6,63	16,12
ztráta vody při 105 °C (%)	3.09±0.02	3.65±0.14	1.28±0.20	0.45±0.15	0.28±0.09
pH <sub>H2O</sub>	2.64±0.00	2.62±0.03	2.80±0.01	2.87±0.01	8.05±0.13
pH <sub>KCl</sub>	2.62±0.24	2.46±0.01	2.08±0.02	2.51±0.02	7.83±0.12
EC (mS/cm)	2,79	2,92	0,63	0,99	0,16
SiO <sub>2</sub> (%)	49,3	41,89	42,92	46,73	66,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	13,89	10,57	23,19	19,91	20,84
Na <sub>2</sub> O (%)	0,542	0,59	0,076	0,436	0,386
K <sub>2</sub> O (%)	3,19	2,21	4,4	5,06	4,61
CaO (%)	5,83	6,99	0,063	0,434	0,851
MgO (%)	0,21	0,755	1,55	1,14	1,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10,66	16,74	13,09	15	4,19
MnO (%)	0,0294	0,043	0,0195	0,032	0,052
SO <sub>3</sub> (%)	13,18	16,83	1,4	9,08	<
S <sup>2-</sup> (%)	<	<	<	<	0,115
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	1,45	2,02	11,43	0,669	0,158
PbO (%)	0,0234	0,0236	0,235	0,113	<
TOC (%)	0.51±0.02	0.43±0.01	0.41±0.01	0.207±0.004	0.548±0.004
TIC (%)	<	<	<	<	0.13±0.03
S (%)	3.24±0.01	4.34±0.01	0.49±0.01	2.005±0.008	0.16±0.01

Obsahy As z celkových rozkladů (Tab. 4) jsou ve všech případech nižší než z XRF (Tab. 3). Z rozkladů jsme získali 81,2 – 94,3 % As, který byl změřen pomocí XRF. Korelační koeficient mezi oběma měřeními byl u As 0,99 (n=5, p<0,05), u Fe byl koeficient 0,95 (n=5, p<0,05). Tyto výsledky naznačují, že rozklad pomocí KClO<sub>3</sub>/HCl/HNO<sub>3</sub> (Hall a kol. 1996) byl efektivní pro všechny typy vazeb As ve vzorcích (sulfidy, Fe oxydyhydroxidy, arseničnany). Kromě toho lze z těchto výsledků předpokládat, že přibližně 5 až 20 hm. % As je uzavřena ve větších zrnech silikátů a nepředstavují momentálně environmentálně významnou složku v haldovém materiálu.

Tab. 4. Celkové rozklady pomocí metody  $\text{KClO}_3/\text{HCl}/\text{HNO}_3$  (Hall a kol. 1996). Hodnoty představují průměr tří rozkladů a jejich směrodatnou odchylku.

mg/g	As	Fe	S
Šafary	7,83±1,89	14,6±2,5	8,03±0,29
Kuntery	10,7±0,1	19,7±0,8	10,7±0,1
Dlouhá Ves	3,73±0,28	18,3±0,6	5,20±0,97
Giftkies	70,3±2,3	19,9±1,5	1,36±0,09
Roudný	0,925±0,009	4,48±0,11	0,36±0,08

Na všech lokalitách byly odebrány pórové vody pomocí minimálně tří vzorkovačů půdní vody kromě lokality Giftkies, kde byly výsledky převzaty ústně od Dr. Drahoty (červen 2013). Z Tab. 5 můžeme vidět, že všechny pórové vody jsou velmi kyselé kromě lokality Roudný, kde je voda alkalická. Tyto výsledky velmi dobře souhlasí s měření pH pevných vzorků (Tab. 3). Všechny haldy jsou oxické. Koncentrace As ve vodě je nejnižší na Dlouhé Vsi (0,014 mg/L) a nejvyšší na Giftkiesu (2,987 mg/L). Obsah arsenu v pórových vodách je ve srovnání s celkovými koncentracemi As v haldě velmi nízký. U lokalit na Kaňku převažuje vápník a sírany; chemismus je zcela evidentně kontrolován rozpustností sádrovce. U ostatních lokalit je množství síranů a kationtů výrazně nižší a koresponduje s absencí vodou rozpustných fází (viz kapitola 5.1.2).

Tab. 5. Geochemická charakteristika pórové vody.

		Kaňk-Šafary	Kaňk-Kuntery	Dlouhá Ves	Giftkies	Roudný
Pórové vody	n	3	3	4	5	3
pH		2,32±1,13	2,84±0,11	2,88±0,05	3,80±0,06	8,00±0,17
Eh	mV	646±86	716±0	649±32	618±19	317±13
As	(mg/L)	0,297±0,035	0,190±0,022	0,014±0,003	2,987±0,468	0,079±0,061
Fe	(mg/L)	7,76±0,50	9,84±3,36	4,04±2,89	0,10±0,01	0,23±0,06
$\text{SO}_4^{2-}$	(mg/L)	1514±73	1645±413	265±151	51±3	668±86
Ca	(mg/L)	475,4±4	418,27±21,7	25,05±23,4	450,61±1,2	72,99±11,43
Mg	(mg/L)	1,033±0,3	10,64±9,2	12,44±8,91	2,54±1,45	138,4±7

n - počet odběrů pórové vody

### 5.1.2 Mineralogická charakteristika

Mineralogická charakterizace studovaných vzorků z jednotlivých lokalit (viz Tab. 6) byla odvozena ze studia pomocí RTG, binokulárního mikroskopu a mikrosondy. V následující tabulce (Tab. 6) můžeme vidět, že na lokalitě Šafary se nejvíce vykytuje křemen, muskovit či illit, sádrovec a méně pak živec. Jako arsenonosné fáze zde byly pomocí RTG a mikrosondy určeny především oxyhydroxidy železa (např. goethit, hematit a lepidokrokrit) a hydroxosírany (schwertmanit a velmi častý jarosit). Kuntery mají velice podobné mineralogické složení jako lokalita Šafary, jen byl mezi hlavními minerály detekován též hematit a navíc byl identifikován AFA. Ve vzorcích z lokality Giftkies můžeme vidět mnoho křemene, muskovitu či illitu, dále kaolinit a živec. Zcela nejvýznamnější arsenonosnou fází je zde AFA a skorodit. Méně významnými fázemi obsahující As je goethit, kaňkit, jarosit a arsenopyrit. Dlouhá Ves obsahuje opět zejména křemen, muskovit či illit a živec. Tento vzorek obsahuje velké množství jarositu a méně pak schwertmannit, goethit a v ještě menší míře i AFA. Na lokalitě Roudný je převážně přítomen křemen, muskovit/illit, živec a kaolinit. Arsenonosné fáze jsou zde zastoupeny především oxyhydroxidy železa, pyritem a arsenopyritem. Detailnější výsledky studia jednotlivých vzorků se nalézají v příloze 8. Ta obsahuje semikvantitativní odhad výskytu minerálů ve studovaných vzorcích z RTG studia celkového vzorku a také obsahuje výsledky studia separovaných minerálů pomocí RTG.

Tab. 6. Mineralogické složení vzorků.

	<b>Celkový RTG</b>	<b>As-fáze (XRD, SEM/WDS)</b>
<b>Kaňk-Šafary</b>	Qz, Ms/Il, Gp, Jrs, Fsp	HFO (Gt, Hem, Lpc), Sw, Jrs
<b>Kaňk-Kuntery</b>	Qz, Ms/Il, Gp, Jrs, Fsp, Hem	HFO (Gt, Hem, Lpc), Sw, Jrs, AFA <sup>a</sup>
<b>Dlouhá Ves</b>	Qz, Jrs, Ms/Il, Fsp	Jrs, Sw, HFO (Gt), AFA <sup>a</sup>
<b>Giftkies</b>	Qz, Ms/Il, Kln, Fsp, Sc, Jrs, AFA <sup>a</sup>	AFA, Sc, HFO (Gt), Jrs, Kan, Apy
<b>Roudný</b>	Qz, Ms/Il, Kln, Fsp	HFO, Py, Apy

Zkratky minerálů: AFA (amorfní Fe arseničnan), Apy (arsenopyrit), Bdt (beudantit), Buk (bukovskýit), Fsp (živec), Gp (sádrovec), Gt (goethit), Hem (hematit), HFO (Fe oxyhydroxidy), Il (illit), Jrs (jarosit), Kan (kaňkit), Kln (kaolinit), Lpc (lepidokrokrit), Ms (muskovit), Py (pyrit), Qz (křemen), Sc (skorodit), Sw (schwertmannit), Zyk (zýkait)

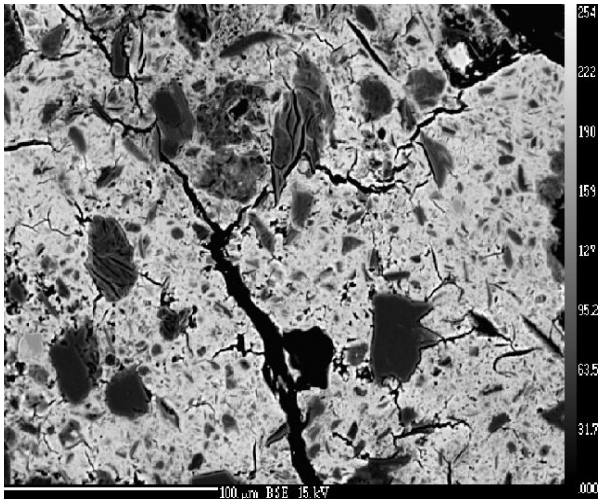
Rentgenová difrakce jílové frakce ukázala, že na všech lokalitách se nachází velmi podobné složení jílových minerálů; převažuje illit, následuje kaolinit, vermikulit a smektit (viz Tab. 7.).

Tab. 7. Mineralogické složení jílových minerálů.

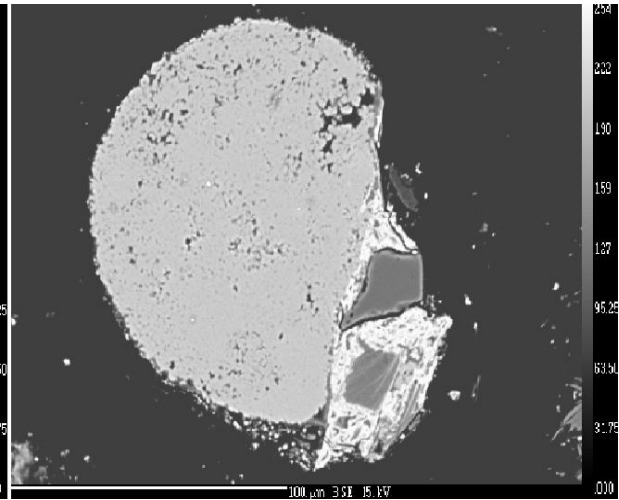
<b>RTG jílových minerálů</b>					
<b>Illit</b>	XX	XX	XX	XX	XX
<b>Kaolinit</b>	X	X	X	X	X
<b>Vermikulit</b>	X	X	X	X	X
<b>Smektit</b>	X	X	X	X	X

XX – převažující minerál, X – hlavní minerál

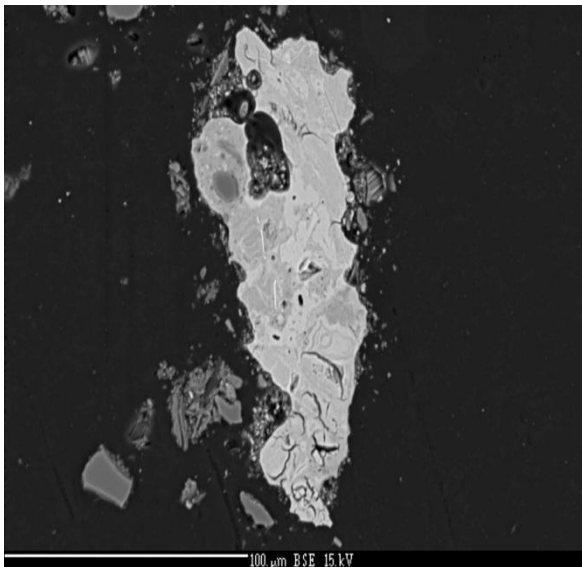
Všechny vzorky byly studovány pomocí elektronového mikroskopu a mikroanalýzy (SEM/WDS). Z výsledků elektronové mikroanalýzy vyplývá, že nejčastější fáze As na Giftkiesu jsou arseničnany železa, zejména AFA (Obr. 7) který obsahuje 34,0 – 54,6 (průměrně 48,2 hm. %  $As_2O_5$ ). Jarosit je nejčastějším As-minerálem (obsahuje až 3,3 hm. %  $As_2O_5$ ) ve vzorku z Dlouhé Vsi (Obr. 8). Na lokalitě Šafary, Kuntery a Roudný jsou nejčastějšími minerály oxyhydroxidy a hydroxosírany železa (Obr. 9), které obsahují 1,9 – 18,9 (průměrně 8,6 hm. %  $As_2O_5$ ). Na lokalitě Kuntery se také hojně vykytoval arseničnan Fe (Obr. 10), který obsahoval 44,9 – 51,9 (průměrně 48,8 hm. %  $As_2O_5$ ). Jednotlivé mikroanalýzy jsou prezentovány v příloze 9.



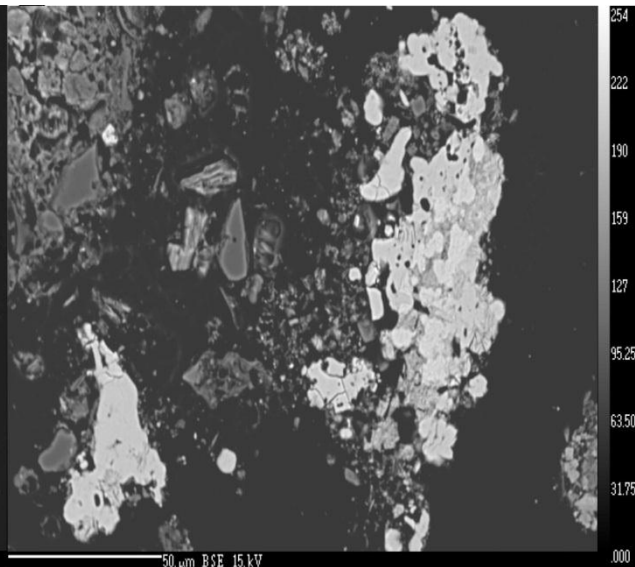
Obr. 7. Amorfni arseničnan (AFA) (světlý) ve zpětně odražených elektronech z lokality Giftkies.



