

ARZENOVÁ SUPERGENNÍ MINERALIZACE A CHOVÁNÍ ARZENU NA ODVALECH POLYMETALICKÉHO LOŽISKA DLOUHÁ VES U HAVLÍČKOVA BRODU NA ČESKOMORAVSKÉ VRCHOVINĚ

ARSENIC SUPERGENE MINERALISATIONS AND ARSENIC BEHAVIOUR IN WASTE DUMPS
OF BASE-METAL DEPOSIT DLOUHÁ VES NEAR HAVLÍČKŮV BROD
(ČESKOMORAVSKÁ VRCHOVINA HIGHLANDS)

EVA VÍŠKOVÁ

Abstract

Víšková, E., 2014: Arzenová supergenní mineralizace a chování arzenu na odvalech polymetalického ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu na Českomoravské vrchovině. - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 99, 1, 31-56.

Arsenic supergene mineralisations and arsenic behaviour in waste dumps of base-metal deposit Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod (Českomoravská vrchovina Highlands)

Arsenic-bearing mineralisation, represented by primary arsenopyrite-pyrite assemblage is typical for base-metal deposit at Českomoravská vrchovina Highlands. Waste rock piles from historical mines located at Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod have been investigated in two profiles using powder X-ray diffraction, electron microprobe analysis, bulk composition analysis and Mössbauer spectroscopy. The mobility of arsenic and other contaminants was evaluated by leaching experiments. The dumps have initial high sulfide and low carbonate content. The primary source of the arsenic was arsenopyrite, which was significantly oxidized. Where arsenopyrite predominates, it is coated by scorodite and other Fe-As phases, which limit their further oxidation. The major supergenne As-phases in the profile (a) studied at Dlouhá Ves are goethite and Fe³⁺-oxohydroxides with As portion (2.70-7.37 hm. % As₂O₅), including a variety of non-stoichiometric phases adsorbing As, and minerals of the jarosite group (0.04-0.90 wt. % As₂O₅). At profile (b), minerals of the jarosite-beudantite group (0.51-13.48 wt. % As₂O₅), scorodite and kaňkite were found. The paste pH was lower at profile (a) - minimum about 1.9, than at the outcrop profile (b) - minimum of about 2.8 in Dlouhá Ves. Processes weathering in the piles are also affected by the pyrite/arsenopyrite ratio, where high pyrite content increases the S/As ratio and results in the formation of jarosite group minerals and low pH conditions. Arsenic concentrations released during the leaching experiments were generally low; maximum amounts were released from horizons with jarosite and arsenopyrite. In contrast, minimum amounts of arsenic were released from horizons with beudantite and scorodite. It seems that beudantite and scorodite represent a long-term option for immobilization of arsenic, but arsenic stored in jarosite can be mobilized relatively easily.

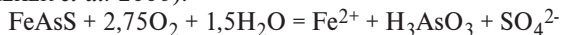
Key words: waste dumps, arsenic, mineral assemblage, chemical composition, arsenopyrite, scorodite, jarosite, beudantite, arsenic mobilization.

Eva Víšková: Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic; eviskova@mzm.cz

1. ÚVOD

Arzen patří mezi nejdéle známé prvky a jedovatost jeho sloučenin byla známa již v 5. stol. př. n. l. Kontaminace arzenem v biosféře, hydrosféře i atmosféře pochází hlavně

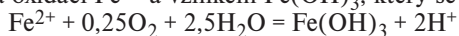
z litosféry, zvýšený obsah arzenu v životním prostředí je rovněž značně ovlivňován lidskou činností: intenzivní těžbou, zpracováním sulfidických rud, metalurgickými procesy a spalováním uhlí. Problematika kontaminací arzenem vzhledem k silné toxicitě arzenových sloučenin se v současnosti intenzivně řeší jak teoreticky, tak v praxi na územích, kde probíhala intenzivní důlní činnost. V přírodě se arzen vyskytuje jen zřídka jako ryzí prvek, častěji se nachází ve sloučeninách se S, Se, Te, jako jsou sulfosoli a arzenidy těžkých kovů Cu, Fe, Ni a Co, bývá i součástí organických látek. Tvoří také množství oxidických sloučenin, zejména arzenátů, které mají silný geochemický vztah k fosfátům a vanadátům. Hlavním primárním zdrojem arzenu je arzenopyrit (v menší míře též As-pyrit, löllingit, tennantit-tetraedrit), který je stabilní v redukčních podmínkách pod úrovní podzemní vody v širokém poli pH (CRAW *et al.* 2003). Ve vyšší nesaturované zóně dochází k jeho oxidaci podle rovnice (WALKER *et al.* 2006):



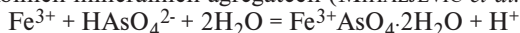
Oxidace arzenopyritu rozpuštěným Fe^{3+} je důležitá při $\text{pH} < 3,0$ (CORKHILL a VAUGHAN 2009; YU *et al.* 2004):



Oxidace arzenopyritu kyslíkem negeneruje kyselost roztoků přímo, ale ta je produkována oxidací Fe^{2+} a vznikem $\text{Fe}(\text{OH})_3$, který se sráží na povrchu zrn arzenopyritu.



Během oxidace arzenopyritu vznikají při vysoké koncentraci As a Fe^{3+} v pórových vodách arzeničnany, hlavně skorodit přímo na jeho povrchu, později jako výplň intergranulár v okolních minerálních agregátech (MIHALJEVIČ *et al.* 2010):



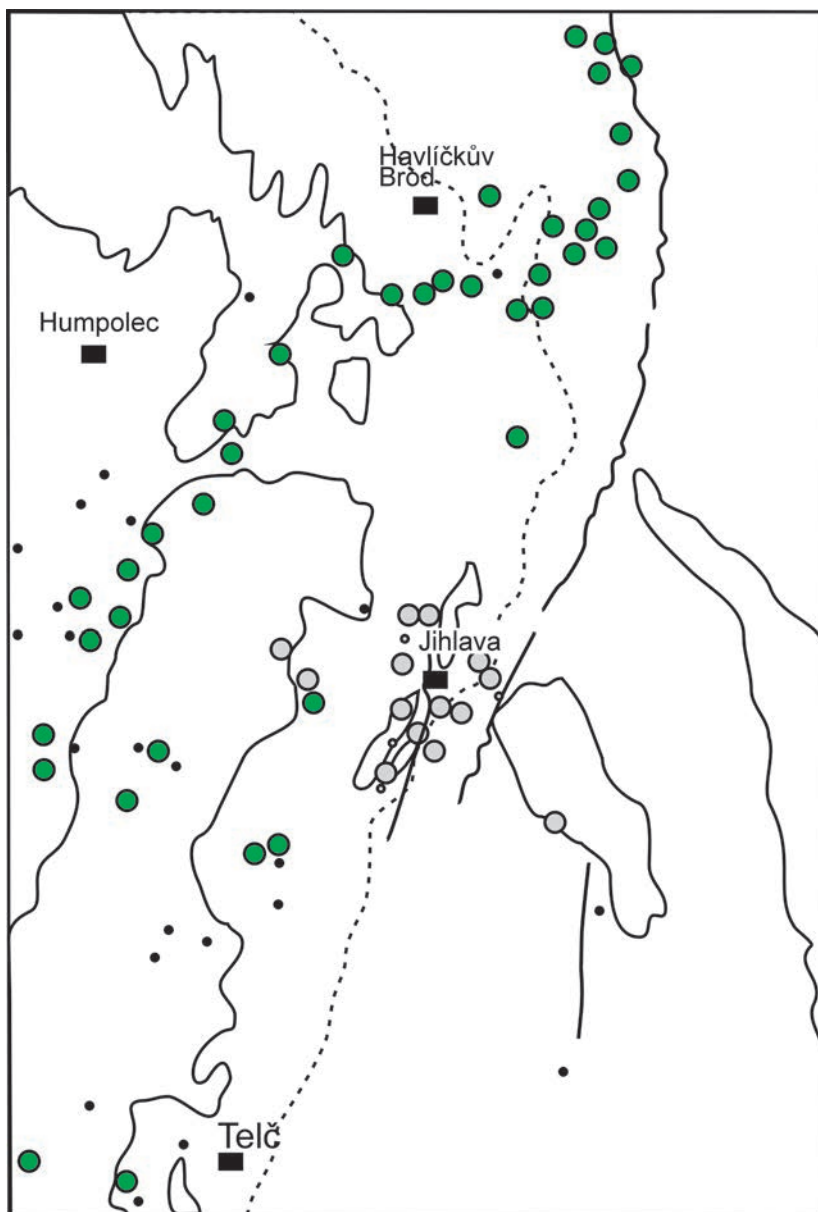
Novotvořené arzeničnany a (arzeno)sírany jsou mnohdy málo stabilní, a tak se As opět může uvolňovat do roztoku. Arzen přítomný v podobě $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ je při $\text{pH} < 7,0$ následně adsorbován na povrchy hydroxidů Fe^{3+} . Poslední případ je v přírodě velmi častý a uvedené sloučeniny Fe se sorbovaným arzenem (As-oxohydroxidy Fe, amorfni Fe-sulfoarzenáty – tzv. AISA, označované v některých publikacích vesměs jako pitticit) jsou objemově nejvýznamnějším nositelem As. V oxidačním prostředí a velmi vysokých koncentracích Fe^{3+} a sulfátu vstupuje As^{5+} při $\text{pH} < 2,5$ také do minerálů jarositové skupiny (SAVAGE *et al.* 2000), při vyšším pH je sorbován na Fe-minerály s velkým specifickým povrchem (FUKUSHI *et al.* 2003) – schwertmannit při $\text{pH} 2,5-6$, ferrihydrit při $\text{pH} 6-8$ (BIGHAM *et al.* 1996).

2. ARZENOVÁ MINERALIZACE V MOLDANUBICKÉ ZÓNĚ NA ČESKOMORAVSKÉ VRCHOVINĚ

Arzenová mineralizace, v této oblasti reprezentovaná převážně arzenopyritem v křemenných žilách, je vázána na hydrotermální zrudnění variského stáří (BERNARD a POUBA 1986). Významnější rudní mineralizace s arzenopyritem se koncentruje do oblasti centrálního moldanubického plutonu (CMP) a jeho blízkého okolí (severní okolí Kutné Hory v kutnohorském krystaliniku s kyzovou polymetalickou mineralizací ponecháváme v tomto příspěvku stranou).

Genetický vztah As-rudní mineralizace k moldanubickému plutonu (335–320 mil., CHÁB *et al.* 2008), předpokládaný staršími autory (srov. BERNARD *et al.* 1981), není jednoznačně prokazatelný, neboť jednotlivé roje rudních žil různých směrů (převážně SZ-JV a JZ-SV) probíhají bez prostorové závislosti na výchozech magmatických hornin plutonu v široké zóně mezi Pelhřimovem a Havlíčkovým Brodem, resp. Českou Bělou (obr. 1).

Supergenní minerály arzenu na výchozech oxidační zóny na zmíněných lokalitách s arzenopyritem obvykle chybějí. Ze starších výzkumů je známa pouze identifikace farmakosideritu z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu (FOJT 1960), Rohozné (LITICHLEB 1979) a Sumrakova, skorodit s auripigmentem je uváděn pouze z poslední lokality (HOUZAR *et al.*



Obr. 1. Arzenová mineralizace v moldanubické zóně na Českomoravské vrchovině. (zelené kroužky = rudní asociace s arzenopyritem, šedé kroužky = rudní asociace bez arzenopyritu, často s barytem, tečky = méně významné rudní asociace zčásti s arzenopyritem. Vyznačena je část centrálního a třebečského plutonu spolu s jihlavským, cordieritové izogrady a průběh přibyslavské mylonitové zóny - upraveno podle Pracovní metalogenetické mapy 1 : 200 000, List 23 - Jihlava ÚÚG Praha 1978).

Fig. 1. Arsenic mineralization in the Moldanubian zone of Českomoravská vrchovina Highlands. (Green circles = ore association with arsenopyrite, gray circles = no arsenopyrite ore associations, often with barite, dots = minor ore association, partly with arsenopyrite. Part of the central Třebíč and Jihlava plutons, cordierite isograds and the course Přebyslav mylonite zone are marked (adapted from metalogenetic map 1 : 200 000, sheet 23 - Jihlava, Czech geol. survey Praha 1978).