Obr. 8. Jarosit (světle šedý) ve zpětně odražených elektronech z lokality Dlouhá Ves.



Obr. 9. Oxyhydroxidy Fe (světlý) ve zpětně odražených elektronech z lokality Šafary.



Obr. 10. Arseničnan Fe ve zpětně odražených elektronech z lokality Kuntery.

## 5.2 Charakteristika syntetických vzorků

Vzorky byly charakterizovány pomocí elektronového mikroskopu (SEM), rozkladů v 7N HCl a pomocí RTG. Výsledky z rozkladů jsou prezentovány v Tab. 8. Další dílčí výsledky jsou v příloze v jednotlivých protokolech, které popisují syntézu i výsledky. Prokázalo se, že všechny syntetické fáze byly čisté bez přítomnosti dalších novotvořených fází. Výjimkou byl skorodit, u kterého se nepřímo prokázala přítomnost amorfni fáze, která má výrazně vyšší rozpustnost. Nicméně předpokládáme, že amorfni fáze byla ze skoroditu odstraněna loužicím experimentem. Této domněnce odpovídá fakt, že koncentrace As v roztoku ekvilibrovaném se vzorkem skoroditu v posledním loužicím kroku při pH 5 klesla z iniciálních 23,5 mg/L na 3,3 mg/L. To je hodnota, která přibližně odpovídá rozpustnosti skoroditu při daném pH (Drahota a Filippi 2009).

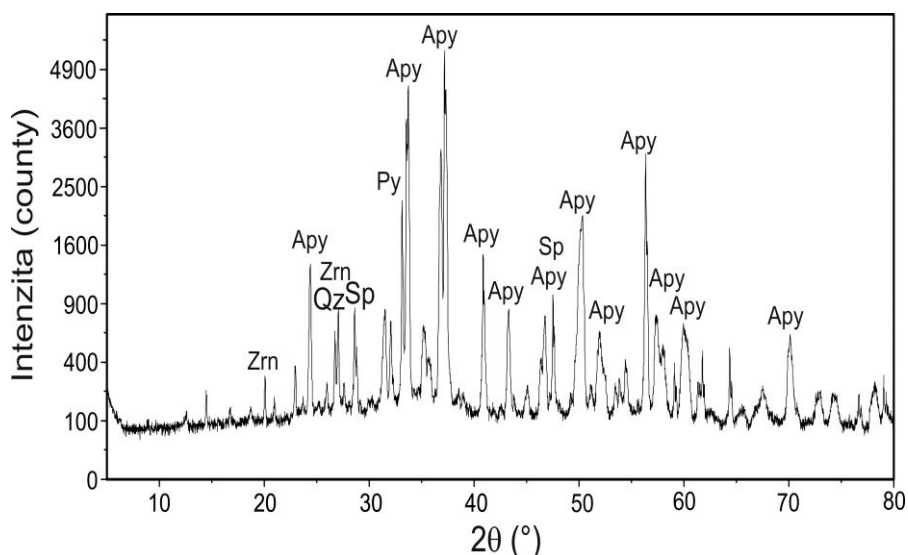
RTG difraktogram sulfidického koncentráту z Mokrska ukazuje (Obr. 11), že arsenopyrit je zcela dominantním minerálem a ostatní minerály (křemen, sfalerit a zirkon) jsou ve vzorku zastoupeny minoritně. Jílové minerály ve směsi jílových minerálů, která byla použita v experimentech testování



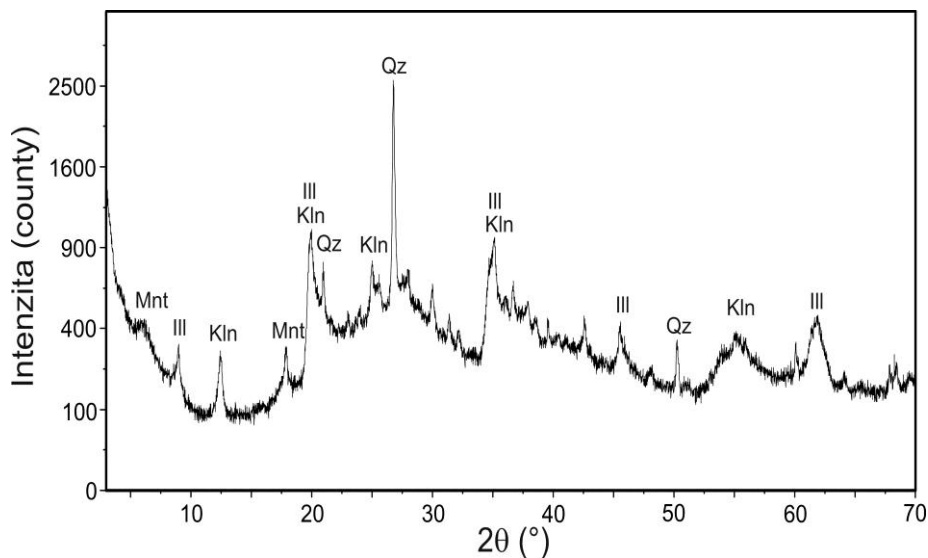
optimalizované sekvenční extrakce, zahrnují illit, kaolinit a montmorillonit (Obr. 12). Kromě těchto jílových minerálů byl v tomto vzorku v minoritním obsahu detekován křemen.

Tab. 8. Celkové rozklady syntetických fází.

mg/g	As	Fe	S
arsenopyrit	328±12	88,1±5,5	68,4±3,7
As-jíl	0,957±0,007	23,2±0,2	0,36±0,02
ferrihydrit	12,31±0,06	393,3±4,6	0,50±0,04
goethit	5,92±0,06	371,9±0,5	
schwertmannit	30,7±0,5	307,7±0,3	37,8±0,2
jarosit	7,11±0,05	189,2±0,1	126,8±0,8
AFA	170,4±4,8	152,4±4,3	24,7±0,0
skorodit	230,3±4,1	161,5±3,6	



Obr. 11. Práškový difraktogram arsenopyritu s vyznačenými hlavními reflexemi (Apy – arsenopyrit, Qz – křemen, Sp – sfalerit, Zrn – zirkon).



Obr. 12. Práškový difraktogram směsi As-jílu (Ill – illit, Kln – kaolinit, Mnt – montmorillonit, Qz – křemen).

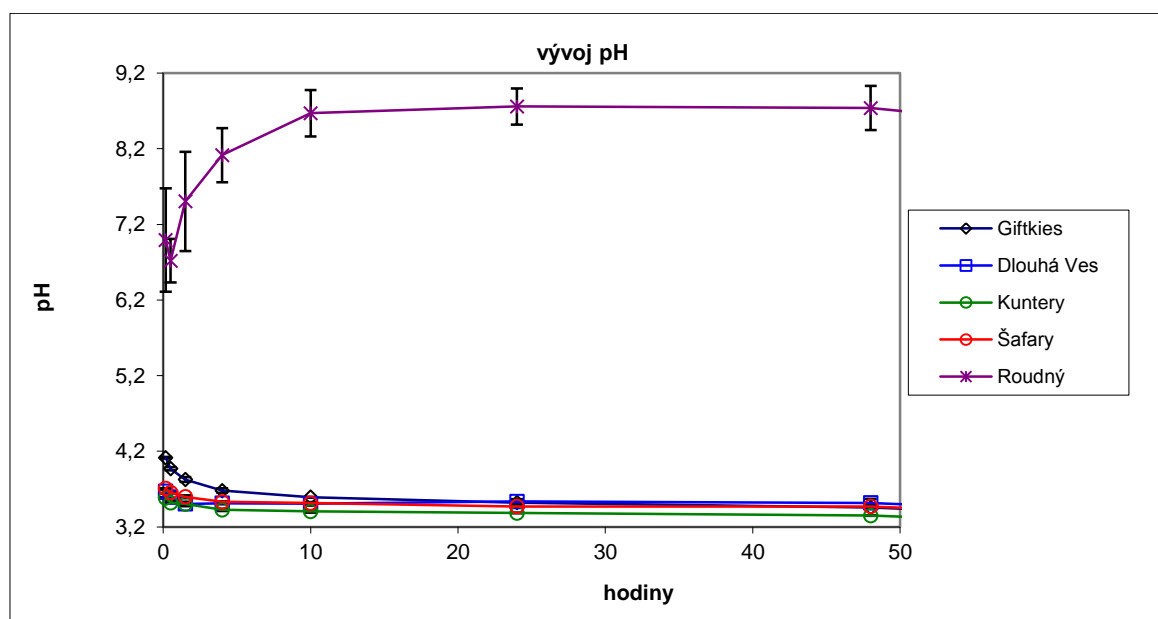
### 5.3 Optimalizace sekvenční extrakce

Za účelem optimalizace sekvenční extrakce bylo provedeno několik loužících experimentů s přírodními vzorky důlních odpadů i s čistými fázemi připravenými pro tento účel. Výsledky těchto experimentů, prezentované v této kapitole, vedly k návrhu optimalizované sekvenční extrakce pro As v důlních odpadech, která je představena v následující kapitole 5.4.

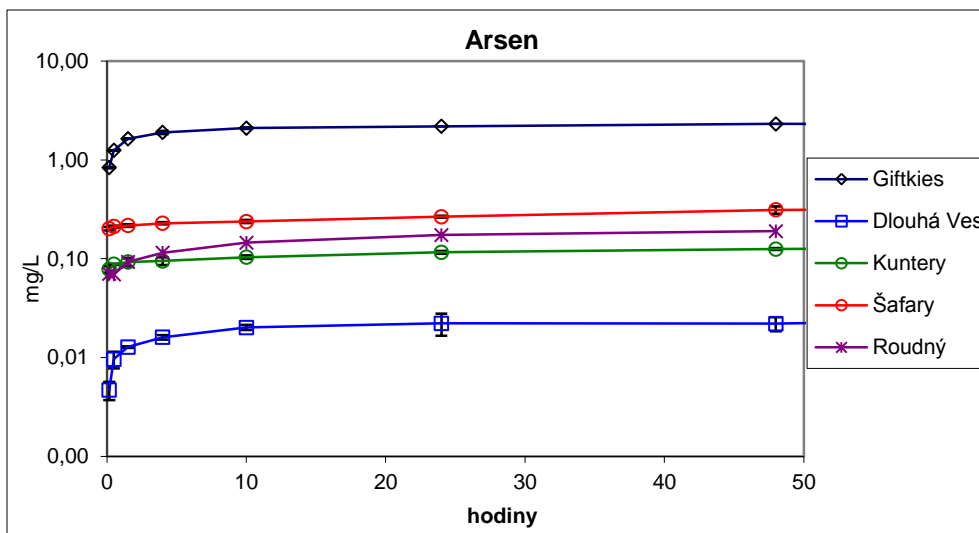
#### 5.3.1 Optimalizace prvního kroku sekvenční extrakce (rozpuštění ve vodě)

V prvním kroku sekvenční extrakce byly provedeny dva experimenty; prvním byla časová extrakce v H<sub>2</sub>O, druhým pak extrakce s různým poměrem H<sub>2</sub>O vůči pevné fázi. Experiment časové extrakce byl proveden, abychom zjistili, jak dlouho je třeba loužit vzorky ve vodě, aby došlo k rozpuštění všech vodou rozpustných fází a došlo ke stavu blízkému ekvilibraci.

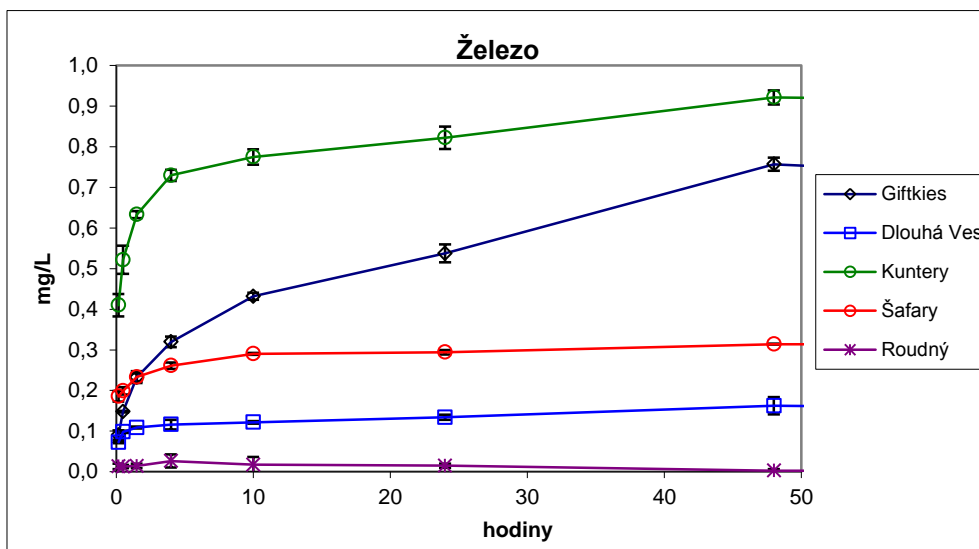
Na následujících grafech (Obr. 13. až 17) můžeme vidět, že k ustavení relativní rovnováhy dochází u většiny vzorků a většiny parametrů během cca 10 hodin. Následně je závislost uvolnění látek do roztoku na čase vcelku lineární, dochází zde k rozpouštění hůře rozpustných fází. Příkladem takové fáze může být AFA, která je nejvýznamnější fází As ve vzorku lokality Giftkies a byla také identifikována ve vzorku Kuntery. Výsledkem je časově lineární uvolnění Fe a As v těchto vzorcích (Obr. 14 a 15). Jediná identifikovaná vodou rozpustná fáze v našich vzorcích byl sádrovec. Z grafů na Obr. 16 a 17 je zřejmé, že jejich rozpuštění bylo kompletní během 10 minut. Tento experiment nás dovedl k závěru, že pro první krok optimalizované sekvenční extrakce bude vhodné zvolit 10 hodin loužení ve vodě.



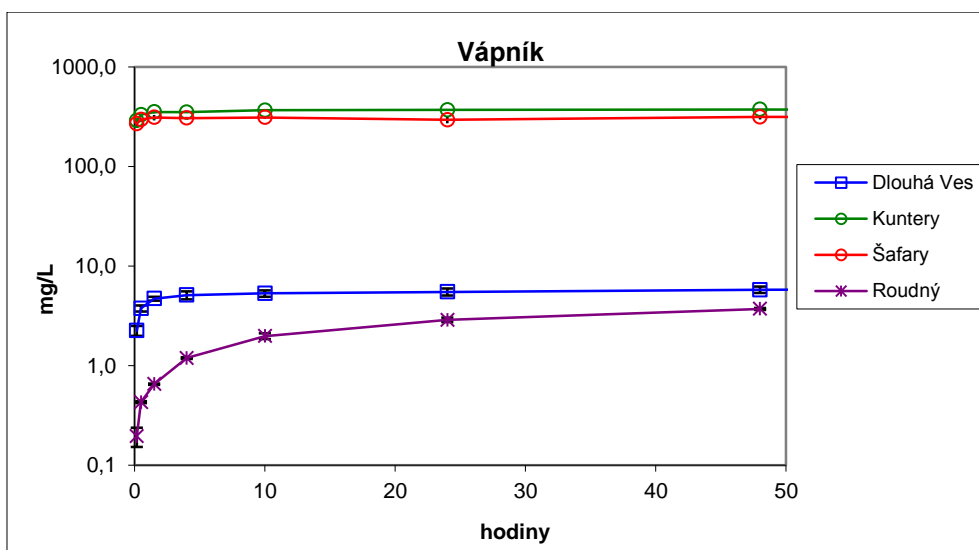
Obr. 13. Vývoj pH v časové extrakci v H<sub>2</sub>O.



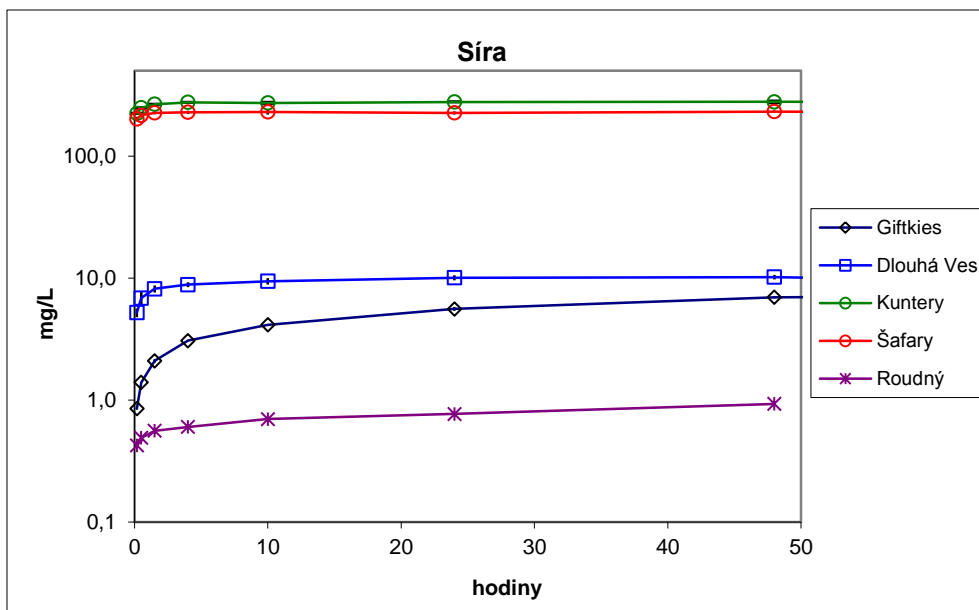
Obr. 14. Vývoj koncentrace As v časové extrakci v H<sub>2</sub>O.



Obr. 15. Vývoj koncentrace Fe v časové extrakci v H<sub>2</sub>O.

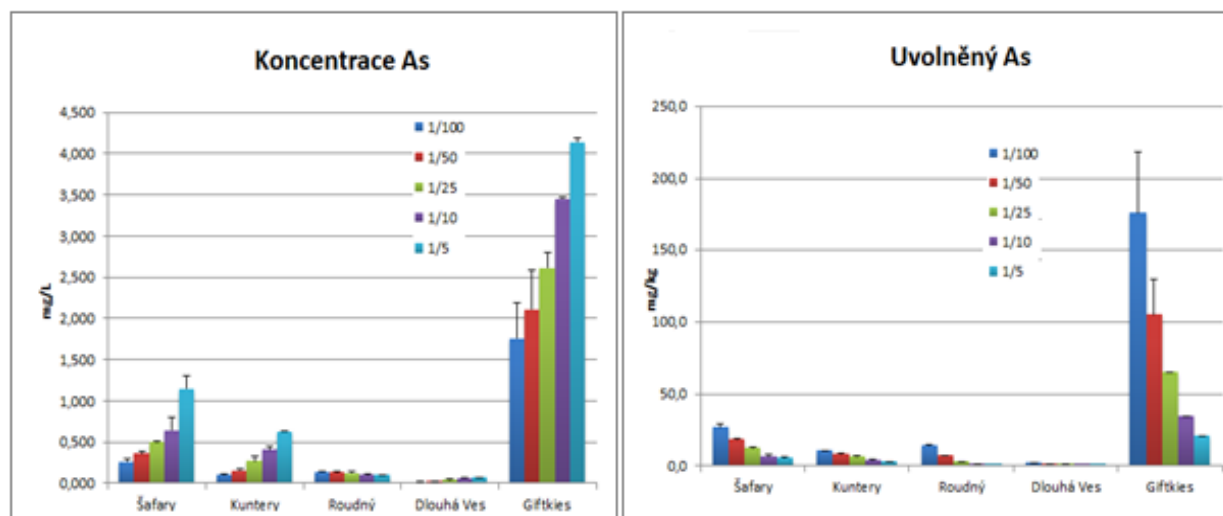


Obr. 16. Vývoj koncentrace Ca v časové extrakci v H<sub>2</sub>O. Obsah Ca ve vzorku Giftkies byl pod mezí detekce (<0,19 mg/L).

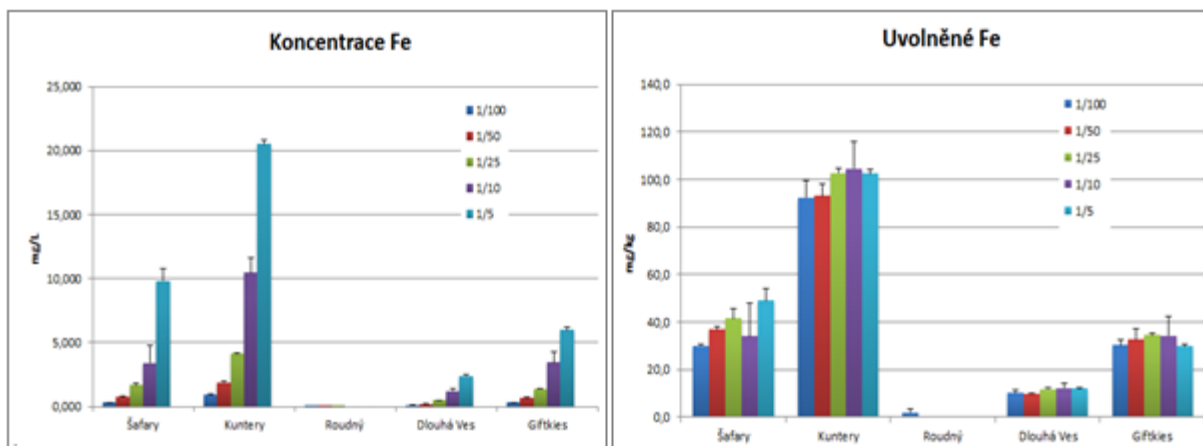


Obr. 17. Vývoj koncentrace S v časové extrakci v H<sub>2</sub>O.

Druhý experiment sledoval množství uvolněných látek při různém poměru vodného roztoku vůči pevnému vzorku. Účelem tohoto experimentu bylo zjistit jaký je vhodný poměr pevné fáze vůči roztoku, aby došlo k rozpuštění všech vodou rozpustných fází, a přitom jsme získali takové výsledky, které by se dobře měřili na ICP-OES a zejména co nejvíce odpovídaly koncentracím As v pórové vodě. Zvolili jsme pět různých poměrů pevné fáze vůči roztoku (1:100, 1:50, 1:25, 1:10, 1:5) a rozpouštěli vzorky po dobu 10 hodin, kterou jsme si zvolili na základě výsledků předchozího experimentu. Z výsledků vyplývá, že koncentrace As, Fe a dalších prvků v roztoku stoupaly se snižujícím se poměrem pevná fáze:roztok (Obr. 18 a 19). To ukazuje na fakt, že rozpouštěné fáze nebyly schopny během 10 hodin ekvilibrovat s roztokem a to z důvodu kombinace malého množství rozpouštěných fází a relativně pomalé kinetiky rozpouštění. Grafy znázorňující množství vyloučených prvků naopak ukazují, že množství uvolněného As, Fe a dalších prvků obvykle stoupá s poměrem pevná fáze:roztok (zejména Obr. 18). Na základě těchto výsledků jsme pro první krok optimalizované sekvenční extrakce zvolili poměr 1:25, při kterém se uvolněné koncentrace As a Fe nejvíce blížily hodnotám v pórové vodě.

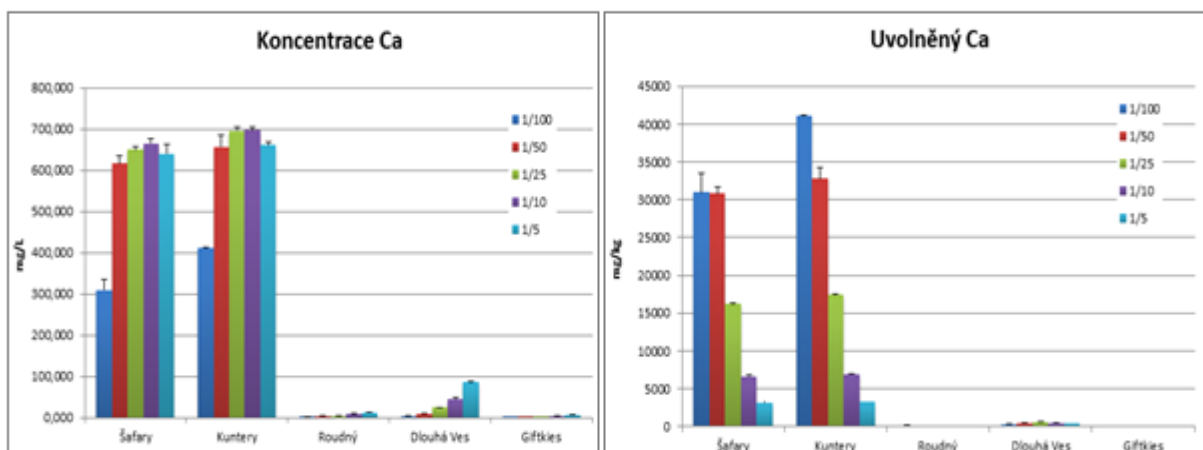


Obr. 18. Koncentrace a uvolněný As při různých poměrech pevná fáze:roztok.

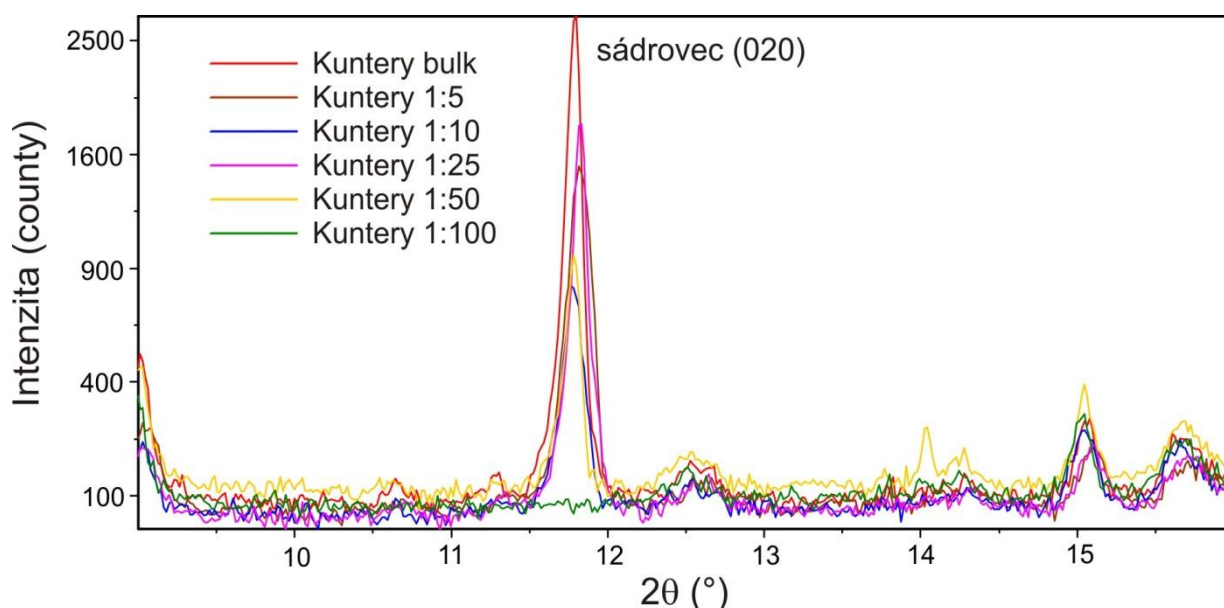


Obr. 19. Koncentrace a uvolněný Fe při různých poměrech pevná fáze:roztok.