1999). Nověji byl popsán pouze skorodit z Jezdovic u Třeště (KOCOURKOVÁ a HRAZDIL 2009). Spolehlivá data o jiných výskytech skoroditu, případně arzenolitu (srov. KRUŽA 1966) chybějí. Charakteristický je nepatrný objem sekundárních minerálů s výjimkou povlaků „limonitu“, příp. jarositu, které vesměs vznikly zvětráváním pyritu vtroušeného do alterovaných rul v okolí hydrotermálních rudních žil. Supergenní minerály v těchto žilách bývají až na výjimky vázány pouze na bezprostřední okolí zvětrávajících sulfidů (např. anglesit a cerusit po galenitu, malachit po chalkopyritu). Pouze tam, kde zvětrávání lokálně dosáhlo větších hloubek, např. na některých dislokacích, se oxidační zóna zachovala lépe, jak naznačují paragenetické poměry pyromorfitu v jihlavském rudním revíru (KOCOURKOVÁ *et al.* 2010), případně výskyt farmakosideritu z oxidační zóny v Dlouhé Vsi (HOLUB 2007). Nedostatek supergenních minerálů v popisovaných typech zrudnění souvisí zejména s nepříznivými texturami (často jde jen o izolovaná zrna sulfidů v masivní křemenné žilovině, nedostatek objemově rozsáhlejších vtroušeninových typů zrudnění, sdružených případně s karbonáty apod.) a ani geomorfologický vývoj Českomoravské vrchoviny od mesozoika nebyl příznivý pro vývoj oxidačních zón (HOLUB 2007).

2.1 Moldanubický pluton a jeho bezprostřední okolí

Část sulfidických As-mineralizací se nachází přímo v granitech, část v okolních horninách monotónní a pestré jednotky moldanubika. Přímo v granitech moldanubického plutonu jz. od Jihlavy bylo zjištěno několik menších rudních výskytů s primitivní kyzovou asociací: **pyrit + arzenopyrit** (zcela výjimečně černý sfalerit) včetně některých sekundárních minerálů As. Jsou vázány na strmé poruchové zóny v hydrotermálně alterovaných až mylonitizovaných granitech, často pyritizované; někdy se uvádí arzenopyrit zarostlý přímo v granitu. Jedinou prostudovanou lokalitou je **Sumrakov u Telče**, lomy na Babi hoře (HOUZAR *et al.* 1999). Hlavní horninou této části CMP je drobnozrnný muskoviticko-biotitický granit mrákotinského typu, který je texturní varietou čiměřského granitu. As-mineralizace je reprezentována převážně arzenopyrit-křemennými žilami o mocnosti okolo 1–2 cm. Arzenopyrit je tam doprovázen pouze pyritem, který snadno zvětrává za vzniku „limonitu“. Arzenopyrit je odolnější než pyrit, jen na některých vzorcích je úplně přeměněn v sekundární minerály, hlavně na skorodit. Vzácnější je v asociaci Na-bohatý farmakosiderit; výjimečně byl zjištěn na jediném vzorku auripigment. Dalším výskytem této asociace, se skoroditem a údajně s arzenolitem (?), je **Čenkov u Třeště** a několik menších lokalit v okolí (KRUŽA 1966).

Bohatší minerální asociace s významnějším podílem **arzenopyritu** jsou reprezentovány hydrotermálními křemennými žilami v cordieritických migmatitech a rulách (tzv. asociace **k-pol**, BERNARD *et al.* 1981). Předpokládá se, že jde o výše temperované zrudnění v křemenných žilách s charakteristickým podílem **černého železnatého sfaleritu**, s převládajícím **pyritem**, příp. **pyrhotinem**, dále s **ilmenitem** a vzácně s **kasiteritem** a **staninem** (NĚMEC 1964). Řada menších lokalit tohoto typu se nachází v pelhřimovském rudním obvodu (LITOCHEB 1979); typické výskyty jsou také na Havlíčkovsku (Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu, Bartoušov). Arzenopyrit je tu společně s pyritem součástí nejstaršího, nejvýše temperovaného stádia, předcházejícího hlavní stádium sfalerit-galenitové. Je vtroušen v podobě krystalů a zrn do křemenné žiloviny, která ojedinele přechází do arzenopyritových žilek o mocnosti 1–2 cm, ojedinelý je mladší arzenopyrit II, který žilkovitě proniká černým sfaleritem (LITOCHEB 1979). Za příklad zde může sloužit lokalita **Jezdovice (Stará hlavní žíla)**, řazená k jihlavskému rudnímu obvodu a dnes představující jednu z nejlépe zachovaných lokalit doložení Pb-Zn-Ag rud v této oblasti. Tamní rudní mineralizace je žilného typu. Křemenné žíly s nepatrným podílem karbonátů prorážejí cordierit-biotitické parury, které jsou na přímém kontaktu s nimi značně alterované hydrotermálními roztoky. Rudní minerály tvoří v žilovině impregnace, větší zrna až lité masy. Dominuje hlavně hnědočerný až černý sfalerit (má zvýšený obsah Fe) s galenitem, hojným pyritem

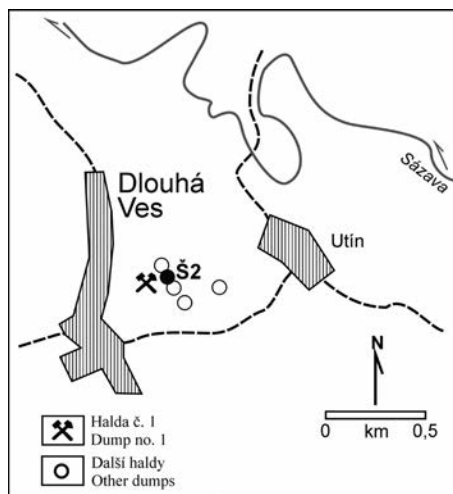
a arzenopyritem. Jako vedlejší součást je přítomen pyrrhotin a chalkopyrit, charakteristický je mikroskopický stanin a kasiterit (NĚMEC 1964, MALÝ 1999). V odvalovém materiálu prakticky chybějí jakékoliv sekundární minerály s výjimkou povlaků „limonitu“ a žlutého práškovitého jarositu vzniklých zvětráváním pyritu z okolních alterovaných rul. Ze sekundárních minerálů uvádí na lokalitě BURKART (1953) pouze cerusit, KRUŽA (1966) navíc sádrovec a anglesit, později byl identifikován plumbojarosit (DOKOUPILOVÁ a SULOVSKÝ 2007). Jediným sekundárním minerálem arzenu je ojedinělý skorodit v dutinách křemene (KOCOURKOVÁ a HRAZDIL 2009). V jihlavském revíru patří k tomuto typu údajně i několik dalších žil, např. Pfaffenhofská žíla a žíla u Hosova (PLUSKAL a VOSÁHLO 1998).

2.2 Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu

Rudní ložisko Dlouhá Ves se nachází 6 km východně od Havlíčkova Brodu, v lese asi 500 metrů sz. od křižovatky ve stejnojmenné obci. Minimálně od 16. století tam probíhala těžba Ag-Pb-Zn rud, od roku 1957 bylo ložisko předmětem geologického průzkumu a během let 1964–1966 bylo ložisko těženo. Po těchto pracích zůstalo několik odvalů, na nichž lze studovat supergenní mineralizaci, jednak velký rozvážený odval č. 1 a východněji ležící odval šachtice Š-2 (obr. 2).

Ložisko je uloženo v monotónní sekvenci biotitických a biotit-sillimanitických pararul až migmatitů moldanubika nedaleko tělesa utinského serpentinitu. Je představováno vysokoteplotními žilami a impregnačními pásmy směru SZ–JV. Hlavní žíla dosahuje průměrné mocnosti 1,75 m, místy nadužuje až na mocnost 8 m. Tvar ložní žíly je čočkovitý, žíla vyklíňuje nebo se rozmrskuje na několik paralelních žilek. Minerální asociace je reprezentována zejména arzenopyritem, pyritem, pyrrhotinem, tmavým sfaleritem, galenitem a chalkopyritem. Ve vedlejších až akcesorickém množství je zastoupen bismut, bismutin, dyskrasit, kassiterit, molybdenit a vallerit. V žilovině výrazně převládá křemen nad karbonáty, reprezentovanými sideritem, dolomit-ankeritem a kalcitem. V cementační zóně je poměrně hojný chalkozín, vzácnější jsou covellin a bornit. V oxidační zóně převládají oxidy železa limonitického charakteru, vzácnější jsou sekundární minerály mědi, hlavně malachit, méně chrysokol. Uváděn je též farmakosiderit ze šachtice Š-2 (FOJT 1960). Podle BERNARDA (2000) spadají rudní žíly v Dlouhé Vsi do asociace k-pol, zrudnění se od typických žil zmíněné formace odlišuje lokálně zvýšeným obsahem mědi při celkově nízkém obsahu olova a představuje rovněž význačnou geochemickou anomálií india (KUDĚLÁSKOVÁ 1960, HAK a NOVÁK 1973).

Arzen obsahující supergenní minerály byly zjištěny na odvalu č. 1, s výjimkou rezavě zbarvených Fe^{3+} -oxohydroxidů však velmi vzácně (PAULIŠ *et al.* 2005, KOCOURKOVÁ *et al.* 2008). Bohatší těmito minerály, zejména skoroditem, je odval šachtice Š-2 (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011). DOKOUPILOVÁ a SULOVSKÝ (2007) uvádějí z odvalu č. 1 rovněž jarosit. Revize lokality v dubnu 2007 vedla k zjištění hojného skoroditu a k nálezů kaňkity (KOCOURKOVÁ *et al.* 2008). Na odvalech vznikají (sub)recentně a recentně rezavě zbarvené oxohydroxidy železa, za suchého počasí hojně výkvěty rozenitu, epsomitu, halotrichitu, příp. kůry



Obr. 2. Situace studované lokality Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu.

Fig. 2. Location of the Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod deposit studied.

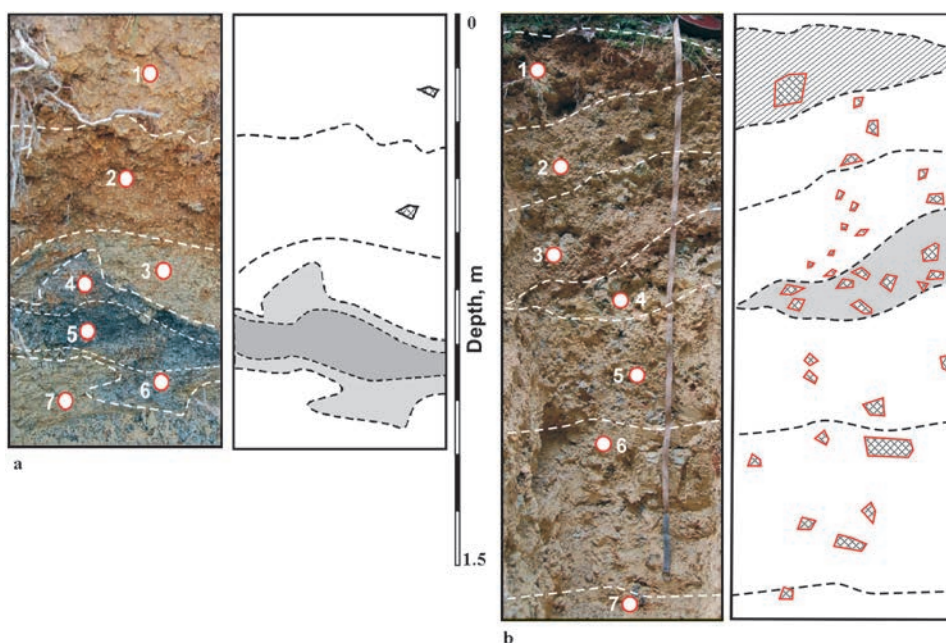
romboklasu a jehlicovitý sádrovec, v dutinách odvalu a pod převisy se dříve tvořily krápníky melanteritu a alunogenu (HOUZAR *et al.* 2011).

3. METODIKA PRÁCE

V rámci disertační práce (VÍŠKOVÁ 2013), z níž vychází předkládaná studie, byl zrevizován stav na více lokalitách s arzenovou mineralizací v centrální části Českomoravské vrchoviny (Havlíčkobrodsko, Pelhřimovsko, Jihlavsko). Pro studium na Dlouhé Vsi byla vybrána dvě místa na odvalu, kde byly vykopány profily. První, na plochem vrcholu rozsáhlého odvalu, byl vyhlouben do 120 cm (profil a - excavation), druhý profil byl kopán na svahu téhož odvalu do hloubky cca 160 cm (profil b - outcrop). Používané označení profilů je podle publikace KOCOURKOVÁ *et al.* (2011).