Účelem tohoto experimentu bylo také zjištění, kdy dochází k rozpuštění vodou rozpustných fází. Jedinou takovou fází byl v našem případě sádrovec na lokalitách Kuntery a Šafary. Z prvního experimentu vyplývá, že k rozpuštění dochází velmi rychle, a to během cca 10 minut. Z grafu na Obr. 20 však vyplývá, že koncentrace Ca pro vzorky s výskytem sádrovce (Kuntery a Šafary) je v podstatě stejná pro poměry 1:50, 1:25, 1:10 a 1:5 (identické výsledky byly zjištěny také pro S). Lze tedy předpokládat, že při těchto poměrech dochází k nasycení roztoku vůči sádrovci a všechny sádrovec se nerozpouští. Toho bylo dosaženo jen v poměru 1:100. Tato domněnka je potvrzena RTG studiem vzorků po loužení z lokality Kuntery (obsahuje větší množství sádrovce než Šafary), který ukazuje, že všechny sádrovec je ze vzorku odstraněn jen při loužení v poměru pevná fáze:roztok 1:100 (Obr. 21).



Obr. 20. Koncentrace a uvolněný Ca při různých poměrech pevná fáze:roztok.

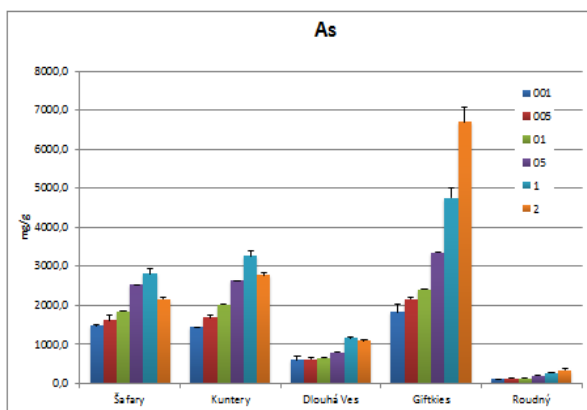


Obr. 21. RTG záznamy vzorků z lokality Kuntery po 10hodinovém loužení ve vodě v různých poměrech pevná fáze:vodní roztok. Sádrovec není přítomen jen ve vzorku louženém v poměru 1:100.

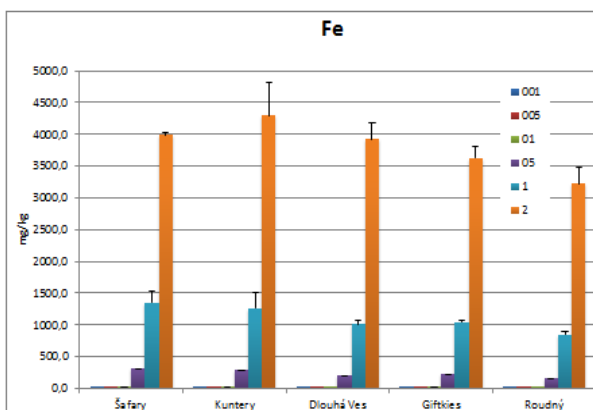
### 5.3.2 Optimalizace druhého kroku sekvenční extrakce (rozpuštěnost ve fosfátu)

V tomto kroku byly taktéž provedeny dva experimenty. Kromě přírodních vzorků jsme v této optimalizaci testovali i syntetické fáze. Prvním experimentem bylo testování vlivu iontové síly fosfátu na uvolnění prvků ze vzorků důlních odpadů a rozpuštěnost čistých fází. Vzorky byly louženy po dobu 24 hodin v různých koncentracích fosfátu (0,001M, 0,005M, 0,01M, 0,05M, 1M, 2M). V první fázi tohoto experimentu jsme testovali přírodní vzorky, které jsme předtím loužili ve vodě po dobu 10 hodin a v poměru 1:25, v případě vzorků Kuntery a Šafary v poměru 1:100. Výsledky tohoto experimentu ukázaly, že čím je fosfátový roztok silnější, tím se do roztoku obvykle uvolňuje více As, v některých případech dramaticky více, například ve vzorku z lokality Giftkies (Obr. 22). V grafu znázorňující uvolnění Fe (Obr. 23) vidíme ještě zřetelněji, že při extrakci v roztocích s vysokou koncentrací fosfátu dochází k velmi významnému uvolnění železa. Z toho lze usuzovat, že dochází k rozpouštění fází obsahující As a Fe. Tuto hypotézu jsme testovali pomocí stejného experimentu, který jsme aplikovali na syntetické fáze, které se podle nás mohli relativně snadno účastnit rozpouštěcích reakcí. Tyto fáze zahrnují méně krystalické a tudíž velmi reaktivní fáze: AFA, ferrihydrit, schwertmannit a jarosit. Z grafů pro syntetické fáze vyplývá (Obr. 24 a 25), že v jakkoliv silném fosfátovém pufru se ve vyšší míře uvolňuje As (Obr. 24). Množství uvolněného As obvykle roste opět s koncentrací fosfátu. Uvolnění As je dramatické zejména u AFA, u kterého dochází k uvolnění až 30% z celkového As. Vzhledem k tomu, že k výraznému uvolnění Fe dochází až v roztocích o koncentraci větší než 0,5M  $\text{PO}_4$  (Obr. 25), usuzujeme, že k uvolnění As ve slabých iontových roztocích dochází pomocí iontové výměny a u silných roztoků dochází již k samotnému rozpouštění.

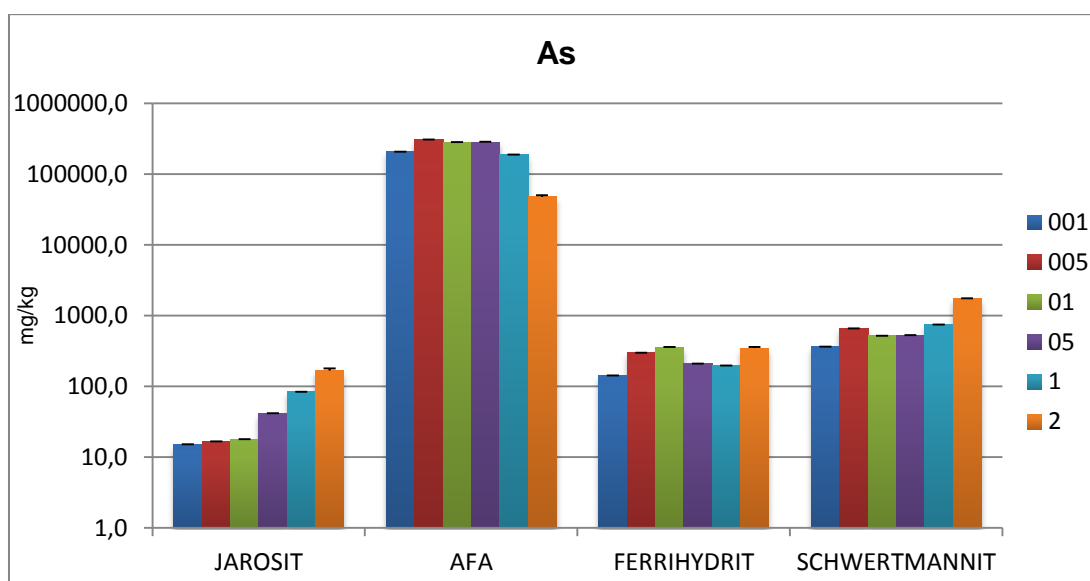
Na základě těchto zjištění jsme pro druhý krok optimalizované sekvenční extrakce zvolili nejslabší testovaný pufr (0,01M), který vykazoval relativně vysoké uvolnění As z přírodních vzorků, ale přitom bylo uvolnění As ze syntetických fází nejmenší z testovaných.



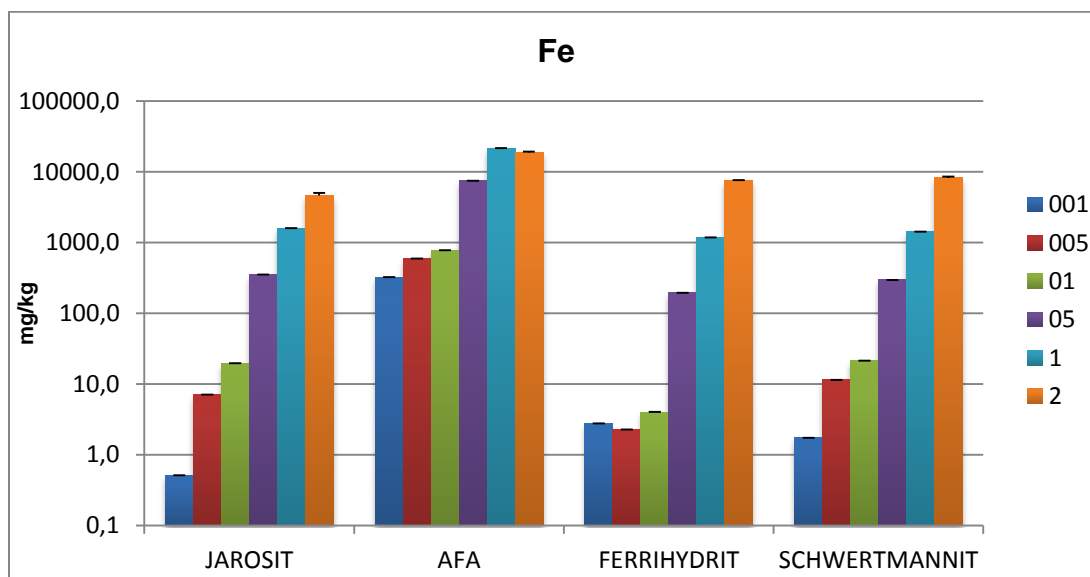
Obr. 22. Množství uvolněného As ve fosfátových roztocích různé iontové síly.



Obr. 23. Množství uvolněného Fe ve fosfátových roztocích různé iontové síly.

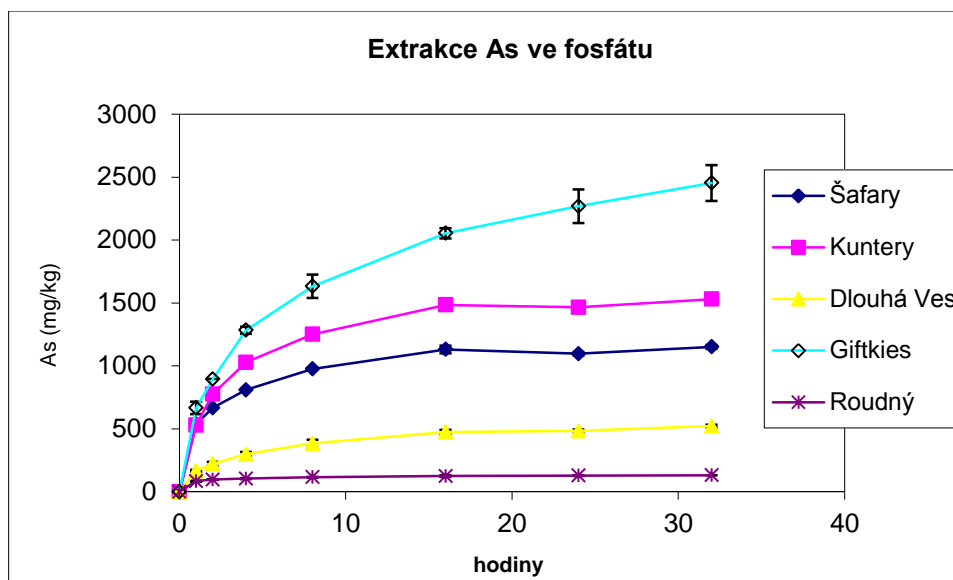


Obr. 24. Množství uvolněného As ze syntetických fází při použití fosfátových roztoků různé iontové síly.



Obr. 25. Množství uvolněného Fe ze syntetických fází při použití fosfátových roztoků různé iontové síly.

Druhým experimentem byla časová extrakce přírodních vzorků v  $\text{PO}_4$ . Vzorky byly opět nejprve vylouženy prvním krokem optimalizované sekvenční extrakce (podmínky viz výše) a poté byly louženy v 0,01M fosfátovém pufru a odebírány po určitých časových úsecích (1, 2, 4, 8, 16, 24, 32 hod). Na Obr. 26 můžeme vidět, že vzorek z lokality Roudný ekvilibruje velmi brzy a to již po 4 hodinách. Po 16 hodinách je ekvilibrace zřejmá u vzorků z lokalit Šafary, Kuntery a zřejmě i Dlouhá Ves. Na rozdíl od těchto lokalit je zřejmé, že vzorek z lokality Giftkies během celé doby trvání experimentu neekvilibruje a As se neustále ze vzorku uvolňuje. To lze jednoduše vysvětlit vysokým obsahem AFA, který je ve fosfátovém pufru snadno rozpustný (viz. experiment výše). Pro druhý krok optimalizované sekvenční extrakce jsme na základě výše zmíněných výsledků zvolili 16 hodin.

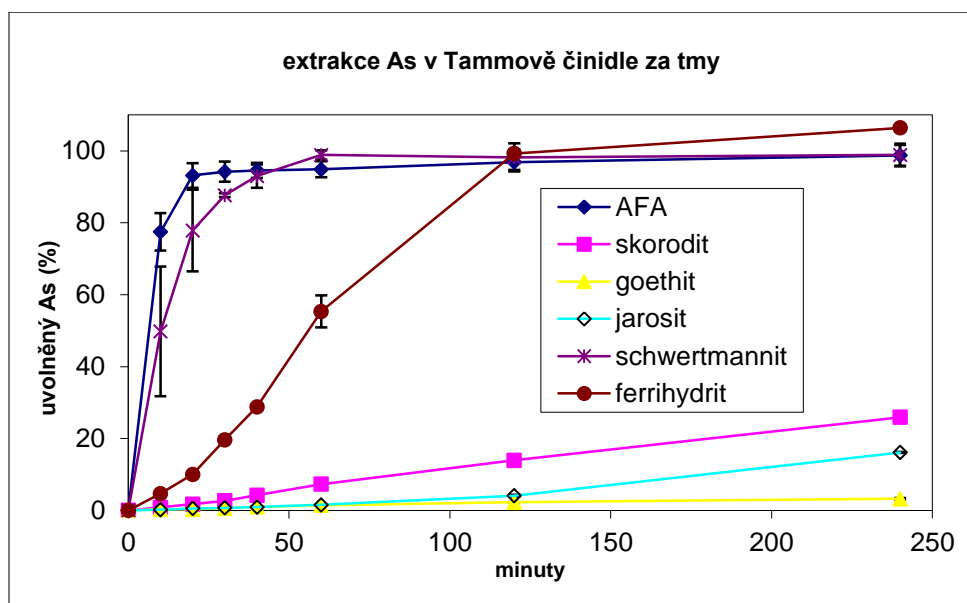


Obr. 26. Množství uvolněného As v časové extrakci 0,01M fosfátu.

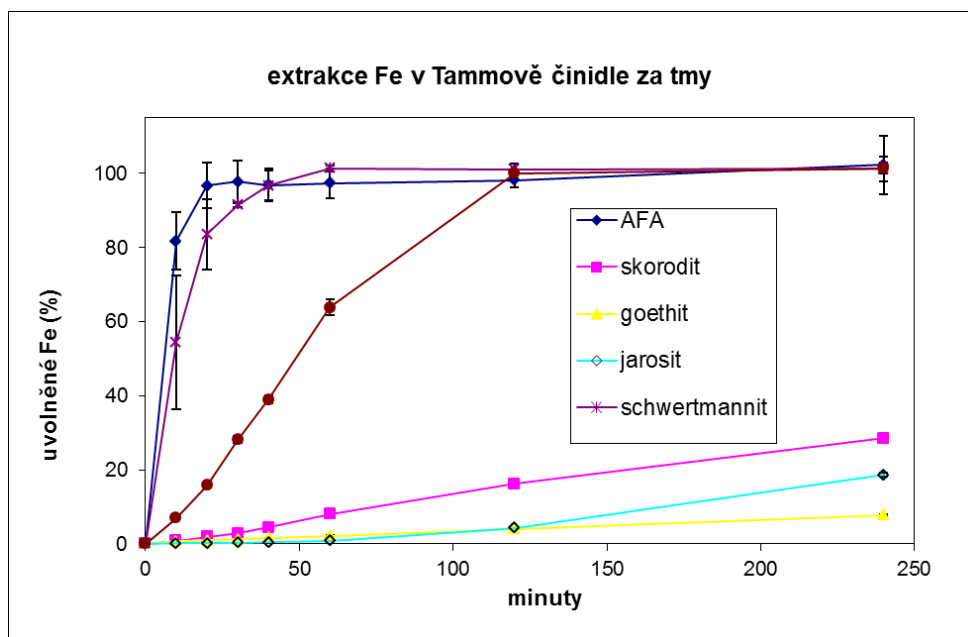


### 5.3.3 Rozpustnost syntetických fází v Tammově činidle

Existuje celá řada prací, které se zabývaly studiem rozpustnosti oxyhydroxidů Fe v oxalátových krocích (např. Schwertman a kol. 1982, Cornell a Schindler 1987, Dold 2003b). Tyto práce prokázaly, že v tzv. Tammově činidle za tmy (0,2M šťavelan amonný okyselený na pH 3 pomocí kyseliny šťavelové) se budou rozpouštět málo krystalické fáze hydroxosíranů a oxyhydroxidů Fe(III) jako je schwertmanit a ferrihydrit, ovšem dosud neexistují data o tom, jak se chovají v tomto roztoku arseničnany Fe(III) jako je skorodit a AFA. Z následujících grafů (Obr. 27 a 28) je zřejmé, že k celkovému rozpuštění AFA dochází zhruba po 20 minutách, skorodit byl rozpuštěn za hodinu a ferrihydrit za 2 hodiny. Pro druhý krok optimalizované sekvenční extrakce jsme na základě těchto výsledků zvolili 2 hodiny loužení. Během 2 hodin se ovšem rozpustilo také přibližně 15% skoroditu, 4% jarositu a 3% goethitu. Rozpouštění bylo ve všech případech kongruentní s ohledem na As a Fe.

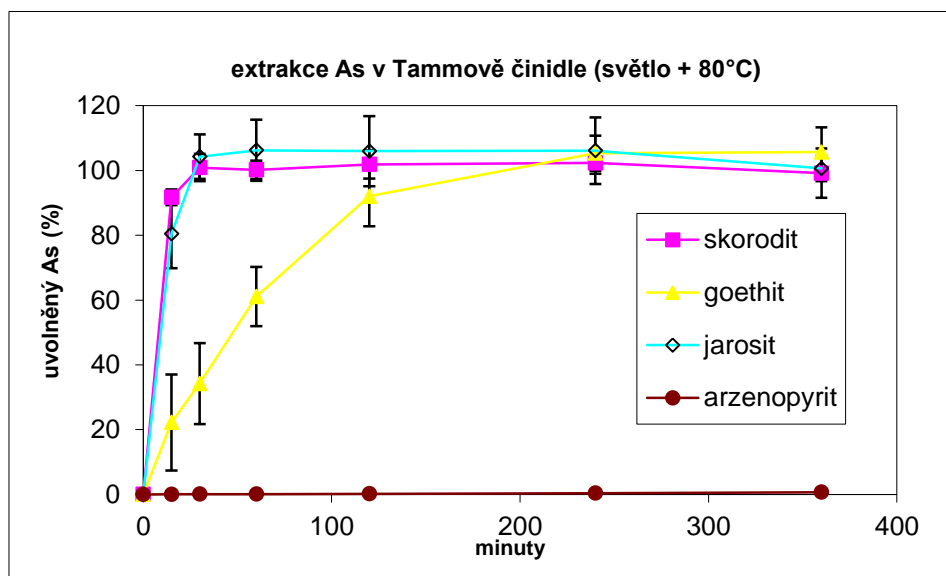


Obr. 27. Extrakce As v Tammově činidle za tmy.

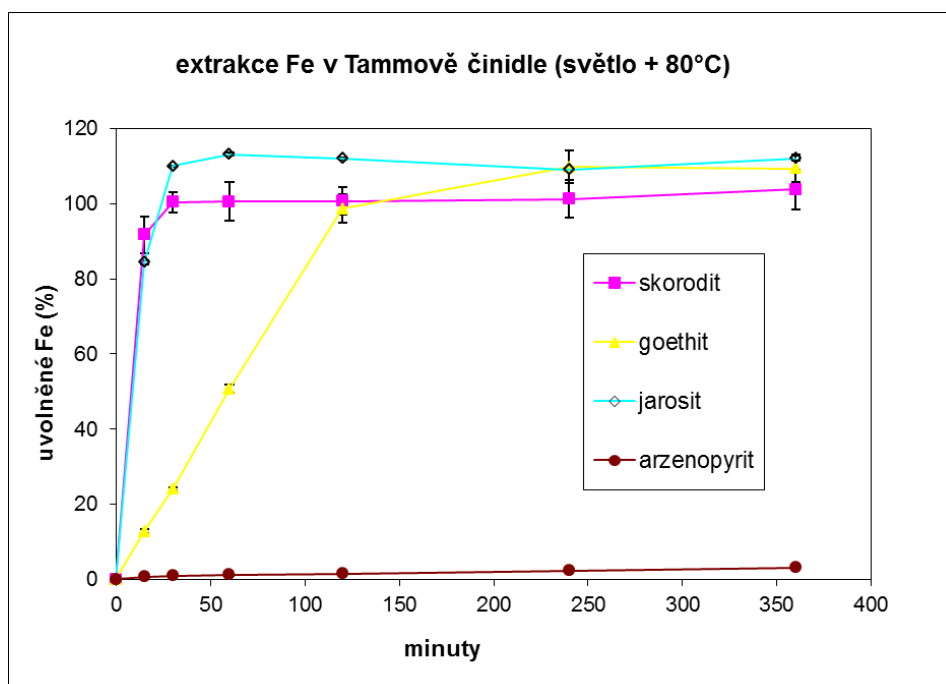


Obr. 28. Extrakce Fe v Tammově činidle za tmy.

Dalším experimentem bylo rozpouštění fází v Tammově činidle za světla a při teplotě 80°C. Pro tento experiment jsme vybrali fáze, které se nerozpustily v oxalátu za tmy (skorodit, goethit, jarosit a arsenopyrit). Výsledky jsou zřejmé z grafů pro As i Fe (Obr. 29 a 30). Nejrychleji se rozpustil skorodit (30 min.) a jarosit (1 hod.). Výrazně pomaleji se rozpouštěl nanokrystalický goethit, který byl zcela rozpuštěn po 4 hodinách. Dle očekávání bylo rozpouštění As z arsenopyritu zanedbatelné. Po 4 hodinách se z arsenopyritu uvolnilo cca 1300 mg/kg As což odpovídá 0,4% z celkového arsenopyritu. Na základě těchto výsledků jsme pro čtvrtý krok optimalizované sekvenční extrakce zvolili 4 hodiny loužení, která zaručuje celkové rozpouštění všech krystalických fází obsahující Fe(III) a As. Rozpouštění As a Fe bylo opět ve všech případech kongruentní.



Obr. 29. Extrakce As v Tammově činidle za světla.



Obr. 30. Extrakce Fe v Tammově činidle za světla.

## 5.4 Testování optimalizované sekvenční extrakce na minerálních směsích a přírodních vzorcích

Na základě výsledků kapitoly 5.3 jsme dospěli k výslednému schématu optimalizované sekvenční extrakce (viz Tab. 9).

Tab. 9. Výsledné schéma optimalizované sekvenční extrakce pro As v důlních odpadech.

Frakce	Činidlo	Extrakční podmínky	Poměr
1	Deionizovaná H <sub>2</sub> O, probubláná dusíkem	10 hod třepání	1:25*
2	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (0,01M)	16 hod třepání	1:100
3	NH <sub>4</sub> -šřavelan (0,2M), pH 3	2 hod třepání ve tmě	1:100
4	NH <sub>4</sub> -šřavelan (0,2M), pH 3	4 hod třepání při 80°C za světla	1:100
5	KClO <sub>3</sub> /HCl/HNO <sub>3</sub>		

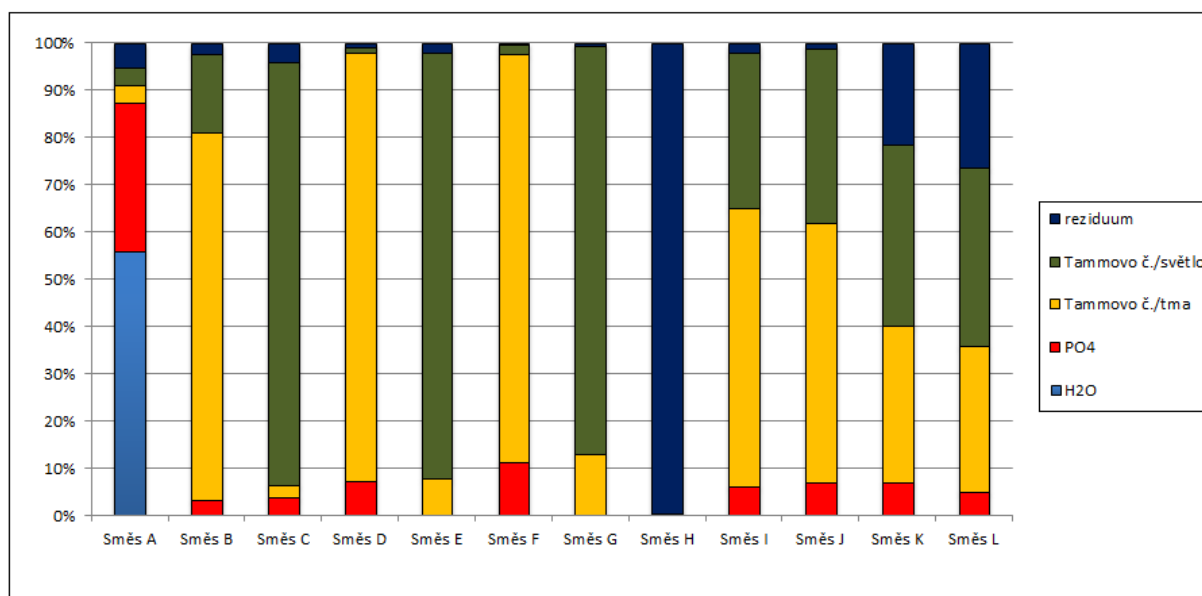
\*závisí na obsahu vodou rozpustných fází

Na testování optimalizované sekvenční extrakce jsme si připravili jednoduché a komplikovanější minerální směsi (Tab. 2). V 8 případech byla přidána pouze jedna fáze s As ke křemenu a živci (A-H), ve 4 případech byly směsi složené obsahující minimálně 3 arsenonosné fáze (I-L).

Na Obr. 31 a v Tab. 10 můžeme vidět, že v první jednoduché směsi (A), která obsahuje jílové minerály s As, se As uvolňuje především ve vodě (56%), dále pak ve fosfátu (40%). V jednoduché směsi s ferrihydritem (B) a schwertmanitem (D) se nejdříve louží malé množství As ve fosfátu (3 a 7%), ale nejvíce As se uvolňuje v Tammově činidle za tmy, a to kolem 90%. Směs C obsahující goethit se louží dle předpokladu nejvíce v Tammově činidle za světla (90%). Směs s AFA (F) se louží již ve fosfátu (11%); většina se však rozpustí až v Tammově činidle za tmy (85%). U směsi se skoroditem (G) se As louží již v Tammově činidle za tmy (14%), zbytek pak v Tammově činidle za světla (85%). Směs H obsahující arsenopyrit se louží převážně v reziduální frakci (99%). Zjistili jsme, že u jednoduchých směsí funguje rozpouštění As zcela dle našich předpokladů (chyba byla okolo 10%).