Odběr vzorků

Vzorky byly odebírány z očištěných profilů, množství odebíraného sedimentu pro granulometrii se pohybovalo v rozmezí od 1 do 2 kg a to v závislosti na zrnitosti materiálu. Místa odběru vzorků byly vybrány na základě změn makroskopického vzhledu, barvy, textury a stupně cementace. Bylo provedeno vzorkování ve třech profilech ze 7 vrstev na základě vizuální charakteristiky s odstupem vzorkování v rozmezí od 10 do 30 cm. Místa odběru vzorků, z nichž byly provedeny chemické analýzy jsou uvedeny na obr. 3. Vzorky byly uzavřeny do plastických sáčků. V laboratoři byly na vzduchu usušeny a homogemizovány.



Obr. 3. Profily odvalem: profil (a), vlevo, se nachází na vrcholu odvalu - excavation, profil (b), vpravo, je situován na svahu odvalu - outcrop; vizuálně odlišné vrstvy a pozice odebraných vzorků jsou vyznačeny (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Fig. 3. Representative profiles through the waste pile: (a) excavation profile located on the top of the pile (b) outcrop profile on the pile slope; visually different layers and position of collected samples are marked (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Granulometrie

Jednotlivé vzorky byly nejprve zváženy a poté byly síťovány suchou cestou přes síta s velikostí ok od 0,063 do 63 mm. Síta byla umístěna na prosévací aparaturu (Retsch, typ AS200 basic) v posloupnosti od nejhrubšího po nejjemnější síto, pro každou dávku vzorku bylo spuštěna vibrace po dobu 15–20 min. Velikostní frakce byly váženy digitální vahou s přesností $\pm 0,1$ g. Odběr vzorků a laboratorní analýzy byly provedeny na základě metodologie GALEHO a HOAREHO (1991). Kumulativní distribuce jednotlivých velikostních frakcí (%) byly vypočteny z naměřených údajů a pro grafické znázornění byl použit klasifikační diagram podle FOLKA (1980).

Prášková RTG difrakční analýza

Prášková RTG difrakční analýza byla prováděna Na ÚGV Masarykovy univerzity v Brně (dr. V. Vávra) a na difraktometru Stoe STADI-P (transmisní mód, záření $\text{CoK}\alpha 1$, monochromátor $\text{Ge}(111)$, lineární PSD detektor, záznam úhlů 2θ v rozsahu $5-90^\circ$, krok $0,017^\circ$). Data byla vyhodnocena s pomocí software STOE WinXPow, difrakční maxima byla srovnána s databází JSPDS-ICDD PDF-2. Mřížkové parametry byly vypřesněny s pomocí programu GSAS (LARSON a VON DREELE 2000, TOBY 2001). Prášková RTG difrakční data některých oxidů Fe byla změřena pomocí přístroje PANalytical X'Pert PRO (uspořádání Bragg-Brentano, $\text{CuK}\alpha$, Ni-filtr, záznam úhlů 2θ v rozsahu $5-90^\circ$, krok $0,017^\circ$). Data byla vyhodnocena s pomocí software X'Pert HighScore Plus (PANalytical) a databází PDF-4+, ICSD a ICDD PDF-4. Část práškových RTG difrakčních analýz bylo uskutečněno na Fyzikálním ústavu Akademie věd Mgr. Jakubem Plášilem, Ph.D.

Elektronová mikrosonda

Z jednotlivých vrstev obou profilů byly zhotoveny leštěné nábrusy (14). Chemismus sekundárních minerálů a okolních fází byl studován elektronovou mikrosondou Cameca SX 100 (Laboratoř elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, společné pracoviště MU a České geologické služby, Brno, operátoři P. Gadas a R. Škoda).

Analýzy byly provedeny ve vlnově disperzním módu (WDX) za těchto podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10–20 nA, průměr svazku 10 μm , načítací čas 10–30 s. Jako standardy byly použity syntetické fáze a dobře definované minerály (v závorce jsou uvedeny použité linie): vanadinit ($\text{PbM}\alpha$, $\text{VK}\alpha$, $\text{CeK}\alpha$), baryt ($\text{SK}\alpha$, $\text{BaL}\beta$), andradit ($\text{CaK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$), InAs ($\text{AsL}\alpha$, $\text{InL}\beta$), sanidin ($\text{AlK}\alpha$, $\text{KK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$), diopas ($\text{CuL}\alpha$), Se ($\text{SeK}\alpha$), ZnO ($\text{ZnK}\alpha$), Bi ($\text{BiM}\beta$), fluorapatit ($\text{PK}\alpha$), pyrop ($\text{MgK}\alpha$) a CdS ($\text{CdL}\beta$). Změřená data byla upravena PAP korekcí podle POUCHOU a PICHOR (1985). U sulfidických minerálů byl použit proud svazku 20 nA, urychlovací napětí 25 kV, průměr svazku 2 μm .

Hodnota *apfu* udává počet atomů na vzorcovou jednotku, b.d.l. hodnoty pod mezí detekce.

Mössbauerova spektroskopie

Za účelem zjištění charakteru téměř amorfních Fe^{3+} -oxohydroxidů byla změřena Mössbauerova spektra izotopu ^{57}Fe v transmisním uspořádání s použitím zářiče ^{57}Co v Rh matici, jak při pokojové teplotě, tak při nízké teplotě (5K). Fólie z čistého $\alpha\text{-Fe}$ byla použita jako vnitřní standard. Spektra byla fitována Lorentzovou funkcí pomocí programu CONFIT2000 (ŽÁK a JIRÁSKOVÁ 2006). Mössbauerova spektroskopie byla realizována Mgr. Janem Filipem, Ph.D., na Univerzitě Palackého v Olomouci (Centrum výzkumu nanomateriálů).

Měření pH (paste pH)

Bylo naváženo 20 g materiálu usušeného při pokojové teplotě 25°C , následně bylo přidáno ke vzorku do kádinky 20 ml destilované vody, po zamíchání byla suspenze ustálena asi 10 minut. Potom byly do suspenze vloženy elektrody, mírně zamícháno a měřeno do ustálení pH.

Chemické analýzy

Pro zjištění celkového chemického složení odvalového materiálu byly použity následující metody (ÚGV Masarykova univerzita, Brno, analytik P. Kadlec): pro stanovení obsahu vody sušení při 110 °C (- H₂O) a Pentfieldova metoda (+ H₂O). Celkový obsah siry - syntrace ve směsi Na₂CO₃ + ZnO. Po syntraci byl vzorek vyloužen vodou, zfiltrován a ve filtrátu stanovena S jako BaSO₄.

C_{inorg} byl stanoven po vaření vzorků v H₃PO₄ a adsorbci produkovaného CO₂ na askarit (Sresenia's method). Množství organického materiálu bylo vypočítáno jako ztráta žiháním - CO₂ - S - H₂O_{tot}. Stanovení SiO₂ vázkovou metodou, 1 g vzorku smíchán s 10 g Na₂CO₃ v Pt kelímku a vytaven, tavenina vyloužena vodou. Po okyselení HCl se vzorek 2× odpařil s koncentrovanou HCl - H₂SiO₃ převedena na nerozpustnou formu. Po přidání HCl a vody k odparku byla kyselina křemičitá zfiltrovaná. Po několikerém promytí se filtr s kyselinou křemičitou spálil v původním Pt-kelímku při 1050 °C, kelímeček se zvážil. Po zvážení se k SiO₂ přidalo pár kapek H₂SO₄ a kyselina fluorovodíková a nechalo se na pískové lázni odpařit. Zbytek v kelímku byl vyžihán a zvážen, rozdíl udával množství SiO₂.

Pro ostatní chemické analýzy na mokré cestě byly vzorky rozpuštěny ve směsi kyselin HF a HClO₄. Z takto vzniklého roztoku bylo stanoveno TiO₂ peroxidem vodíku, Fe₂O₃ - celk. fotometricky kyselinou sulfosalicylovou, P₂O₅ fotometricky jako fosfor-vanad molybdenový komplex. Fotometrické měření bylo prováděno přístrojem Helios δ. Al₂O₃ a CaO titrací KIII, FeO bylo stanoveno titrací K₂CrO₄ ze zvláštní navážky, rozpuštěné ve směsi HF + H₂SO₄ a Mn, Mg, K, Na, Li, Ba, As, Pb, Cu, Zn, Cd a Ag atomovou absorpční spektroskopii na přístroji Solaar od fy Unicam, In bylo stanoveno pomocí ICP.

Výluhy

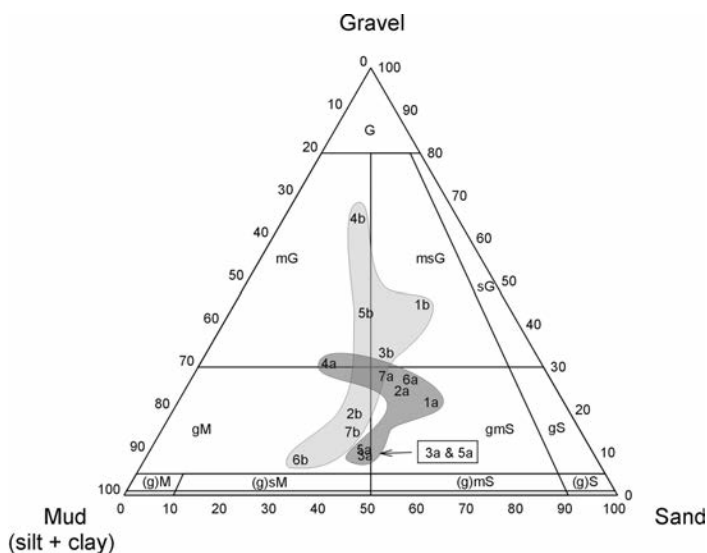
Odval se nachází v nesaturevané zóně, nebylo možné odebírat pórovou vodu a bylo proto nutné provádět loužící experimenty. Výluhy materiálu byly prováděny podle metody ROMERA *et al.* (2007). Na výluhy bylo použito 250 g homogenizovaného vzorku, zalito 750 ml deionizované vody v plastových láhvích. Suspenze byla po osmihodinových intervalech protřepána po dobu osmi dnů. Následně bylo měřeno pH a poté byl materiál přefiltrován přes filtr (0,045 mm - Millipor). Z přefiltrovaného vzorku bylo odpipetováno 50 ml roztoku a použito pro stanovení HCO₃⁻ Grannovou titrací (APELO a POSTMA 2005) 0,01 M HCl. Dále byl odpipetován alikvotní podíl pro stanovení SiO₂ (fotometrické stanovení jako molybdenová modř) a dále 100 ml roztoku pro stanovení SO₄²⁻, nejprve byl vzorek překapán přes iontoměnič na odstranění kationtů a potom sraženy sirany BaCl₂, sražený siran barnatý zfiltrujeme, vyžiháme a zvážíme. Další kationty se stanoví po stabilizaci HNO₃ metodou AAS (In - metodou ICP). Hodnota pH každého výluhu byla měřena ručním WTW Multi 340i Set multimetrem.

Pozn.: Zkratka AISA (Amorphous Iron Sulfo-Arsenates) označuje amorfni až velmi jemně krystalické agregáty směsi Fe oxohydroxidů s kolísajícím podílem As a S. Jako pitting je v souladu s doporučením IMA označen amorfni As-minerál s podstatným, ale kolísajícím obsahem S a Fe.

4. VÝSLEDKY

4.1 Makroskopický popis a hlavní minerály v profilech

V obou studovaných profilech (odval Š-2) bylo zjištěno sedm horizontů s různým granulometrickým a mineralogickým složením (profil a - excavation, profil b - outcrop) obr. 3a, b). Většina materiálu je poměrně různorodá se žlutou až hnědou barvou, způsobenou přítomností Fe³⁺-oxohydroxidů. Jedinou výjimkou jsou tmavě šedé vrstvy v profilu bohaté křemenem (horizonty 4-6) a relikty rudních minerálů.



Obr. 4. Granulometrické složení jednotlivých vrstev z obou profilů, v diagramu podle Folka (1980). gravel = štěrk; sand = písek; mud = jíl a prach (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Fig. 4. Granulometric composition of pile material samples, diagram after Folk (1980) (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Profil (a) je tvořen relativně jemnozrnným materiálem (obr. 4), hlavní minerály identifikované pomocí rentgenové difrakce a optickou mikroskopií jsou uvedeny v tab. 1. Časté jsou povlaky jílových minerálů (především illitu), které povlékají zrna křemene, hojně jsou také lupínky muskovitu (sericitu).

Tabulka 1. Charakteristiky vrstev obou profilů, hlavní a sporadické minerály, typické sekundární fáze a pH materiálu (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Table 1. Description of pile horizons (layers) with list of the principal primary and secondary minerals and paste pH (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

layer vrstva	granulometry zrnitost	color barva	thickness mocnost (cm)	dominant material hlavní složky	sporadic minerals vzácné minerály	typical secondary minerals typický sek. minerál	paste pH
1a	gmS	yellow-brown	20-40	quartz, illite	graphite	jarosite, hydroniumjarosite, Fe-(oxy)hydroxides	3.00
2a	gmS	brownish	20-30	quartz, illite, mica-rich altered rock	Cr-mica	jarosite, Fe-(oxy)hydroxides	2.77
3a	gM	yellow	10-20	illite, quartz, mica-rich altered rock	sulphides relics, biotite, graphite, ilmenite	hydroniumjarosite	2.22
4a	mG	grey	10	altered sulphide-bearing rock, illite, muscovite, pyrite	galena, sphalerite	anglesite	2.31
5a	gM	dark grey	10-30	altered sulphide-bearing rock, gangue, illite, pyrite	galena, arsenopyrite, sphalerite	anglesite, melanterite	1.93
6a	gmS	grey	5-20	mica-rich altered sulphide-bearing rock, illite, sillimanite	sphalerite, graphite, Cr-mica	anglesite	2.11
7a	gmS	yellow	-	quartz, illite, mica-rich, altered rock, pyrite	graphite, sfalerit, ilmenit	jarosite, hydroniumjarosite	2.51
1b	msG	brownish	10	quartz, clay minerals, muscovite	clay minerals	scorodite, beudantite, Fe-(oxy)hydroxides	3.4
2b	gM	yellow	10-30	quartz, illite, gangue material	galena, covellite	plumbojarosite, beudantite	3.11
3b	msG	brown	10-25	quartz, muscovite	clay minerals	plumbojarosite, corkite	3.18
4b	mG	yellow	20	quartz, muscovite, talc, ultrabasic rocks	tremolite, anthophyllite, graphite	jarosite	3.18
5b	mG	light yellow	20	quartz, enstatite, talc	quartz, enstatite, Cr-spinel, tremolite	jarosite, hydroniumjarosite	3.21
6b	gM	yellow	40	quartz, clay minerals, muscovite	sillimanite, graphite, ilmenite, sphalerite, chalcopyrite	plumbojarosite, hydroniumjarosite	2.89
7b	gM	grey-yellow	-	quartz, mica-rich altered rock, pyrite relics	sillimanite, graphite	hydroniumjarosite, jarosite, kaňkite	2.89

Vrchní část profilu (horizonty 1–3) se vyznačuje přítomností goethitu. Minerály skupiny jarositu (hydroniumjarosit a jarosit) se nacházejí v horizontu 7 ve spodní části profilu (obr. 3a). Horizonty 4–6 obsahují hojně relikty pyritu a menší množství galenitu, sfaleritu a arzenopyritu. Horizont 5a je bohatý na sekundární minerály, převažuje anglesit, Pb-bohatý jarosit a rozpustné Fe^{2+} -sulfáty, zejména melanterit.

Profil (b) je tvořen hrubším materiálem, ale je velmi heterogenní, v jemnozrnné matrici jsou velké klasty hornin (obr. 3b, 4). Kromě křemene, muskovitu a jílových minerálů jsou zde přítomny alterované ruly a produkty zvětrávání serpentinitu. Relikty rudních minerálů nejsou tak časté jako v profilu (a), běžné jsou sekundární minerály olova a arzenu, jako je plumbojarosit, beudantit, skorodit a kaňkit. Skorodit je typický pro horní část profilu (horizont 1b), častý je i v křemenné hlušíně spolu s relikty arzenopyritu a pyritu. V nižších horizontech (4b–7b), jsou hlavní sekundární fáze jarosit a hydroniumjarosit (tab. 1). Celkové chemické složení studovaného materiálu odpovídá chemickému složení hostitelských hornin, tj. přeměněným horninám moldanubika s rudním materiálem. Nejběžnější jsou ruly, které jsou sericitizované a pyritizované, místy obohacené žilkami křemene spolu s grafitem a ilmenitem. Jílové minerály (illit) jsou produkty silné alterace živců. Méně častý je přeměněný ultrabazický materiál s maskem, tremolitem, relikty orthopyroxenu, Cr-spinelidy (horizonty 4b a 5b) a sporadicky s Cr-slídou (horizont 2a a 6a). Výskyty rudních minerálů jsou nepravidelné, nejčastějšími sekundárními produkty jsou minerály skupiny jarosit-beudantit a Fe^{3+} -oxohydroxidy. Méně časté jsou anglesit, skorodit a kaňkit.

4.2 Chemické složení odvalového materiálu

Celkové chemické složení vrstev obou profilů je uvedeno v tab. 2. V **profilu (a)** ve všech vzorcích převládá SiO_2 a Al_2O_3 , jejich obsah je nižší pouze v horizontu bohatém na sulfidy (horizont 5a), který je chudý na jílové minerály a muskovit. Nejvyšší obsahy Fe_2O_3 jsou v horizontu 2a (17,3 hm. %) a horizontu 5a (15,7 hm. %), zatímco nejnižší obsahy jsou v horizontu 4a a 6a (2,1 a 4,1 hm. %). Nejvyšší koncentrace As se vyskytují v horizontu 2a (4 300 ppm) a 1a (2 600 ppm), nejnižší obsahy jsou přítomny v horizontech 4a (300 ppm) a 6a (300 ppm). Horizont 4a má nejvyšší obsah FeO (0,87 hm. %), vlivem přítomnosti reliktních sulfidů (pyrit, Fe-sfalerit). V souvislosti s výskytem jarositu jsou vysoké obsahy K_2O v horizontech 6a a 7a (5,4 a 5,3 hm. %). Naopak v horizontu bohatém sulfidy 5a jsou obsahy nejnižší (1,8 hm. % K_2O), kde jsou pouze jemnozrnné fylosilikáty. Obsahy ostatních prvků jsou nízké (<0,13 hm. % Na_2O , 0,3–0,6 hm. % CaO , 0,2–0,7 hm. % MgO , 0,3–0,8 hm. % TiO_2 , P_2O_5 do 0,1 hm. %). Obsah SO_3 je silně proměnlivý od 6,6 do 0,8 hm. %. Jeho obsah závisí na přítomnosti sekundárních siranů. Nejvyšší obsah Pb je v horizontu 4a (49 100 ppm) a v horizontu 3a (10 000 ppm), což koresponduje s přítomností sekundárního anglesitu a olovem bohatého jarositu a relikty galenitu. Nejnižší obsahy Pb byly zjištěny ve svrchních horizontech profilu (600 a 700 ppm v horizontech 1a a 2a). Obsahy Zn a Cd jsou celkově nízké (79–216 ppm Zn, Cd je obvykle pod detekčním limitem). Výjimkou je horizont 5a, který je obohacen primárními sulfidy (sfalerit), zde byly zjištěny extrémní hodnoty Zn (2 000 ppm) a zvýšené Cd (37 ppm). Obsah Cu je vysoký v prvních třech zvětralých horizontech (od 130 do 689 ppm) oproti zóně obohacené sulfidy (horizonty 4a–6a), kde obsah Cu je od 24 až 77 ppm. V nejhlubším horizontu 7a je obohacení Cu až 401 ppm. Ag je obohaceno v horizontech s primárními sulfidy (3a–5a) až do 310 ppm v horizontu 5a. Nižší obsahy jsou v horizontech 6a a 7a (45 a 48 ppm).

V **profilu (b)** jsou obsahy SiO_2 a Al_2O_3 velmi variabilní (62,1–52,0 hm. % SiO_2 a 4,18–13,5 hm. % Al_2O_3), přičemž nejnižší obsah Al je v horizontech 4b a 5b, které jsou obohacené o MgO v důsledku zvýšeného množství přeměněného ultrabazického materiálu (tab. 2). Obsahy K_2O (1,9–4,1 hm. %) a TiO_2 (0,4–0,7 hm. %) jsou zvýšené v horizontech s vyšším obsahem Al_2O_3 v důsledku výskytu muskovitu. Relativně nízké jsou obsahy P_2O_5 (0,1–0,2 hm. %), CaO (0,3–0,9 hm. %) a Na_2O (0,1–0,2 hm. %). V souvislosti s pří-

tomnosti Fe^{3+} -oxohydroxidů jsou obsahy Fe_2O_3 vysoké (10,3–14,0 hm. %). Obsah sulfátové složky je nízký v horizontech 1b–3b (2,4–4,2 hm. % SO_3) a narůstá směrem do spodní části profilu od 6,0 do 7,3 hm. % SO_3 v horizontech 4b–7b. Relativně vysoké jsou obsahy As (od 5 100 ppm do 36 700 ppm) v celém profilu (b), kdy maximální hodnoty jsou v horizontu 1b. Obsah Pb je velmi variabilní a poměrně vysoký (2 500–19 100 ppm), nejvyšší hodnoty jsou ve třech nejsvrchnějších horizontech. Oproti tomu obsah Cu je nízký v nejvyšších horizontech (pod detekčním limitem), ale v horizontech 3b–7b se pohybuje mezi 400 až 1 200 ppm. Obsah Zn se pohybuje od 91 do 226 ppm, Ag narůstá od 39 do 214 ppm a Cd je pod detekčním limitem.

Mezi oběma profily existují významné rozdíly v obsahu As. V profilu (a) je významný horizont se sulfidy a recentními sulfáty železa (tab. 1). Arzen je vázán pouze na vyšší část profilu (horizonty 1a–2a) a to především na Fe^{3+} -oxohydroxidy. Oproti tomu v profilu (b) je arzen vázán na horizonty se skoroditem a minerály jarosit-beudantitvé skupiny. Vysoké obsahy As jsou ve svrchních vrstvách profilu (b) v horizontech s jarositem (2–4 hm. % As_2O_5) a také na bázi profilu (cca 2 hm. %, viz tab. 2).

Tabulka 2. Celkové chemické složení materiálu jednotlivých vrstev v profilech (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Table 2. Bulk chemical composition of individual pile horizons (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Material (wt %)	vrchol odvalu - excavation							svah odvalu - outcrop						
	1a.	2a.	3a.	4a.	5a.	6a.	7a.	1b.	2b.	3b.	4b.	5b.	6b.	7b.
-H ₂ O	1,39	2,34	1,10	1,50	1,59	0,86	0,65	0,25	0,33	0,35	0,83	0,89	0,23	0,48
+H ₂ O	4,61	5,84	4,87	0,23	2,24	2,62	4,31	4,65	5,19	5,08	6,52	6,37	6,12	5,69
SiO ₂	60,73	51,78	58,03	70,81	45,28	62,30	59,37	60,55	61,56	62,13	52,01	55,02	52,97	56,27
TiO ₂	0,42	0,45	0,46	0,32	0,31	0,79	0,71	0,47	0,41	0,37	0,42	0,35	0,66	0,62
Al ₂ O ₃	13,33	12,10	12,41	9,66	6,69	18,39	16,79	10,10	9,47	7,78	4,92	4,18	13,22	13,51
Fe ₂ O ₃	10,09	17,29	9,44	2,10	15,68	4,05	6,20	11,42	10,28	12,45	13,97	12,20	11,63	11,11
FeO	0,27	0,30	0,42	0,43	0,87	0,55	0,39	0,18	0,18	0,15	0,97	0,93	0,13	0,14
MnO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,01	b.d.l.	0,01	0,01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,04	0,03	b.d.l.	b.d.l.
CaO	0,30	0,41	0,44	0,49	0,55	0,30	0,39	0,51	0,46	0,43	0,27	0,51	0,89	0,39
MgO	0,50	0,45	0,48	0,36	0,24	0,67	0,62	0,31	0,30	0,26	8,06	8,90	0,45	0,53
K ₂ O	3,97	3,60	3,92	2,67	1,83	5,37	5,27	3,16	2,88	2,47	2,20	1,90	4,08	4,03
Na ₂ O	0,13	0,09	0,07	0,05	0,03	0,10	0,08	0,09	0,09	0,08	0,16	0,22	0,08	0,09
SO ₃	3,14	4,24	6,60	5,88	2,63	0,84	3,93	2,35	4,23	4,14	7,03	6,03	7,33	6,48
S ²⁻					17,77	2,39								
Cu (ppm)	130	255	689	77	53	24	401	0	0	1 200	1 100	900	600	400
As (ppm)	2 600	4 300	400	300	500	300	500	36 700	20 200	19 800	12 000	12 100	5 100	18 000
Pb (ppm)	600	700	10 000	49 100	3 270	3 500	4 400	15 200	19 100	18 600	7 400	3 800	11 100	2 500
Ag (ppm)	b.d.l.	b.d.l.	153	230	310	45	48	39	68	49	214	158	48	57
Zn (ppm)	103	216	139	190	2000	79	103	128	138	154	178	166	226	91
Cd (ppm)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2	35,6	3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Celkem/Σ	99,22	99,44	99,47	99,50	96,32	99,64	99,27	99,28	99,33	99,67	99,50	99,24	99,50	101,44