Složitější směsi obsahovaly vždy As-jíly dále pak dvě a více arsenonosných fází. První složitá směs (I) obsahující As-jíly, ferrihydrit a goethit se loužila až ve fosfátu (6%), více pak v Tammově činidle za tmy (58%); v Tammově činidle za světla se uvolnilo 33% (Obr. 31 a Tab. 10). Směs J obsahující As-jíly, schwertmannit a jarosit se loužila velmi podobně jako směs I; ve fosfátu se uvolnilo 7%, v Tammově činidle za tmy 54%, dále pak v Tammově činidle za světla 37%. Směs K obsahovala k As-jílům ještě AFA, skorodit a arsenopyrit. V této směsi se As uvolňoval již ve fosfátu a to 7%, dále pak v Tammově činidle za tmy (33%), v Tammově činidle za světla se uvolnilo 38% As, zbylých 22% As se uvolnilo v reziduální frakci. Ve všech těchto směsích byla obsažena fáze, která je snadno rozpustná v Tammově činidle za tmy (ferrihydrit ve směsi I, schwertmannit ve směsi J a AFA ve směsi K) a zároveň i fáze, která je rozpustná jen v Tammově činidle za světla (goethit ve směsi I, jarosit ve směsi J a skorodit ve směsi K). Z porovnání výsledků sekvenční extrakce těchto směsí (Tab. 10) a předpokládaných výsledků (Tab. 2) vyplývá, že i u složitějších směsí dochází k uvolnění As často podle našich předpokladů. Chyba je obvykle velmi nízká a koresponduje s výsledky z experimentů vedoucích k optimalizaci sekvenční extrakce (např. rozpouštění AFA ve fosfátu). K výraznější odchylce od předpokládaných výsledků došlo v prvním kroku sekvenční extrakce, ve kterém mělo dojít k uvolnění

cca 50 mg/kg As z jílu. Ve všech směsích byla však tato hodnota více jak o řád nižší. V nejsložitější směsi (směs L), která obsahoval všechny připravené arsenonosné minerály (As-jíly, ferrihydrit, goethit, jarosit, AFA, arsenopyrit, schwertmannit a jarosit), se As uvolnil již ve fosfátu (5%), dále v Tammově činidle za tmy (31%) dalších 37% As se uvolnilo v Tammově činidle za světla a zbylých 27% As se uvolnilo v reziduální frakci.

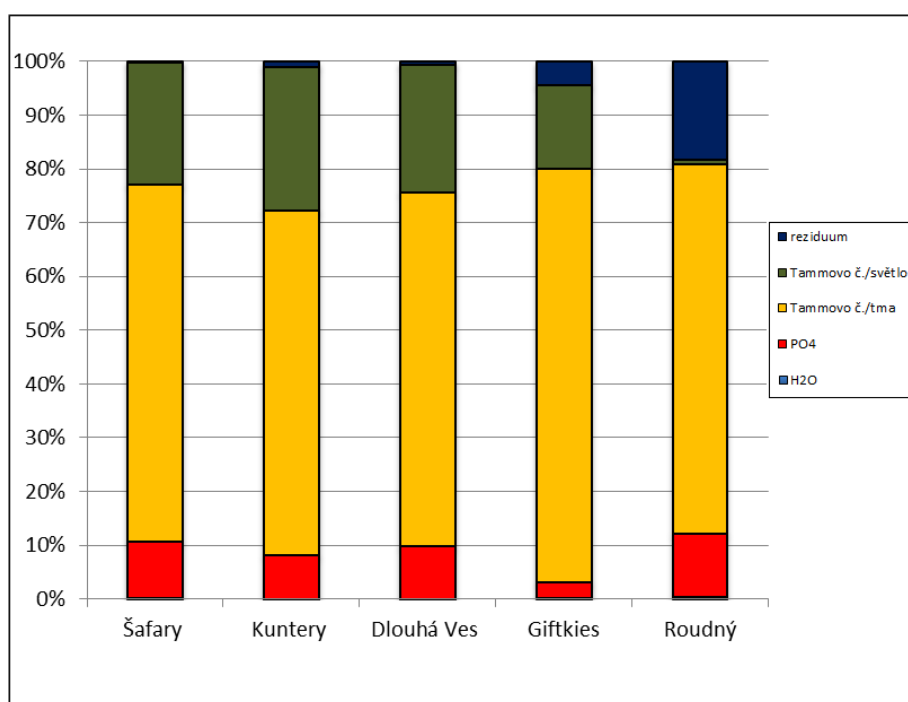


Obr. 31. Distribuce As v připravených směsích pomocí optimalizované sekvenční extrakce.

Tab. 10. Distribuce As v jednotlivých krocích optimalizované sekvenční extrakce v připravených směsích. Hodnoty jsou udávány v mg/kg.

Činidlo	Směs A	Směs B	Směs C	Směs D	Směs E	Směs F	Směs G	Směs H	Směs I	Směs J	Směs K	Směs L
<b>Voda</b>	53±2	0	0	0	0	6,1±0,1	2,9±0,2	3±2	0	0	19,5±0,4	0,3±0,1
<b>Fosfát</b>	30±2	32±4	15,4±0,2	106±3	0	528,1±0,7	9±1	2,6±0,6	58±2	102±3	880±3	434±11
<b>Tammovo činidlo/Tma</b>	3,5±0,4	755±77	11±1	1335±9	53±3	4063±64	726±57	12±3	568±9	787±41	4251±129	2672±58
<b>Tammovo činidlo/80°C</b>	3,5±0,1	161±39	360±6	16±2	600±8	101±9	4902±406	10,5±0	313,90±14,6	530±21	4904±698	3265±93
<b>Reziduum</b>	4,8±0,8	22±1	16±2	11,9±0,1	13,3±0,4	7,2±0,2	32±3	8761±451	19,7±0	16±2	2768±196	2278±196
<b>Σ</b>	94,40	968,7	402,5	1468,9	666,6	4705,3	5672,5	8789,1	959,3	1435,1	12822,7	8648,9
<b>Očekávaná Σ</b>	96	923	444	1535	711	4260	5758	8200	960	1349	13346	8455

Tato optimalizovaná sekvenční extrakce byla použita i na vzorky z námi vybraných lokalit (Obr. 32 a Tab. 11). Ve vzorku z lokality Šafary se As rozpouštěl nejdříve ve fosfátu (11%), nejvíce se uvolnil v Tammově činidle za tmy (66%) a zbytek As se uvolnil v Tammově činidle za světla (22%). Kuntery mají velmi podobný průběh, 8% As se uvolnil ve fosfátu, 64% v Tammově činidle za tmy, 26% v Tammově činidle za světla a zbylá dvě procenta byla vázána v posledním kroku sekvenční extrakce. Dlouhá Ves má skoro stejný průběh jako Šafary a Kuntery. Arsen se ve vzorcích z lokality Giftkies nejvíce uvolnil v Tammově činidle za tmy (78%), dále pak v Tammově činidle za světla (14%) a zbytek byl vázán v poslední frakci sekvenční extrakce. Na Roudném se ve fosfátovém kroku uvolní zhruba 12% As, v Tammově činidle za tmy 69% As, následně 1% v Tammově činidle za světla a zbylých 18% v posledním kroku sekvenční extrakce. Tyto výsledky naznačují, že ve všech vzorcích převažují minerály rozpustné v Tammově činidle za tmy, zatímco množství minerálů rozpustných v Tammově činidle za světla je výrazně méně nebo dokonce i chybí (Roudný). Množství vodou rozpustných minerálů s As je zanedbatelné a stejně tak je i zanedbatelná frakce sulfidů obsahující As s výjimkou lokality Roudný.



Obr. 32. Distribuce As v studovaných vzorcích důlních odpadů pomocí optimalizované sekvenční extrakce.

Tab. 11. Distribuce As v jednotlivých krocích optimalizované sekvenční extrakce v přírodních vzorcích. Hodnoty jsou udávány v mg/kg.

Činidlo	Šafary	Kuntery	Dlouhá Ves	Giftkies	Roudný
<b>Voda</b>	5,6 ± 0,3	2,2 ± 0,3	0,6 ± 0,1	75,4 ± 3,3	2,8 ± 0,1
<b>Fosfát</b>	787,4 ± 16,2	924,5 ± 95	359,7 ± 38,3	1908,6 ± 66,5	106,6 ± 2,8
<b>Tammovo činidlo/Tma</b>	4918,5 ± 36,1	7362 ± 11,3	2390,5 ± 186	50360 ± 650,5	625,4 ± 18,3
<b>Tammovo činidlo/80°C</b>	1689 ± 17	3061,5 ± 30,4	865,4 ± 196	10265 ± 544,5	6 ± 2,5
<b>Reziduum</b>	10,8 ± 3,3	125,9 ± 8,1	24,4 ± 13,1	2877,6 ± 410,7	167 ± 20,7
<b>Σ</b>	17411,3	11476,1	3640,6	65486,5	907,8
<b>Očekávaná Σ</b>	7830 ± 2	10700 ± 0,1	3730 ± 0,3	70300 ± 2	925

## 6. DISKUSE

### 6.1 Vazba As ve studovaných vzorcích.

Vzorky jsou charakterizované různým obsahem celkového As a také různou minerální asociací, které jsou výsledkem různé proporce primárních minerálů As, dalších sulfidů a ostatních reaktivních minerálů (např. karbonáty) v haldě a také na základě stáří hlady. Navzdory různým minerálním asociacím se zdá, že hlavní As minerály, které byly identifikované v našich vzorcích, jsou stále tytéž. Arsen je vázaný především do arseničnanů železa (AFA a skorodit), dále do hydroxosíranů, kterými jsou schwertmanit (6,3 – 24,3 hm %  $As_2O_5$ ), jarosit (0,3 – 3,3 hm %  $As_2O_5$ ) a do oxyhydroxidů železa (HFO) (0,2 – 24,2 hm %  $As_2O_5$ ).

Studium mineralogie na haldě Šafary ukázalo přítomnost oxyhydroxidů železa, schwertmanitu a jarositu jako hlavních arsenonosných fází. Pauliš (1998) popisuje na této haldě navíc ještě arsenopyrit, skorodit, AFA, kaňkit a bukovskýit. Kuntery mají velice podobné mineralogické složení jako lokalita Šafary, jen byl mezi hlavními arsenonosnými fázemi navíc identifikován AFA, Pauliš (1998) popisuje navíc ještě zýkait (viz Tab. 12). Ve vzorcích z lokality Giftkies je zcela nejvýznamnější arsenonosnou fází AFA a skorodit. Méně významnými fázemi obsahující As je goethit, kaňkit, jarosit a arsenopyrit. Filippi a kol. (2009) uvádí na této lokalitě navíc beudantit. Dlouhá Ves obsahuje velké množství jarositu, méně pak schwertmannit, goethit a v ještě menší míře i AFA. Kocourková a kol. (2011) uvádí na této lokalitě kromě arsenopyritu, skoroditu a kaňkitu také beudantit. Na lokalitě Roudný jsou arsenonosné fáze zastoupeny především oxyhydroxidy železa, pyritem a arsenopyritem.

Tab. 12 Arsenonosné fáze v přírodních vzorcích.

	As-fáze (XRD, SEM/WDS)	As fáze v literatuře	Reference
<b>Kaňk-Šafary</b>	HFO (Gt, Hem, Lpc), Sw, Jrs	Apy, Sc, AFA, Kan, Buk	Pauliš (1998)
<b>Kaňk-Kuntery</b>	HFO (Gt, Hem, Lpc), Sw, Jrs, AFA <sup>a</sup>	Apy, Sc, AFA, Kan, Buk, Zyk	Pauliš (1998)
<b>Dlouhá Ves</b>	Jrs, Sw, HFO (Gt), AFA <sup>a</sup>	Apy, Sc, Kan, Bdt	Kocourková et al. (2011)
<b>Giftkies</b>	AFA, Sc, HFO (Gt), Jrs, Kan, Apy	Bdt	Filippi et al. (2009)
<b>Roudný</b>	HFO, Py, Apy		

Zkratky minerálů: AFA (amorfní Fe arseničnan), Apy (arsenopyrit), Bdt (beudantit), Buk (bukovskýit), Gt (goethit), Hem (hematit), HFO (Fe oxyhydroxidy), Jrs (jarosit), Kan (kaňkit), Lpc (lepidokrokit), Py (pyrit), Sc (skorodit), Sw (schwertmannit), Zyk (zýkait)

Koncentrace 3 mg/L As v pórové vodě na lokalitě Giftkies při pH 3,8 je přibližně o jeden řád vyšší než je rozpustnost skoroditu a blíží se rozpustnosti amorfního arseničnanu. To znamená, že pH i mobilita As na této lokalitě je zřejmě nejvíce ovlivňována rozpustností AFA. Toto zjištění odpovídá našemu výsledku ohledně výskytu AFA na této lokalitě jako dominantního arsenonosného minerálu. Mobilita arsenu na této lokalitě bude tedy zřejmě záviset na hydrologických podmínkách (při zvýšeném průsaku haldou během srážek bude docházet k masivnímu rozpouštění AFA) a teoreticky i na kolísání pH (při sníženém či zvýšeném pH oproti stávající hodnotě bude docházet k výraznějšímu rozpouštění AFA).

Na lokalitě Roudný je pH velmi vysoké (~8) a obsah arsenu v pórové vodě je přibližně 80  $\mu\text{g/L}$ . Mobilita As na lokalitě Roudný je pravděpodobně ovlivněna sorpcí na oxyhydroxidy železa, které jsou pravděpodobně amorfní. Adsorpce a desorpce As na tyto fáze závisí na pH; díky vysokému pH je mobilita As v odkališti relativně vysoká (Stollenwerk 2003). Mobilita As na lokalitě Dlouhá Ves je také nejvíce ovlivněna sorpcí na oxyhydroxidy a zde navíc i hydroxosírany Fe, ovšem pH je zde velmi nízké. To má za následek vyšší sorpční afinitu As než na lokalitě Roudný. Mobilita As v haldě na Dlouhé Vsi je tedy výrazně nižší (~15  $\mu\text{g/L}$ ) než v odkališti na Roudném (~80  $\mu\text{g/L}$ ), ačkoliv je celková koncentrace As na Dlouhé Vsi 5× vyšší než obsah arsenu na Roudném (viz Tab. 3).

Na Kaňku (Šafary a Kuntery) je chemismus pórových vod zejména ovlivněn rozpustností sádrovce, který je v haldách všude přítomný. Dobešová (2002) na základě geochemického modelování

předpokládá, že obsah As v pórových vodách na haldách bude především ovlivňovat rozpustnost AFA a oxyhydroxidů Fe s nízkou krystalinitou.