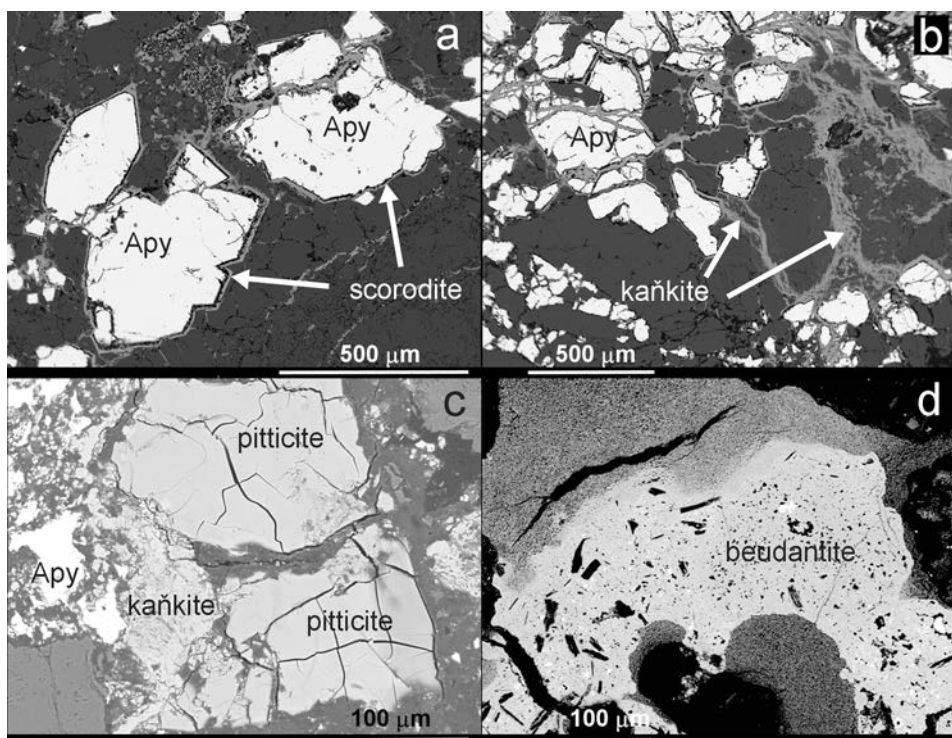
4.3 Zvětrávání primárních minerálů arzenu

Jediným primárním minerálem arzenu v Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu je arzenopyrit (tab. 3). Pokud se nachází pod hladinou podzemní vody, je stabilní, v nesaurované vyšší zóně dochází ale k jeho oxidaci. Na povrchu arzenopyritu vznikají úzké reakční lemy tvořené Fe-arzenáty (obr. 5a), které se stechiometricky pohybují od skoroditu ke kaňkitu (obsah H₂O je od 2,0 do 3,5 apfu). V případě masivního arzenopyritu a pyritu (obsah As ≤ 0,23 hm. %; ≤ 0,004 apfu), jsou zrna těchto sulfidů pokrývána povlaky (až 1 mm mocnými)

Tabulka 3. Chemické složení arzenopyritu z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu.

Table 3. Chemical compositions of arsenopyrite from Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod.

anal. č.	wt. %				
	1	2	5	8	10
Fe	35,14	35,19	34,59	34,86	34,98
Ag	0,01	b.d.l.	0,03	b.d.l.	b.d.l.
Cd	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Cu	b.d.l.	b.d.l.	0,3	b.d.l.	b.d.l.
As	41,1	42,50	41,06	41,44	41,72
Ni	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
S	22,29	21,90	22,12	21,98	22,03
Celkem/Σ	98,54	99,59	98,09	98,28	98,74
	apfu				
Fe	1,008	1,005	0,998	1,005	1,005
Ag	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0,008	0	0
As	0,879	0,905	0,883	0,891	0,893
Ni	0	0	0	0	0
S	1,114	1,09	1,111	1,104	1,102
Σ	3	3	3	3	3



Obr. 5. Primární a sekundární As-fáze (Apy – arsenopyrit), (a) arsenopyrit se skoroditovým lemem, (b) arsenopyrit a kaňkit, (c) arsenopyrit, kaňkit a pitticite, (d) beudantit (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011), BSE-foto.

Fig. 5. BSE-images of primary and secondary arsenic phases (Apy – arsenopyrite), (a) arsenopyrite with scorodite rims, (b) arsenopyrite and kaňkite, (c) arsenopyrite, kaňkite and pitticite, (d) beudantite (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Fe-minerálů, které odpovídají goethitu s vysokým, ale variabilním obsahem arzenu. Ostatní minerály vznikající zvětráváním arsenopyritu, vznikají v malé vzdálenosti od zrn arsenopyritu (prvních několik mm). Tyto As-minerály vyplňují mikrotrhliny v křemeni a silikátech, které se nacházejí v žilovině (obr. 5b). V pokročilém stádiu zvětrávání vzniká skorodit, kaňkit a špatně krystalické Fe-As-fáze, které odpovídají převážně pitticitu, případně arzenem nebo sulfátem bohatým Fe^{3+} -oxohydroxidům (obr. 5c). Tam, kde byla vysoká koncentrace olova v pórové vodě a současně nízké pH (~ 3), vznikaly minerály jarosit-beudantitové skupiny (obr. 5d).

4.4 Hlavní sekundární minerály arzenu

4.4.1 Hydratované Fe^{3+} -oxohydroxidy (s podílem As a S)

Často tvoří shluky drobných jemnozrnných částic, většinou ale tvoří hnědé a černé povlaky, které pokrývají zbytky hornin a tvoří krápníky v dutinách odvalu. Studované fáze vykazují širokou variabilitu složení od téměř RTG-amorfních Fe^{3+} -oxohydroxidů po sulfatoarzenáty Fe (pitticite). Obsahy As_2O_5 v Fe^{3+} -oxohydroxidech z jednotlivých vrstev velmi kolísají v rozmezí mezi 2,70 až 7,37 hm. %. Obsah SO_3 je také velmi variabilní a místy vysoký (4,75–12,95 hm. %) a obsah P_2O_5 je nízký (obvykle $\leq 0,20$ hm. %), ale může lokálně dosáhnout až 4,75 hm. %. Obsahy oxidů kovů jsou $CuO \leq 0,43$ hm. %, $PbO \leq 0,15$ hm. %, $ZnO \leq 0,10$ hm. % a $\leq 0,07$ CdO hm. %.

Existují nejméně dvě generace hydratovaných oxidů železa včetně nejmladší, recentní. V prvním případě jde o produkty přímého zvětrávání arzenopyritu. Jsou bohaté arzenem, jejich složení odpovídá pitticitu a obvykle asociují spolu s kaňkitem. Ve druhém případě se jedná o Fe^{3+} fáze, které jsou produkty zvětrávání jarositu nebo skoroditu nebo se srážejí převážně z pórové vody. Typické jsou v horizontech s vysokou permeabilitou. Jsou chudé na arzen a jde o přechod mezi schwertmannitem a goethitem (FARKAS *et al.* 2009, WALKER *et al.* 2009).

Detailní charakterizace oxidů železa separovaných z horizontu 2a byla provedena pomocí kombinace RTG-difrakce a Mössbauovy spektroskopie (za nízké i pokojové teploty). RTG-difrakce zjistila pouze přítomnost špatně krystalovaného goethitu (VÍŠKOVÁ 2013). Mössbauerova spektroskopie byla použita pro zjištění vlastností Fe-bohatých fází. Specifické parametry Mössbauerovského spektra (izomerní posun $\delta = 0,36 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a kvadrupólové štěpení $\Delta E_Q = 0,59 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) ukazují na přítomnost výhradně oktaedricky koordinovaných atomů Fe ve stavu vysokého spinu; všechny z nich jsou přítomné v superparamagnetické fázi za pokojové teploty. Mössbauerovské spektrum měřené při teplotě 5 K ukazuje, že Fe-bohatá fáze je pod blokovací teplotou svého magnetického uspořádání. Nízkoteplotní spektrální parametry ($\delta = 0,48 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, kvadrupólový posun $\epsilon_Q = -0,27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, hyperjemné magnetické pole $B_{\text{hf}} = 50,4 \text{ T}$) jednoznačně potvrzují přítomnost nanokrystalického goethitu (CORNELL a SCHWERTMANN 2003) ve vzorku a vylučují přítomnost jakýchkoliv jiných amorfních oxidů a hydroxidů Fe^{3+} (VÍŠKOVÁ 2013).

4.4.2 Skorodit $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tento minerál tvoří tenké šedé, žluté nebo zelené povlaky a pokrývá povrch arzenopyritu nebo zbytky odvalového materiálu. Jeho jemnozrnné agregáty se vyskytují v šedozelené matrix i některých studovaných horizontů. Vzácněji se nachází v křemenných žilách v dutinách vzniklých po vylouženém arzenopyritu. Skorodit je typickým minerálem vyšších částí profilů, nachází se společně s Fe^{3+} -oxohydroxidy, které někdy adsorbují arzen (např. uvolňovaný ze skoroditu za nízkého pH; LANGMUIR *et al.* 2006, WALKER *et al.* 2009). Vypřesněné mřížkové parametry $a = 8,956(2) \text{ \AA}$, $b = 10,326(2) \text{ \AA}$, $c = 10,060(2) \text{ \AA}$, korespondují s publikovanými daty pro tento minerál ($a = 8,937 \text{ \AA}$, $b = 10,278 \text{ \AA}$, $c = 9,996 \text{ \AA}$; HAWTHORNE 1976).

4.4.3 Kaňkit $\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Vzniká zvětráváním arzenopyritu, nachází se v asociaci s pitticitem (určený WDX-analýzou) a goethitem. V okolí zrn sulfidů tvoří pitticit, skorodit i kaňkit nesouvislé agregáty až několik mm velké; zatímco hnědý pitticit pryskyřičného vzhledu tvoří celistvá, mírně rozpraskaná zrna, světle zelený skorodit/kaňkit obvykle tvoří agregáty jehličkovitých krystalů ($\sim 10 \times 1 \mu\text{m}$). Poměrně často se objevují spolu s celistvými agregáty fylsilikátů (sericitu, popř. illitu).

Kaňkit byl identifikován rentgenometricky, analyzovaný vzorek byl čistý a neobsahoval difrakční linie jiných fází. Vypočítané mřížkové parametry studovaného kaňkitu z Dlouhé Vsi jsou $a = 18,83(2) \text{ \AA}$, $b = 17,45(2) \text{ \AA}$, $c = 7,601(4) \text{ \AA}$. Zatímco mřížkové parametry kaňkitu dobře odpovídají publikovaným datům, studium chemického složení na elektronové mikrosondě zjistilo variabilní především obsah Fe_2O_3 (30,70–32,22 hm. %), As_2O_5 (42,27–46,02 hm. %), SiO_2 (0,04–3,24 hm. %), SO_3 (1,46–3,07 hm. %) a H_2O (24,25–25,32 hm. %), jeho stechiometrický vzorec je $\text{FeSi}_{(0,002-0,140)} \text{As}_{(0,925-1,009)} \text{S}_{(0,046-0,095)} \text{O}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (KOCOURKOVÁ *et al.* 2008, VÍŠKOVÁ 2013).

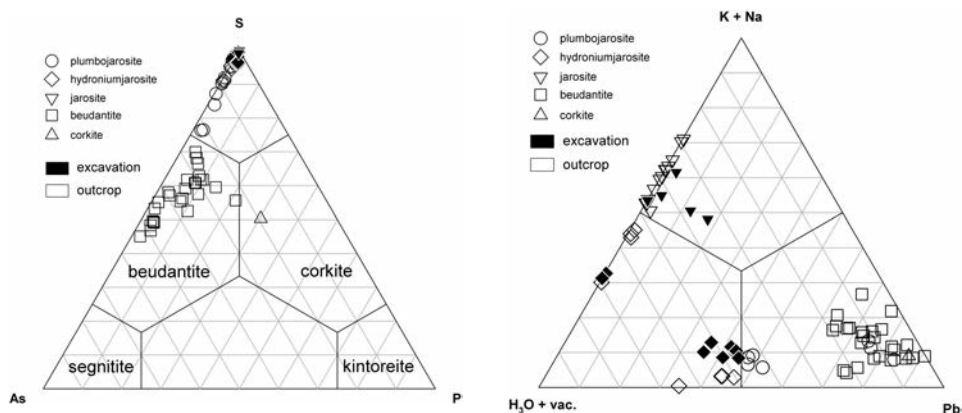
Pozice kaňkitu není v sukcesi sekundárních minerálů vždy jasná, pouze je zřejmé, že nejmladší složkou této asociace jsou amorfní fáze (hydro-)oxidů železa, lokálně s obsahem arzenu, tvořící celistvé agregáty.

4.4.4 Minerály jarosit $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - beudantitové $\text{PbFe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ skupiny

V profilech byly identifikovány chemickou analýzou, zčásti i rentgenometricky, celkem čtyři minerály jarosit-beudantitové skupiny: hydroniumjarosit, jarosit, plumbojarosit,

beudantit a corkit. Tvoří žluté nebo zelenožluté povlaky, sporadicky porézni agregáty. Na základě obsazení strukturních pozic ve vzorci lze rozlišit tři základní skupiny (obr. 6): pevný roztok jarosit-hydroniumjarositu, pevný roztok plumbojarosit-hydroniumjarositu a skupinu minerálů bohatých olovem (beudantit, corkit a plumbojarosit). Zatímco první dvě skupiny se vyskytují v obou profilech, poslední z nich se omezuje pouze na profil (b).

V profilu (a), byly zjištěny fáze chudé na arsen a olovo (obr. 6a). Mají zvýšené obsahy olova ($\leq 0,451$ apfu Pb) a relativně nízký draslík ($\leq 0,615$ apfu K). V profilu (b) je někdy obsah arzenu, fosforu a olova vyšší, zejména ve vzorcích s beudantitem a vzácně s corkitem. Převládá beudantit, jarosit ($\leq 0,703$ apfu K) a méně častý je plumbojarosit. Beudantit je bohatý na síru ($\leq 1,257$ apfu S) a může obsahovat menší množství draslíku ($\leq 0,267$ apfu K). Plumbojarosit je obohacen hydroniiovou složkou (od Pb-bohatého hydroniumjarositu do H_3O -bohatého plumbojarositu; obr. 6b).



Obr. 6. Ternární diagram pro jarosit-beudantitovou skupinu (SCOTT 1987): As-S-P - vlevo; $H_3O^+(Na+K)-Pb$ - vpravo (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Fig. 6. Triangular compositional diagrams for jarosite-beudantite subgroup minerals (SCOTT 1987): As-S-P diagram (left); $H_3O^+(K+Na)-Pb$ diagram (right), KOCOURKOVÁ *et al.* (2011).

Reprezentativní chemické analýzy zmíněných fází jsou uvedeny v tab. 4. Přestože ideální obsahy OH^- a H_3O^+ byly dopočteny (za předpokladu, že $(OH + Cl) = 6$ a $H_3O^+ = 1 - (Na + K + Ca + Pb + Ba)$, sumy oxidů jsou obvykle nižší než 100 hm. %. Nízké sumy vyplývají z nízké krystalinity, spolu s vysokým množstvím adsorbované vody na povrchu minerálních částic. Nízké sumy oxidů jsou pro hůře krystalické minerály běžným znakem, jen výjimečně jsou ale tyto výsledky publikovány (např. DOKOUPILOVÁ *et al.* 2007; FILIPPI *et al.* 2009).

4.5 Loužící experimenty

V profilu (a) jsou minimální hodnoty pH 1,93 v horizontu 5a se sekundárními minerály Fe^{2+} , jako je melanterit. V profilu (b) jsou hodnoty pH vyšší ve srovnání s profilem (a) a dochází v něm postupně ke snižování pH směrem do podloží (2,89). Vyšší pH v profilu (b) se zdá být důsledkem srážkových událostí, kdy je snížena kyselost vody.

Koncentrace **vápníku** při vyluhování je nízká, s maximálními hodnotami 32 ppm a 23 ppm v horizontech 5a a 5b (obr. 7a). Tyto hodnoty jsou příliš nízké na to, aby ukazovaly na rozpouštění sádrovce, spíše se mohou vztahovat k rozpouštění malého množství kalcitu, který bývá běžně uzavřen v sekundárních Fe^{3+} -oxohydroxidech. Koncentrace **draslíku** jsou nízké, s maximálními hodnotami v horizontech 5a a 5b, dosahující něco málo přes 1 ppm (obr. 7b).

Tabulka 4. Reprezentativní chemické složení minerálů jarosit-beudantitové skupiny (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).
Table 4. Representative composition of jarosite-beudantite group minerals (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

	B 1b	B 2b	B 3b	C 3b	P 2b	J 1a	J 5b	J 4b	H 3a	H 7b
K ₂ O	0,34	1,85	0,60	0,62	0,92	4,10	5,93	6,50	0,68	0,03
Na ₂ O	0,00	0,08	0,01	0,02	0,05	0,11	0,16	0,13	0,06	0,09
MnO	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00
ZnO	0,13	0,00	0,06	0,06	0,05	0,39	0,01	0,01	0,15	0,01
BaO	0,12	0,06	0,08	0,06	0,01	0,04	0,05	0,04	0,00	0,02
CaO	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02
CuO	0,92	0,30	0,42	0,35	3,75	0,53	0,35	0,83	1,13	2,22
PbO	26,92	21,83	25,25	28,36	24,45	7,14	0,16	0,00	11,38	11,84
Fe ₂ O ₃	29,13	35,18	33,09	23,74	31,77	38,15	44,75	43,41	32,45	30,28
Al ₂ O ₃	2,42	0,19	0,10	7,51	0,53	0,15	0,13	0,26	0,12	0,08
As ₂ O ₅	13,48	9,07	9,41	6,52	4,83	0,04	1,64	0,84	0,90	1,58
P ₂ O ₅	0,56	1,06	1,68	6,30	0,36	0,00	0,00	0,02	0,21	0,04
SiO ₂	2,09	0,35	0,12	0,16	0,41	0,09	0,07	0,06	1,19	0,95
SO ₃	9,84	16,06	14,30	11,79	19,69	28,95	30,75	30,79	22,03	23,56
Cl	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,05	0,02
H ₂ O	6,57	8,14	8,09	8,04	8,35	11,34	12,57	12,04	9,76	10,95
Celkem/Σ	92,55	94,19	93,23	93,57	95,16	91,04	96,57	94,96	80,13	81,76
K ⁺	0,059	0,267	0,090	0,090	0,133	0,481	0,632	0,703	0,101	0,005
Na ⁺	0,000	0,018	0,001	0,004	0,010	0,020	0,026	0,021	0,014	0,019
Mn ²⁺	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
Zn ²⁺	0,013	0,000	0,005	0,005	0,004	0,026	0,001	0,001	0,013	0,008
Ba ²⁺	0,006	0,003	0,004	0,003	0,000	0,002	0,002	0,001	0,000	0,001
Ca ²⁺	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002
Cu ²⁺	0,093	0,026	0,037	0,030	0,322	0,037	0,022	0,053	0,099	0,181
Pb ²⁺	0,973	0,664	0,796	0,868	0,747	0,177	0,004	0,000	0,356	0,344
Fe ³⁺	2,942	2,993	2,917	2,032	2,714	2,641	2,815	2,772	2,841	2,458
Al ³⁺	0,383	0,026	0,014	1,006	0,070	0,016	0,012	0,026	0,016	0,010
As ⁵⁺	0,946	0,536	0,576	0,388	0,287	0,002	0,071	0,037	0,055	0,089
P ⁵⁺	0,064	0,101	0,166	0,606	0,035	0,000	0,000	0,002	0,021	0,003
Si ⁴⁺	0,599	0,085	0,030	0,039	0,099	0,017	0,012	0,011	0,296	0,218
S ⁶⁺	0,990	1,363	1,257	1,006	1,678	1,998	1,928	1,961	1,924	1,908
Cl ⁻	0,005	0,000	0,003	0,003	0,001	0,000	0,000	0,002	0,010	0,003
H ⁺	5,880	6,141	6,324	6,096	6,327	6,961	7,007	6,816	7,573	7,885
O ²⁻	15,734	14,286	14,134	14,140	14,522	13,993	14,091	14,026	15,150	14,581

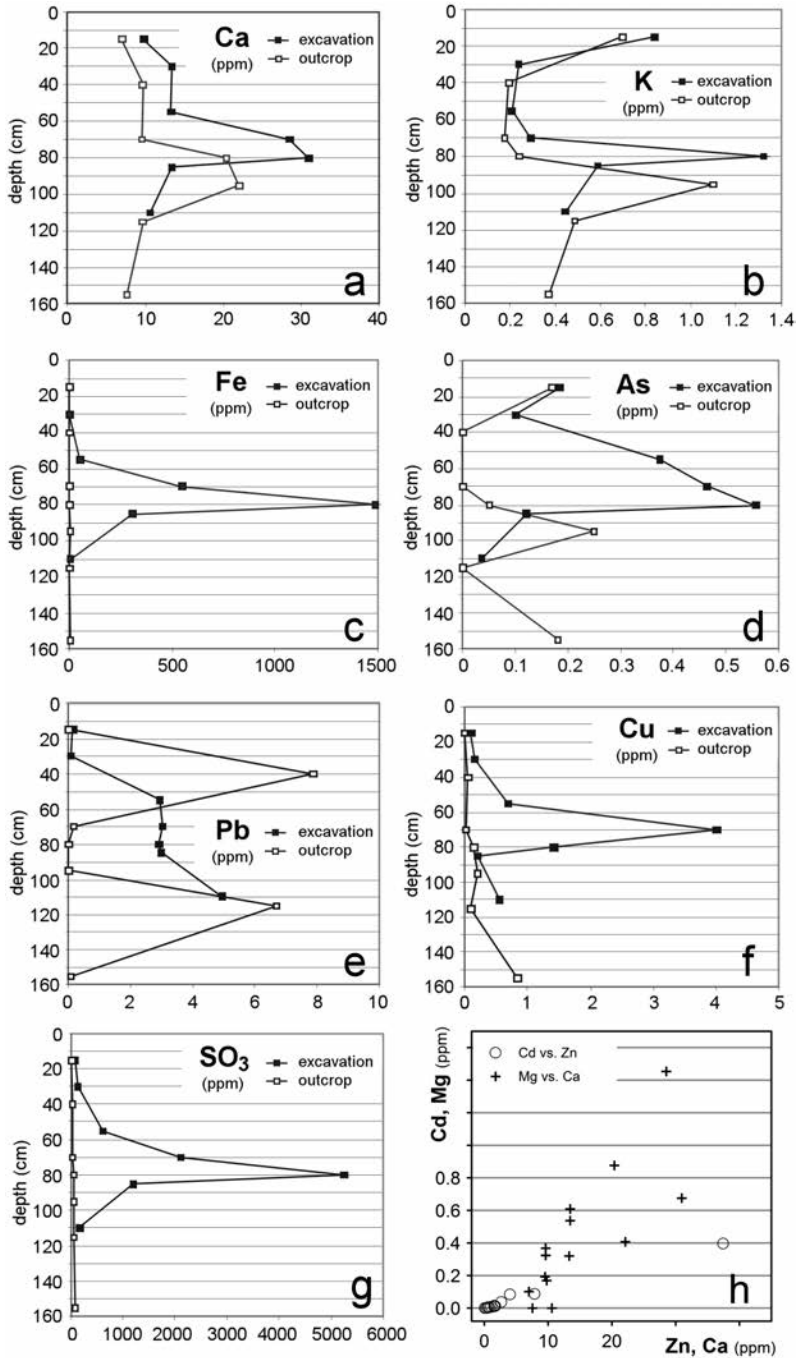
B – beudantit, beudantite; c – corkit, corkite; P – plumbojarosit, plumbojarosite;

J – jarosit, jarosite; H – hydroniumjarosit (bohatý Pb), hydroniumjarosite (Pb-rich)

Pravděpodobně to souvisí s přítomností jarositu a hydroniumjarositu, ale draslík také bývá částečně uvolňován z kationových strukturních pozic jílových minerálů.

Koncentrace **železa** je velmi nízká u obou profilů, s výjimkou vzorků 4a, 5a a 6a v profilu a. Maximální hodnoty jsou 1 488 ppm v horizontu 5a (obr. 7c). To souvisí s přítomností melanteritu, který je více rozpustný než Fe³⁺-oxohydroxidy a minerály jarosit-beudantitové skupiny. Velké množství uvolněného železa (až 5 239 ppm, není v grafu znázorněno), odpovídá horizontu s melanteritem.