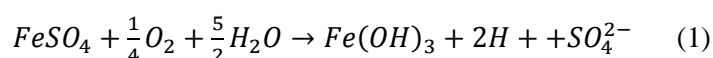
## 6.2 Chování As v optimalizované sekvenční extrakci

Účelem prvního kroku sekvenční extrakce bylo rozpustit vodou rozpustné fáze a přiblížit se koncentracím As v pórové vodě. Jedinou vodou rozpustnou fází, kterou jsme našli ve vzorcích byl sádrovec. Ten se vyskytoval pouze ve vzorcích lokality Kaňk. V ostatních vzorcích jsme sádrovec nenalezli, nicméně v literatuře jsou popisované různé vodou rozpustné fáze na námi studovaných lokalitách. Pauliš (1998) uvádí výskyt melanteritu, rozenitu a copiapitu na Kaňku. Houzar a kol. (2011) popsal na haldách ložiska Dlouhá Ves melanterit, jehož rekrystalizací vzniká romboklas; častý je zde i rozenit, epsomit a sádrovec. Tyto snadno rozpustné fáze mohou v některých důlních odpadech obsahovat relativně vysoké koncentrace As. Gieré a kol. (2003) popsali copiapit a romboklas na odkališti ložiska zlata Berikul, které obsahovaly v průměru 0,27 a 0,84 hm. % As. Lottermoser (2005) našel ve struskových haldách Rio Tinta hydratované sírany Ca-Mg (sádrovec, epsomit), dále pak hydratované sírany Fe(II) a Fe(III) (copiapit, römerit), které obsahovaly zvýšené obsahy As (až 1000 ppm). Další rozpustnou fází ve vodě může být kaatialait a arsenolit popsané např. Filippim (2004) v koncentrátu Sn rudy na lokalitě Přebuz.

Významným faktorem navrženého prvního kroku sekvenční extrakce je celkové rozpuštění všech fází rozpustných ve vodě. Pokud by se tyto fáze významně rozpouštěly až v dalších sekvenčních krocích, mohlo by potenciálně docházet k nasycení roztoku (v našem případě fosfátu a šřavelanu) vůči některým fázím a následně docházet k jejich srážení nebo by mohlo docházet ke vzniku rozpuštěných komplexů. Ve všech těchto případech by byla snížena selektivita činidel a výsledky sekvenční extrakce by byly chybné.

Mnoho autorů používá jako první krok sekvenční extrakce právě loužení vodou rozpustných fází, ovšem každý používá jinou dobu loužení a jiný poměr pevná fáze:voda. My jsme na základě výsledků našich experimentů pro první krok sekvenční extrakce použili poměr pevná fáze:roztok 1:25 po dobu 10 hod na vzorky s absencí fází rozpustných ve vodě a poměr 1:100 na vzorky s přítomností sádrovece. Carraballo a kol. (2009) třepali vzorek ve vodě po dobu 12 hodin při poměru 1:10 a předpokládali, že rozpustili vodou rozpustné minerály, které reprezentoval především sádrovec. Dold a kol. (2003a) použili extrakci ve vodě (poměr 1:50 po dobu 1 hodiny) na rozpuštění sádrovece a dalších sekundárních síranů. Li a kol. (2007) použili tento krok za účelem rozpuštění melanteritu, epsomitu a sádrovece ve svých vzorcích. Tato extrakce proběhla v mixérovém inkubátoru během 3 minut v poměru 1:40. Kromě Dolda a kol. (2003a) však nikdo nezjišťoval, zda byly tyto sírany v prvním kroku opravdu zcela rozpuštěny. Naše výsledky ukázaly, že k celkovému rozpuštění nemusí dojít ani při poměru 1:50.

Dalším významným faktorem je zachování anoxických podmínek během extrakce při přítomnosti rozpustných síranů Fe(II) a Fe(III) (např. melanterit). V případě dostatečného množství rozpuštěného O<sub>2</sub> se uvolněný Fe(II) z melanteritu začne oxidovat na Fe(III) a hydrolyzou začne vznikat oxyhydroxid trojmocného železa (rovnice 1) (Li a kol. 2007). Rozpuštěné Fe(III) také velmi účinně pomáhá oxidovat sulfidy (např. pyrit) a jeho přítomnost ve vodě může vést k rozpouštění sulfidů ve vzorku (Li a kol. 2007).



Před aplikací prvního kroku navržené sekvenční extrakce doporučuji tedy provést alespoň základní mineralogickou analýzu (např. pomocí rentgenové difrakce), abychom zjistili přibližně kolik vodou rozpustných fází studovaný vzorek obsahuje. Pokud jich obsahuje velké množství je potřeba zvýšit



poměr pevná fáze:roztok, aby došlo k rozpuštění všech vodou rozpustných fází. Po prvním kroku je dobré zkontrolovat vzorek opět pomocí rentgenové difrakce k potvrzení úspěšného odstranění všech vodou rozpustných fází. Dále je vhodné provést tuto extrakci v anoxických podmínkách a to je zejména nutné v případě výskytu rozpustných síranů Fe(II) a Fe(III).

Naším cílem ve druhém kroku optimalizované sekvenční extrakce bylo uvolnit všechen sorbovaný arsen. Pro tento účel jsme zvolili fosfátový roztok, který v minulosti úspěšně použila i testovala celá řada autorů (např. Keon a kol. 2001, Wenzel a kol. 2001, Hudson-Edwards a kol. 2004). V této extrakci bývá používán fosfát obsahující kationty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  nebo  $\text{NH}_4^+$  (Hudson-Edwards a kol. 2004); my jsme podobně jako Wenzel a kol. (2001) zvolili  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , aby se amonný kationt konzistentně udržoval v následujících krocích sekvenční extrakce (viz. následující kroky s  $\text{NH}_4$ -šřavelany v Tammově činidle) a do systému nevstupoval jiný prvek. Základem této extrakce je konkurenční výměna mezi fosfátem ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a arseničnanem ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Vzhledem k menším rozměrům a vyšší hustotě náboje fosfátu se fosfát sorbuje na místo arseničnanu, který se díky tomu uvolňuje do roztoku (Hudson-Edwards a kol. 2004). Arsen vázaný sorpcí na ferrihydrit a goethit vytváří tři různé sorpční komplexy (monodentátní, bidentátní-binukleární a bidentátní-mononukleární), které se liší různou stabilitou a kinetikou vzniku (Wenzel a kol. 2001). Tyto skutečnosti naznačují, že extrakce pomocí fosfátu extrahuje různé množství těchto povrchových komplexů arsenu v závislosti na iontové síle roztoku (Wenzel a kol. 2001).

Z našich výsledků vyplývá, že množství extrahovaného As stoupá s iontovou silou fosfátu (výjimkou je nejsilnější, 2M fosfát). To souhlasí s výsledky Wenzela a kol. (2001), kteří zjistili, že se stoupající silou fosfátu docházelo k většímu uvolnění As ve třech studovaných vzorcích kontaminovaných půd. Při zvyšující se iontové síle fosfátu ovšem také v našich vzorcích dochází k výrazně vyššímu uvolňování Fe (Obr. 23 a 25). To platí nejen pro vzorky důlních odpadů, ale i pro čisté fáze (ferrihydrit, jarosit, schwertmannit, AFA). Z výsledků je evidentní, že čím vyšší je iontová síla fosfátového roztoku, tím je vyšší poměr uvolněného Fe vůči As. Je tedy více než pravděpodobné, že množství fosfátu hraje i roli v rozpouštění fází obsahující Fe i As. Z tohoto důvodu jsme se proto rozhodli v optimalizované sekvenční extrakci použít testovaný fosfátový roztok s nejslabší iontovou silou (0,01 M), u kterého docházelo k relativně vysoké extrakci As, avšak téměř nulové extrakci Fe.

Také se ukázalo, že v případě některých syntetických fází (zejména AFA a pravděpodobně i jarosit) není hlavním mechanismem uvolnění As do roztoku desorpce, ale mechanismus jiný. Na rozdíl od ferrihydritu a schwertmannitu není arsen v AFA ani jarositu vázán sorpcí na vnitřní sféry, ale je vázán do krystalové mřížky těchto fází (Savage a kol. 2005, Mikutta a kol. 2013). Velké množství uvolněného As z AFA a částečně též z jarositu (Obr. 24) tedy nemůže být způsobeno desorpací, ale mechanismem jiným, pravděpodobně iontovou výměnou. Tento mechanismus nám z literatury není pro obě fáze znám a otvírá další pole vědecké působnosti. Bylo by velmi zajímavé zjistit, o jaký konkrétní mechanismus uvolňování As se zde jedná a zda bude docházet ke vzniku nových fází (např. leukofosfitu).

Frau a kol. (2008) prováděli desorpční experiment se syntetickým ferrihydritem obsahující arsen, který byl vsazen do různých roztoků včetně fosfátu. Během těchto experimentů se desorpce ve fosfátovém roztoku ustálila po 8 hodinách. V jiné práci Wenzel a kol. (2001) testovali rychlost desorpce As z pěti kontaminovaných půd v 0,05M fosfátu. Desorpce se v těchto experimentech ustálila až po 16 hodinách. V našich vzorcích se plató začalo objevovat také po 16 hodinách, výjimku představoval jen vzorek z lokality Giftkies. To však lze vysvětlit vysokým obsahem AFA, který uvolňuje As ve fosfátovém roztoku velmi snadno.

Třetím a čtvrtým krokem námi optimalizované sekvenční extrakce je loužení As v Tammově činidle za tmy při pokojové teplotě a za světla při 80°C. Mnoho autorů se zabývalo studiem rozpustnosti oxyhydroxidů Fe v oxalátových krocích (Schwertman a kol. 1982, Cornell a Schindler 1987, Dold 2003b). Tyto práce prokázaly, že v Tammově činidle za tmy se budou rozpouštět málo krystalické fáze hydroxosíranů a oxyhydroxidů Fe(III) jako je schwertmanit a ferrihydrit, ovšem dosud neexistují data o tom, jak se chovají arseničnany Fe(III) jako je skorodit a AFA.

V našich syntetických vzorcích byl v Tammově činidle za tmy schwertmannit rozpuštěn za 1 hodinu a dvouliniový ferrihydrit za 2 hodiny, což odpovídá výsledkům Dolda (2003b). Goethit, jarosit, skorodit se v tomto kroku rozpustili jen částečně, a proto jsme jejich rozpustnost dále testovali v Tammově činidle za světla při 80°C. V tomto kroku se nám jarosit rozpustil během 1 hodiny, zatímco Dold (2003a) kompletně rozpustil přírodní jarosit během půl hodiny. Výrazně pomaleji se rozpouštěl nanokrystalický goethit, který se nám zcela rozpustil až po 4 hodinách. V porovnání s tím Caraballo a kol. (2009) rozpustil přírodní goethit již po půl hodině. Tyto rozdíly mohou být způsobeny několika faktory. Jedním z nich může být odlišná morfologie syntetických a přírodních vzorků. U přírodních vzorků je morfologie těchto fází obvykle ovlivněna mikrobiální činností, a proto při srovnání kinetiky jejich rozpouštění v Tammově činidle se přírodní vzorky ferrihydritu rozpouští rychleji (Dold 2003a, 2003b). Druhým možným vysvětlením je přítomnost arseničnanu vázaného na povrch, který zpomaluje rychlost rozpouštění těchto fází v kyselém prostředí šťavelanu oproti fázím čistým (Eick a kol. 1999). To je způsobeno sníženou adsorpcí šťavelanu v přítomnosti arseničnanu, který je úspěšnější při obsazování adsorpčních míst na povrchu těchto ferrihydritu, goethitu a pravděpodobně i schwertmannitu.

Rozpustnost skoroditu a AFA v šťavelanu nebyla dosud publikována v souvislosti s touto problematikou. Výsledky v této práci týkající se AFA a skoroditu jsou proto v současné době jediné. Rozpouštění u těchto dvou minerálů probíhá mnohem rychleji než u oxyhydroxidů železa. Z našich výsledků vyplývá, že AFA se v Tammově činidle za tmy rozpustí již po 20 minutách. Skorodit se v Tammově činidle za světla rozpustí po 30 minutách. V jediné práci, která se touto problematikou okrajově zabývala, Filippi a kol. (2010) Tammovým činidlem za tmy rozpouštěli přírodní skorodit. Zjistili, že během dvou hodin se ho rozpustilo pouhých 6,5 hm. % zatímco v našem experimentu se za stejnou dobu rozpustilo přibližně 15 hm. % skoroditu. Z těchto odlišných výsledků lze opět soudit na rozdíl mezi syntetickými a přírodními vzorky. Je pravděpodobné, že náš syntetický vzorek skoroditu byl méně krystalický a tudíž i více reaktivní než přírodní skorodit použitý v experimentu Filippiho a kol. (2010).

Z výše diskutovaných výsledků vyplývá, že Tammovo činidlo může být velmi dobře použito na rozlišení amorfních a špatně strukturně uspořádaných fází (AFA, ferrihydrit a schwertmannit) od dobře krystalických fází jako goethitu a skoroditu.

Testování optimalizované sekvenční extrakce proběhlo na syntetických minerálních směsích a přírodních vzorcích. Výsledky sekvenčních extrakcí na obou typech vzorků vyšly převážně dle očekávání z předchozího studia vzorků a výsledků předběžných experimentů. Celkové množství arsenu, které jsme v extrakci vyloužili velmi dobře odpovídalo hodnotě celkového rozkladu s chybou do 10 % (průměrná chyba 4,8 %). K nejvýraznější odchylce od předpokládaných výsledků došlo ve vzorcích obsahující složité směsi spolu s jílovými minerály (směsi I, J, K, L). Na základě výsledku sekvenční extrakce jednoduché směsi pouze s jílovými minerály (směs A), ve kterém došlo k uvolnění většiny As již v prvním kroku, jsme očekávali u směsí složitých také uvolnění určitého množství As v tomto prvním kroku. Arsen se však neuvolňoval (viz Tab. 10). Nejvhodnějším vysvětlením je readsorpce As na oxyhydroxidy a hydroxosírany ve směsi, čemuž nasvědčuje nízké pH těchto systémů, které je vhodné pro adsorpci As (pH 3,5 – 6,4). Druhou odchylkou oproti očekávaným

výsledkům bylo zvýšené množství As ve frakci Tammova činidla při 80°C za světla případně posledním kroku extrakce (Obr. 31) v jednoduchých směsích s ferrihydritem (směs B), schwertmannitem (směs D) a AFA (směs F). To je s největší pravděpodobností způsobeno vynecháním mycího kroku mezi jednotlivými kroky v sekvenční extrakci. Po centrifugaci nedošlo k celkovému odstranění činidla, které pak kontaminovalo následující extrakční kroky. Pravděpodobně by v tomto případě bylo možné vylepšit přesnost extrakce přidáním mycího kroku, např. analogicky se schématem sekvenční extrakce podle Wenzela a kol. (2001).