V profilu (a) byl **arzen** zaznamenán v horní části profilu (horizonty 1a, 2a), kde je vázán na Fe³⁺-oxohydroxidy. Arzen se v těchto horizontech výrazně neuvolňoval při loužicích experimentech, což ukazují nízké koncentrace kolem 2 ppm (obr. 7d). Oproti tomu v hori-



Obr. 7. Výsledky loužících experimentů na vzorcích z obou studovaných profilů, (a) Ca, (b) K, (c) Fe, (d) As, (e) Pb, (f) Cu, (g) SO₃, (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Fig. 7. Results of leaching experiments of samples from both studied profiles (a) Ca, (b) K, (c) Fe, (d) As, (e) Pb, (f) Cu, (g) SO₃. (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

zontech 4a a 5a, který je obohacen primárními sulfidy (arzenopyrit a pyrit) je množství uvolněného arzenu vysoké (max. 0,56 ppm). V profilu (b) je arzen vázán na sekundární minerály arzenu, jako je skorodit, beudantit a kaňkit. Arzen je relativně stabilní v horizontu bohatém na beudantit, uvolňuje se z horizontů bohatých na jarosit a hydroniumjarosit.

Množství uvolněného **olova** jsou relativně stejná v obou profilech, v profilu (a) dosahují hodnoty max. do 5 ppm, v profilu (b) je obsah uvolněného olova max. 8 ppm (obr. 7e). Obsah olova uvolněného z profilu a z horizontů s anglesitem je relativně konstantní (~ 3,0 ppm). Pouze v horizontu 7a, kde je olovem bohatý hydroniumjarosit, koncentrace olova je vyšší ve výluzích a dosahuje 5 ppm. V profilu (b) se Pb uvolňuje z plumbojarositu a jeho koncentrace se pohybuje od 7 do 8 ppm. Koncentrace uvolněné **mědi** jsou obecně nízké do < 2 ppm (obr. 7f). Výjimkou je vzorek z horizontu 5a, kde koncentrace dosahují 4 ppm. To je způsobeno důsledkem rozpouštění melanteritu, který obsahuje měď a rovněž **zinek**. Nejvyšší obsahy louženého **anionu** SO_4^{2-} (5 300 ppm) korelují s horizontem 5a, kde jsou největší obsahy sulfidů a melanterit (obr. 7g).

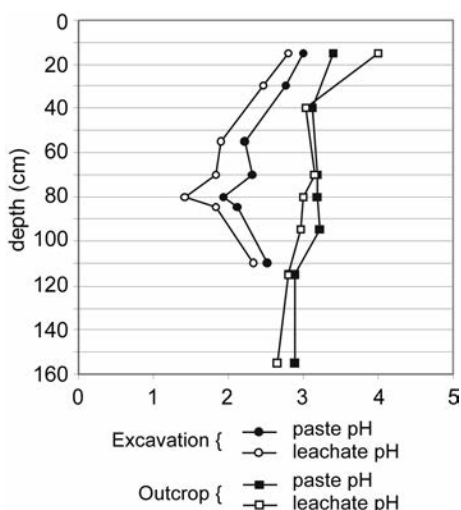
Vývoj hodnot pH materiálu (tzv. paste pH, viz. metodika) a pH, měřeného ve výluzích po osmidenním loužení s poměrem voda/pevná fáze 3 : 1 z jednotlivých horizontů v profilech (a) a (b) jsou uvedeny na obr. 8. Hodnoty pH jsou mírně vyšší než pH u loužicích experimentů, což je pravděpodobně výsledkem delší interakce voda/pevná fáze během vyluhování.

5. DISKUSE

Sekundární arzenové mineralizace jsou známy jak z čistě přírodního prostředí, tak z prostředí antropogeneze. Nejbohatší asociace As-minerálů se vyskytují v supergenních zónách geochemicky bohatých polymetalických a uranových ložisek (u nás např. v Jáchymově). V minulosti byly často studovány mineralogicky a byla z nich popsána velmi pestrá asociace As-supergenních minerálů (ONDRUŠ *et al.* 1997, DRAHOTA a FILIPPI 2009).

Mineralogicky relativně chudé na sekundární minerály As jsou naopak odvaly po těžbě rudních ložisek s jednoduchou As-mineralizací (arzenopyrit + pyrit, příp. löllingit), kde As-sulfidy tvoří nevtaný odpad po těžbě a zpracování polymetalických rud a zlata. Vyznačují se převážně (sub)recentním vznikem sekundárních arzenových minerálů a hlavně špatně mineralogicky definovatelných, nedokonale krystalických a amorfních fází s kolísavým podílem arzenu, síry a dalších prvků. S těmito odvaly prostorově souvisí i kontaminace jejich okolí arzenem z doprovodných úpravárenských procesů (VÍŠKOVÁ 2013). Takovým lokalitám byla věnována pozornost mineralogů teprve v nedávné době a to z pohledu environmentální zátěže. Můžeme je rozdělit do 3 skupin:

- 1) historické odvaly vytěženého, často navětralého materiálu (nehomogenní, granulometricky silně variabilní, s nerovnoměrným zastoupením neutralizačních složek (karbonátů);



Obr. 8. Hodnoty naměřeného pH ve studovaných profilech (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Fig. 8. Values of pH in studied profiles (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

- 2) úpravárenské odvaly – např. odpady po drcení a mletí, flotaci (velikostně stejnorodější, spíše homogenní)
- 3) odvaly materiálu prošlého chemickou nebo jinou úpravou, např. pražením (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Nejméně jsou prostudované odvaly *skupiny (1)*. Pocházejí většinou z historicky těžebních ložisek polymetalických, arzenových a zlatých rud, která byla dobývána jednoduchými metodami a odpadový materiál z nich byl jen někdy drcen a jinak dále neupravován. Kromě ložiska Dlouhá Ves a částečně známých lokalit v blízkém okolí Kutné Hory (srov. PAULIŠ 1997, LOUN *et al.* 2010, VÍŠKOVÁ 2013) k nim u nás náleží např. rudní lokalita Jáchymov-ložisko Giftkies (DRAHOTA *et al.* 2012). Další podobnou lokalitou jsou odvaly polymetalického ložiska Stara Góra, Radzimowice, Polsko. Byly na nich identifikovány supergenní arzeničnany jako skorodit, dva typy kaňkitu, pitticit a zýkait. Asociaci doplňují sádrovec, melanterit, jarosit a goethit (SIUDA 2004).

Příkladů lokalit *skupiny (2)* existuje celá řada. Jde většinou o velkoobjemové odvaly relativně jemnozrnného materiálu prošlého mletím a flotací, představující velká environmentální rizika a proto byla intenzivně studována. Minerální asociace s arzenem bývají obvykle jednoduché, z primárních fází bývá zastoupen arzenopyrit, někdy As-pyrit a löllingit. Malá zrnitost odpovídá vysokému reakčnímu povrchu zrn arzenopyritu. Ze sekundárních (sub-recentních) minerálů arzenu dominuje na většině lokalit skorodit, As-jarosit a zejména AISA, jako je tomu např. na lokalitě Snow Lake, Kanada (SALZSAULER *et al.* 2005). Bohatší minerální asociaci se vyznačují např. četné odvaly po těžbě zlata v Novém Skotsku, které byly podrobně prostudovány. Vedle skoroditu a amorfních vodnatých Fe-arzenátů tam byl zjištěn též kaňkit, farmakosiderit, yukonit, amorfni Ca-Fe-arzenáty a arzenopyrit. Menší část arzenu je obsažena v goethitu, lepidokrokitu, akaganéitu, jarositu, tooleitu a realgaru (WALKER *et al.* 2009). Velmi podrobně byla prostudována lokalita Berikul, Rusko, kde odpady obsahovaly značný podíl (40–45 hm. %) jemnozrnných reziduálních sulfidů s velkým reakčním povrchem vzniklým při mletí (GIERÉ *et al.* 2003, SIDENKO *et al.* 2005). Oxidace sulfidů tam produkovala ve vodách mj. až 22 g/l As! Arzen je vysrážen hlavně ve spodních částech odvalu v podobě AISA, v nichž kolísá obsah Fe a As (11–22 hm. %), zatímco obsah síry zůstává konstantní (5,4–5,8 hm. %). Arzen je rovněž akumulován v jarositu-beudantitu (GIÈRE *et al.* 2003). Detailní studium vzniku a struktury As-obtuhujících vodnatých Fe³⁺ oxidů z jemnozrnných odpadů z lokality Pezinok, Slovensko, publikovali MAJZLAN *et al.* (2007). Tyto As-fáze jsou amorfni, teprve s rostoucím stářím a rekrystalizací se v nich As stává snáze loužitelným. To by mělo být bráno v úvahu při řešení dlouhodobého chování arzenu v depozitech různého typu a složení (LANGMUIR *et al.* 2006, MAJZLAN *et al.* 2007, FLAKOVÁ *et al.* 2012). Z českých lokalit může sloužit za příklad Přebuz u Nejdku, studovaná zejména ŠREINEM *et al.* (1999) a detailně FILIPPIM (2004). Sekundární arzenová mineralizace se vytvořila v zásobníku jemně mletého arzenopyrit-löllingitového koncentrátu s obsahem 65 hm. % As, jako vedlejšího produktu po separaci kasiteritu. Jako hlavní sekundární fáze byly identifikovány skorodit, arzenolit, kaatialait; vyskytl se též bukovskýit, ryzí síra a coquimbit (ŠREIN *et al.* 1999, FILIPPI 2004).

Z lokalit *skupiny (3)* poskytla zajímavé informace např. lokalita Rabbit Lake, Saskatchewan, Kanada (uranové ložisko), kde byl na rozsáhlém odvalu (425 × 300 × 91 m) deponován jemně namletý materiál, neutralizovaný v několika stadiích (pH 4, 8 a 10). Koncentrace arzenu v pórových vodách kolísaly od 11–18 mg/l v závislosti na vysrážených As-fázích. Tyto fáze, složením odpovídající Fe-oxohydroxidům a hlavně Ca₄(OH)₂(AsO₄)₂ • 4H₂O souvisely s umělou neutralizací za účasti Ca a jsou schopny dlouhodobě stabilizovat obsah As v pórové vodě (DONAHUE a HENDRY 2003). V souvislosti s úpravou Au rud se do prostředí okolí lokality Blackwater, Nový Zéland, dostávalo větší množství As (26–40 hm. %) v podobě As₂O₃ (arzenolitu); v prachu byl zastoupen běžně i skorodit (HAFFERT a CRAW 2008).

Mineralogickým studiem mineralizací na Českomoravské vrchovině se zrudněním s arzenopyritem (asociace: křemen + pyrit + arzenopyrit + sfalerit + galenit) nebylo zjištěno

významnější zastoupení sekundárních minerálů arzenu, což je v souladu s názorem HOLUBA (2007) o nevyváženém vývoji supergenních mineralizací na rudních výskytech v této oblasti. Ten upozornil, že větší obohacení supergenezí ovlivněných rudních sekundárními fázemi arzenu je známé jen ve zvětrávací zóně ložiska Dlouhá Ves, která byla nafárána šachticí Š-2 v úrovni -25 m (HOLUB 2007). Z těchto míst je však znám pouze ojedinělý farmakosiderit (FOJT 1960). Na všech ostatních studovaných lokalitách byl jediným identifikovaným minerálem pouze skorodit, tvořící převážně tenké povlaky na zrnech arzenopyritu a v jeho nejbližším okolí. Výjimkou byly pouze ojedinělé výplně dutin tvořené skoroditem v křemenné žilovině u Jezdovic, ve které relikty arzenopyritu ani jiného primárního As-minerálu nebyly zjištěny (KOCOURKOVÁ a HRAZDIL 2009).

Podrobně zkoumané odvaly v Dlouhé Vsi mají některé společné rysy s lokalitami mimo Českomoravskou vrchovinu, ale zároveň se i v některých aspektech podstatně liší. Zřetelným rozdílem je zejména skutečnost, že jinde se As-minerály vytvořily v důsledku zvětrávání relativně jemnozrnného materiálu, příp. materiálu vzniklého různými úpravárenskými postupy.

Zajímavé je porovnání chování arzenu mezi odvaly na lokalitě *Dlouhá Ves a Kaňk u Kutné Hory* (VÍŠKOVÁ 2013).