Finální podmínky optimalizované sekvenční extrakce (Tab. 9) jsou výsledkem kompromisů pro odlišné chování fází v sekvenční extrakci. Nicméně některé dílčí výsledky této práce naznačují i další možné úpravy podmínek sekvenční extrakce či i jiné využití. Kvantitativní odlišení AFA od skoroditu, je vzhledem k chemické podobnosti obou fází a nízké krystalinity AFA velmi komplikované (Filippi a kol. 2009). Naše výsledky však ukazují, že k takové odlišení by bylo možné pomocí upravených podmínek optimalizované sekvenční extrakce (zkrácení času extrakce ve 3. kroku) nebo přímo selektivního rozpouštění v Tammově činidle za tmy.

## 7. ZÁVĚR

Cílem práce bylo optimalizovat sekvenční extrakci pro arsenem bohaté důlní odpady. Experimenty byly prováděny na syntetických i přírodních vzorcích.

Schéma námi optimalizované sekvenční extrakce je rozděleno do 5 kroků. Prvním je extrakce v deionizované vodě probubláné dusíkem v poměru 1:25, probíhající po dobu 10 hodin, kde se rozpouští vodou rozpustné sírany a některé vodou rozpustné fáze arsenu (např. oxidy As(III)). Dalším krokem je extrakce pomocí 0,01M fosfátového činidla v poměru 1:100, probíhající po dobu 16 hodin, ve kterém se uvolňuje adsorbovaný arsen. Třetím krokem je loužení v 0,2M Tammově činidle za tmy, v poměru 1:100 po dobu 2 hodiny, kdy se arsen uvolňuje z amorfních a špatně krystalických Fe(III) oxyhydroxidů a arseničnanů. Ve čtvrtém kroku je použito 0,2M Tammovo činidlo při 80°C v poměru pevná fáze:roztok 1:100 po dobu 4 hodin. Během tohoto kroku se uvolňuje arsen z dobře krystalických oxyhydroxidů a arseničnanů. Posledním krokem je rozpouštění v HCl/KClO<sub>3</sub> a následně v 4M HNO<sub>3</sub> při varu, kdy se As louží ze sulfidů a organických látek.

Hlavním přínosem práce je zejména nová informace o chování běžných fází obsahujících arsen (AFA, skorodit, ferrihydrit, goethit, jarosit, schwertmannit) v různých extrakčních činidlech, která jsou často používána v sekvenčních extrakcích. Z nejvýznamnějších výsledků vyplývá, že amorfní arseničnany (AFA) mohou být velmi reaktivní ve fosfátovém činidle. Aplikace fosfátového činidla na vzorky obsahující velké množství AFA může být proto zavádějící. Domníváme se, že při reakci dochází k procesu iontové výměny; pro potvrzení hypotézy by však bylo vhodné provést samostatné experimenty. Pomocí Tammova činidla lze celkem úspěšně rozlišit krystalické fáze oxyhydroxidů a arseničnanů železa od amorfních fází. Během čtvrt hodiny se na rozdíl od skoroditu velmi dobře rozpouští AFA; toto lze aplikovat na přírodní vzorky, kde je rozlišení krystalických od amorfních arseničnanů komplikované.

Výsledky sekvenční extrakce, kterou jsme vyvinuli a testovali, velmi dobře korespondovaly s očekávanými hodnotami u různých typů minerálních směsí, které představovali různé typy důlních odpadů. Může být proto aplikovatelná na jakékoliv důlní odpady obsahující arsen. Tato sekvenční extrakce nám dává představu o tom, jak silně je arsen vázán a jak je mobilní. Pokud je sekvenční extrakce zároveň spojena s mineralogickou analýzou, můžeme takto získat odhad o množství As vázaného do jednotlivých typů minerálů: amorfní a málo krystalické oxyhydroxidy a arseničnany vs. krystalické oxyhydroxidy a arseničnany vs. sulfidy. Přesto je zapotřebí interpretovat výsledky sekvenční extrakce s rozumem, je potřeba znát velmi dobře mineralogické a geochemické podmínky ve studovaných vzorcích.

## 8. LITERATURA

- Bacon J.R., Davidson C.M., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 113(1): 25-46.
- Baron D., Palmer C.D., 1996. Solubility of jarosite at 4 – 35°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60(2): 185-196.
- Bluteau M.C., 2005, *The incongruent dissolution of scorodite — Solubilities, kinetics and mechanisms*. MSc. Thesis, Department of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Canada.
- Bufka A., Velebil D., 2005. Historický stříbrorudný revír Boží Dar u Jáchymova v Krušných horách. *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. Muz.*, Praha 13, 46-61.
- Cai Y., Cabrera J.C., Georgiadis M., Jayachandran K., 2002. Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in South Florida. *Sci. Total Environ.*, 291: 123-134.
- Cappuyns V., Van Herreweghe S., Swennen R., Ottenburgs R., Deckers J., 2002. Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium). *Sci. Total Environ.*, 295: 217-240.
- Caraballo M.A., Rötting T.S., Nieto J.M., Ayora C., 2009. Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- And Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation systém. *Am. Miner.*, 94(7): 1029-1038.
- Cornell RM, Schindler P.W., 1987. Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. *Clays Clay Miner.*, 35(3): 347-352.
- Čech F., Jansa J., Novák F., 1978. Zýkaite,  $\text{Fe}_4^{3+}(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral. *N. Jb. Miner. Mh.* 3:134-144.
- Dobešová B., 2002. *Halda Kaňk: hydrogeochemie pórových vod*. Diplomová práce, ústav geologických věd PřF MU, Brno, 48 str., 5 příl.
- Dold B., 2003a. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *J. Geochem. Explor.*, 80(1): 55-68.
- Dold B., 2003b. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Appl. Geochem.*, 18(10): 1531-1540.
- Drahota P., Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ. Int.*, 35(8): 1243-1255.
- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L., 1988. The synthesis of Crystalline Scorodite,  $\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Hydrometallurgy*, 19(3): 377-384.
- Eick M.J., Peak J.D., Brady W.D., 1999. The Effect of Oxyanions on the Oxalate-Promoted Dissolution of Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63(5): 1133-1141.
- Ettler V., Sejkora J., Drahota P., Litochleb J., Pauliš P., Zeman J., Novák M., Pašava J., 2010. Příbram and Kutná Hora mining districts – from historical mining to recent environmental impact. *Acta Miner. Petrograph.*, 7: 1-22.
- Filippi M., 2004. Oxidation of the arsenic-rich concentrate at he Přebuz abandoned mine (Erzgebirge Mts. CZ): mineralogical evolution. *Sci. Total Environ.*, 322(1-3): 271-282.
- 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. *Environ. Geol.*, 45(5): 716-730.

- Filippi M., Machovič V., Drahota P., Böhmová V., 2009. Raman Microspectroscopy as a Valuable Additional Method to X-ray Diffraction and Electron Microscope/Microprobe Analysis in the Study of Iron Arsenates in Environmental Samples. *Appl. Spectrosc.*, 63(6): 621-626.
- Filippi M., Drahota P., Machovič V., Böhmová V., 2010. Arsenic mineralogy and mobility in a medieval mine dump. *Acta Mineral. Petrogr. Abstr.* P 344.
- Frau F., Biddau R., Fanfani L., 2008. Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples. *Appl. Geochem.*, 23(6):1451-1466.
- Gieré R., Sidenko N.V., Lazareva E.V., 2003. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Appl. Geochem.*, 18(9): 1347-1359.
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.*, 21(6-7): 456-467.
- Hall G.E.M., Vaive J.E., Beer R., Hoashi M., 1995. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.*, 56(1): 59-78.
- Heikkinen M.P., Räisänen L.M., 2009. Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings – Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments. *Appl. Geochem.*, 24: 1224-1237.
- Houzar S., Kocourková E., Sejkora J., Hrazdil V., 2011. Recentní výkvěty Fe sulfátů na odvalech po těžbě polymetalických rud v Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Acta Mus. Moraviae. Sci. Geol.*, XCVI: 2, 53-67.
- Horák V., 2000. Sběratelství a sběratelé nerostů na ložisku Jáchymov. *Minerál* 8(3): 236-254.
- Hudson-Edwards K.A., Houghton S.L., Osborn A., 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends Anal. Chem.*, 23: 10-11.
- Jia Y., Xu L., Fang Z., Demopoulos G.P., 2006. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.*, 40(10): 3248-3253.
- Keon N.E., Swartz C.H., Brabander D.J., Harvey C. Hemond H.F., 2001. Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environ. Sci Technol.*, 35(13): 2778-2784.
- Kocourková E., Cempírek J., Losos Z., 2008. Kaňkit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Acta rerum naturalium*, 4: 7-12.
- Kocourková E., Sracek O., Houzar S., Cempírek J., Losos Z., Filip J., Hršelová P., 2011. Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. *J. Geochem. Explor.*, 110(2): 61-73.
- Kreidie N., Armiento G., Cibir G., Cinque G., Crovato C., Nardi E., Pacifico R., Cremisini C., Mottana A., 2011. An integrated geochemical and mineralogical approach for the evaluation of arsenic mobility in mining soils. *J. Soils Sed.*, 11: 37-52.
- Li J., Smart R.St.C., Schumann R.C., Gerson A.R., Levay G., 2007. A simplified method for estimation of jarosite and acid-forming sulfates in acid mine wastes. *Sci. Total Environ.*, 373(1): 391-403.
- Litochleb J., Veselý J., 1992. Roudný deposit. In: Morávek P (ed) Gold in the Bohemian Massif. Nakl. Čes. Geol. ústavu Praha, 112-115 str.
- Lottermoser B.G., 2005. Evaporative ineral precipitates from a historical smelting slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jb. Miner. Abh.*, 181(2): 183-190.

- Majzlan J., Drahota P., Filippi M., Parageneses and Crystal Chemistry of Arsenic Minerals. In: Bowell R (ed) *Environmental Mineralogy and Bio-Geochemistry of Arsenic. Rev. Mineral. Geochem.* v tisku
- Matschullat J., 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *Sci. Total. Environ.*, 249: 297-312.
- McKibben M.A., Tallant B.A., del Angel J.K., 2008. Kinetics of inorganic arsenopyrite oxidation in acidic aqueous solutions. *Appl. Geochem.*, 23(2): 121-135.
- Mikutta C., Mandaliev P.N., Kretschmar R., 2013. New Clues to the Local Atomic Structure of Short-Range Ordered Ferric Arsenate from Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 47(7): 3122-3131.
- Montperrus M., Bohatari Y., Bueno M., Astruc A., Astruc M., 2002. Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography–hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy. *Appl. Organometall. Chem.*, 16(7): 347-354.
- Moore D.M., Reynolds R.C., 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York. 373 str.
- O'Day P.A., 2006. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2(5): 77-83
- Oraský F., Bětík J., Hásková J., Jeřábek J., Kubát M., Řezáč V., Záklasník L., Zýka V. 1985. Tisíc let kutnohorského dolování. Rudné doly, Kutná Hora, 89 str.
- Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006. Handbook of soil analysis – mineralogical, organic and inorganic methods. Springer. 993 str.
- Parviainen, A., 2009. Tailings Mineralogy and Geochemistry at the Abandoned Haveri Au-Cu Mine, SW Finland. *Mine Water Environ.*, 28(4): 291-304.
- Pauliš P., 1998. *Minerály kutnohorského rudního revíru*. Kuttna, Kutná Hora, 60 str.
- Pauliš P., 2000. *Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech*. Kuttna, Kutná Hora, 76 str.
- Poňavič M., 2000. Metody sekvenční extrakce při studiu forem arsenu v půdě. Diplomová práce, Ústav geochemie mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 66 str.
- Regenspurg, S., Brand, A., Peiffer, S., 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 68(6): 1185-1197.
- Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencer P., 2001. Arsenic disposals practices in the metallurgical industry. *Can. Metall. Quart.*, 40:395-420.
- Salzsauler K.A., Sidenko N.V., Sherriff B.L., 2005. Arsenic mobility in alteration products of sulfide-rich, arsenopyrite-bearing mine wastes, Snow Lake, Manitoba, Canada. *Appl. Geochem.*, 20(12): 2303-2314.
- Savage K.S., Bird D.K., O'Day P.A., 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chem. Geol.*, 215(1-4): 473-498.
- Schwertmann U., Cornell R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. WILEY-VCH Verlag GmbH. 183 str.
- Schwertmann U., Schulze D.G., Murad E., 1982. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46(4): 869-875.
- Stollenwerk K.G., 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: Welch A.H., Stollenwerk K.G., (Eds) *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*. Boston: Kluwer Academic Publisher, str. 67-100.

- Tessier A., Campgell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements. *Anal. Chem.*, 51(7): 844-850.
- Zachariáš J., Frýda J., Paterová B., Mihaljevič M., 2004. Arsenopyrite and As-bearing pyrite from the Roudný deposit, Bohemian Massif. *Mineral. Mag.*, 68(1): 31-46.
- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C., Cappuyns, V., 2004. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environ. Pollut.*, 122(3): 323-342.
- Walker S.R., Parsons M.B., Jamieson H.E., Lanzirotti A., 2009. Arsenic mineralogy of near-surface tailings and soils: Influences on arsenic mobility and bioaccessibility in the Nova Scotia gold mining districts. *Can. Mineral.*, 47:533-556.
- Wenzel W.W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E., Adriano D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 436(2): 309-323.
- Wenzel W.W., Brandstetter A., Wutte H., Lombi E., Prohaska T., Stingeder G., Adriano D.C., 2002. Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implications to soil standard. *J. Nutr. Soil Sci.*, 165: 221-228.
- Zachariáš J., Frýda J., Paterová B., Mihaljevič M., 2004. Arsenopyrite and As-bearing pyrite form the Roudný deposit, Bohemian Massif. *Min. Mag.*, 68(1): 31-46.
- Zemek V., 2001. Zlatodůl Roudný u Vlašimi. *Vlastivědný časopis*, roč. V., 108 str.
- Zobrist J., Dowdle Ph.R., Davis J.A., Oremland R.S., 2000. Mobilization of Arsenite by Dissimilatory Reduction of Adsorbed Arsenate. *Environ. Sci. Technol.*, 34(22): 4747-475.