Vývoj odvalu byl v případě Kaňku oproti Dlouhé Vsi zhruba desetkrát delší (od uložení uplynulo cca 500 let). Odpovídá tomu vysoký stupeň zvětrávání arzenopyritu, resp. vyšší poměr kaňkit/skorodit na Kaňku a celkově bohatší asociace As-obstávající supergenních minerálních fází. Vyšším zastoupením jemněji zrnitých frakcí a celkovou asociací minerálů se některé části odvalů na lokalitě Kaňk blíží spíše úpravárenským odvalům (VÍŠKOVÁ 2013). Nejvýznamnějším mineralogickým fenoménem lokality Kaňk je však výskyt *bukovskýitu* v agregátech o velikosti řádově v dm^3 , které nejsou v takovém množství známy z žádné světové lokality (srov. DRAHOTA a FILIPPI 2009). Jsou omezeny jen na dva z desítek tamních samostatných odvalů. Za zmínku stojí rovněž skutečnost, že není v asociaci doprovázen žádnými jinými As-fázemi (jen lokálně jej povléká pitticit – z mineralogicko-geochemického hlediska jde u *bukovskýitu* vlastně o „krystalickou formu“ pitticitu, kterou lze pokládat za produkt „vyzrávání“ původní gelové substance). S výjimkou malého množství fosforu (< cca 0,124 apfu P) a křemíku (< 0,045–0,573 apfu Si) *bukovskýit* neobsahuje ve větším množství jiné elementy; fosfor byl navíc nově zjištěn na téměř odvalu v lokálně přítomném brushitu, identifikovaném RTG (VÍŠKOVÁ 2013). Je velmi pravděpodobné, že vznik velkých hlíz *bukovskýitu* na Kaňku byl ovlivněn výraznou antropogenní činností, nejspíše dobývacími metodami spojenými se „sázením ohně“ (viz. nálezy četných uhlíků, vysoký podíl jílového materiálu, příp. též hlin s organickou příměsí fosforu, LOUN 2010, MAJZLAN *et al.* 2012, srov. též VÍŠKOVÁ 2013). Na jeho vznik mohly mít vliv i mikrobakteriální procesy, podobně jako se předpokládá na lokalitě Carnoulés (Pb-Zn) poblíž Gardu ve Francii (LEBLANC *et al.* 1996).

Naproti tomu odvalový materiál v Dlouhé Vsi je velmi heterogenní, relativně hrubozrnný a má jednodušší mineralogické složení. Tato heterogenita odráží původní zdroj a uložení materiálu (netříděné odvaly hlušiny), nepřítomnost dokonale vyvinuté oxidační zóny a omezenou cirkulaci vody v rámci odvalu (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011, VÍŠKOVÁ 2013). Zejména na odvalu č. 1, ale i na západní části odvalu šachtice Š-2 na rozdíl od Kaňku jako nositel arzenu zřetelně dominují Fe^{3+} -oxohydroxidy a pitticit, příp. jarosit, zatímco skorodit a zejména kaňkit jsou v těchto místech zcela výjimečné (PAULIŠ *et al.* 2005, KOCOURKOVÁ *et al.* 2008, KOCOURKOVÁ *et al.* 2011). Rozsáhlý odval č. 1 je tvořen značně hrubozrnným materiálem s četnými kavernami, které byly dříve při povrchu částečně vyplněny i sulfáty železa, jako je melanterit, alunogen a rozenit (HOUZAR *et al.* 2011). Ve studovaných profilech (odval šachtice Š-2, profily a, b) jsou vedle hlavního nositele arzenu jarositu a goethitu, přítomny také (sub)recentní Fe^{2+} sulfáty (na Kaňku zjištěny nebyly). V profilu (b) je více skoroditu a jarosit-beudantitu, příp. kaňkitu. Jejich celkové množství je však ve srovnání se studovaným odvalem na Kaňku výrazně menší. V obou profilech převládá spíše jemno-

zrnný materiál s relikty křemenné žiloviny a alterované rudy, rozptýlené v jílovité základní hmotě spolu s minerály jarosit-beudantitové skupiny. Počáteční obsah sulfidů byl odhadnut na ~ 10–20 hm. % a obsah uhličitánů byl od 1 do 2 hm. % (ústní sdělení B. Fojt). V obou profilech je v některých vrstvách viditelná původní stratifikace se zachovalými As-Pb-Zn-Cu sulfidy, např. s relativně čerstvým pyritem a arzenopyritem. Zvětrávací procesy tuto stratifikaci významněji nenarušily. Tyto procesy proběhly relativně rychle během 2–3 let po uložení materiálu v r. 1966 a od té doby se viditelný stav odvalu nezměnil (ústní sdělení tehdejšího provozního geologa M. Holuba).

V Dlouhé Vsi byl jediným primárním minerálem arzenu arzenopyrit. Jeho obsah v žilovině dosahuje maximálně několik %; vyskytují se i masivní agregáty čisté „lité rudy“; podíl zrudněné žiloviny v odvalu silně kolísá. Obsahy arzenu v doprovodném pyritu jsou nízké ($\leq 0,2$ hm. % As). Zvětrávání arzenopyritu souviselo mj. s režimem kyslíku v odvalu. Kyslík může do odvalového materiálu přecházet difúzí a konvekci (SRACEK *et al.* 2004a). Konvekce je zvláště důležitá v blízkosti svahu odvalu, a v případě zvýšené teploty (DOKOPILOVÁ *et al.* 2007). Převážná část odvalu v Dlouhé Vsi je reprezentována profilem (a), ve kterém je pronikání kyslíku difúzí z povrchu omezeno; kyslík je spotřebováván v horní části profilu a hlavními sekundárními fázemi bohatými na arzen jsou Fe^{3+} -oxohydroxidy a goethit. Ve výchozovém profilu (b) na boku odvalu, více vystaveném atmosférickým vlivům, byl arzenopyrit zpočátku oxidován kyslíkem a stupeň jeho oxidace je vysoký v celém profilu až po základnu. Reakční lemy vznikající na jeho povrchu jsou mocnější (řádově až mm), složené ze skoroditu a kaňkitu.

Oxidace arzenopyritu v prostředí roztoků s vysokým podílem iontů Fe^{3+} je důležitá v podmínkách při $\text{pH} < 3,0$ (CORKHILL a VAUGHAN 2009; YU *et al.* 2004); tyto hodnoty pH jsou typické pro studovaný odval v Dlouhé Vsi. V pokročilejších stádiích takového zvětrávání vznikají v blízkosti arzenopyritových zrn také Fe^{3+} -oxohydroxidy, v případě vyšší aktivity S v pórových roztocích také pitticit a částečně i goethit. Chování arzenu závisí na variabilním množství primárního arzenopyritu uvnitř odvalu, jeho zrnitosti a na rozpustnosti srážených sekundárních minerálů. Obsahy arzenu v sekundárních fázích jsou nižší v profilu (a) s omezeným přístupem kyslíku, nižším stupněm oxidace arzenopyritu a menším množstvím vysrážených sekundárních minerálů než v profilu (b), kde bylo více kyslíku pro oxidaci arzenopyritu. Postdepoziciční stratifikace v podílu As téměř neexistuje, pravděpodobně v důsledku omezené migrace descendentních vod uvnitř odvalu. Není příliš pravděpodobné, že by byl na odvaly vyvezen materiál vzniklý převážně už v oxidační zóně ložiska. Jednak z dob nového geologického průzkumu není známo, že by byl až na výjimky takový materiál na lokalitách zastižen (srov. HOLUB 2007), jednak se v odvalu nacházejí místy ve větším množství i relativně nezářivé ruly s vtroušeninami nepatrně zvětralého pyritu, příp. pyrotinu; nikdy nebyl nalezen ani „gossanový“ limonit. Minerální asociace je relativně jednoduchá. Reakce, vedoucí ke vzniku supergenních minerálů arzenu, odpovídaly chemickému systému As-Fe-S- H_2O -(Pb), omezeně se uplatnil i sodík v natrojarositu a draslík v jarositu, příp. farmakosideritu, výjimečně je zastoupen i fosfor a to v corkitu. Ze supergenních minerálů převládá skorodit, často v asociaci s arzenopyritem, vystupujícím jako reliktní minerál. Samostatně a se skoroditem se vyskytuje i kaňkit, příp. „přechodné fáze“ mezi kaňkitem a skoroditem s různým podílem molekulární H_2O . Dále se vyskytují minerály jarositové skupiny (hydroniumjarosit, natrojarosit a jarosit), místy s obsahem arzenu ($\leq 0,087$ apfu As). V případě fází s olovem lze zmínit beudantit a plumbojarosit ($\leq 0,287$ apfu As).

Identifikace důležitých nositelů arzenu, vesměs nedokonale krystalických až amorfních rezavě zbarvených Fe-fází, byla komplikovaná. Z minerálů byl poměrně přesně určen jen špatně krystalický, resp. nanokrystalický goethit a pitticit (*jde v současnosti o platný, ale nepřesně definovaný minerál - amorfní arzenosulfát Fe^{3+}*). Daleko častější jsou však nehomogenní, často až amorfní Fe-(S)-(As) fáze, zahrnované v literatuře pod pojem AISA (viz. Metodika) a to v případě, že mají podstatnější podíl S; častěji jsou označovány souborně jako tzv. Fe^{3+} -oxohydroxidy.

Chování As odpovídá multifázovému vývoji zvětrávacích procesů:

- a) V první fázi došlo ke zvětrávání primárního arzenopyritu. Jeho průběh byl podstatně ovlivněn zejména mikrostrukturou a texturou rudniny. Masivní typ arzenopyritu se pokrývá úzkou zónou až tenkým (řádově μm) povrchovým „filmem“ skoroditu, který omezuje, resp. prakticky zastavuje jeho další přeměnu. Arzenopyrit je tak při změnách pH-Eh ve skutečnosti stabilnější, než by odpovídalo starším teoretickým a experimentálním poznatkům (srov. CRAW *et al.* 2003). Naopak drobnější arzenopyrit vtoušený do rudniny se často rozpadá mechanicky, čímž uvolňuje prostor infiltraci fluidní fáze a je posléze z žiloviny zcela vyloučen. Obvykle jediný produkt zvětrávání – skorodit – tvoří povlaky a drobné agregáty v blízkém okolí. Dalším důležitým faktorem může být zejména přítomnost pyritu v asociaci. Zvětrávání je v tomto případě velmi intenzivní, As se váže převážně do minerálů *jarosit-beudantitové skupiny*. Arzen je ve skoroditu a beudantitu relativně stabilní. Naopak více se uvolňuje během loužení z jarositu a hydroniumjarositu. Dlouhodobá stabilita druhotných fází jako je skorodit a beudantit je otázkou pro budoucí výzkum, ale loužicí experimenty již naznačily inkongruentní rozpouštění Pb, As-jarositu v kyselých podmínkách, při kterém vzniká anglesit a Fe^{3+} -hydroxidy (SMITH *et al.* 2006). Tam, kde byl v asociaci obsažen pyrit, vznikají velmi často (i přímo na arzenopyritu) rezavě hnědé povlaky hydratovaných fází s Fe^{3+} (příp. goethit nebo pitticit).
- b) V intimní asociaci se skoroditem se často vyskytuje jemu blízká As-fáze, popsána jako minerál *kaňkit*, která může místy i převládat. Tento minerál je možno více či méně přesně identifikovat rentgenometricky, avšak chemické analýzy po přepočtu neposkytují jednoznačné stechiometricky stále výsledky; patrně podíl molekulové vody (ve vzorci se udává $3,5 \text{H}_2\text{O}$ v kaňkitu, ČECH *et al.* 1976) není stálý. Problém bude moci být řešen až po vypřesnění struktury kaňkitu.
- c) Výše uvedené minerály, jak skorodit, tak zejména As-obahující jarosit nebo hydroniumjarosit, podléhají místy další alteraci a mobilizovaný arzen (a také sira) se stávají součástí nedokonale krystalických až *amorfních Fe^{3+} -oxohydroxidů*, v nichž je arzen relativně stabilní. Tyto Fe^{3+} minerální fáze a rovněž *goethit* jsou běžné v profilu (b), ale v profilu (a) se nacházejí pouze v horní části. Tyto minerály však častěji vznikají recentně přímo z pórových vod cirkulujících odvalem. O jejich stabilitě a strukturním vývoji není mnoho známo, jednou z mála výjimek je publikace MAJZLANA *et al.* (2007).

V místech, kde je vedle arzenu přítomno v pórové vodě navíc olovo (rozpuštění galenitu), vznikají při nízkém pH (~ 3) minerály: plumbojarosit-jarosit-beudantit. Tyto minerální fáze jsou hojné v profilu (b). Substituce S-As a Pb-K (Na , vac. , H_3O^+) v minerálech jarositové skupiny usnadňuje začleňování arzenu a olova do jarositu (JAMBOR a DUTRIZAC 1983, RATTRAY *et al.* 1996). Na rozdíl od As^{5+} v beudantitu, může být As^{5+} vázaný v hydroniumjarositu relativně jednoduše mobilizován (GRAFE *et al.* 2008). Beudantit byl např. nalezen spolu s bukovskýmitem v Pb-Zn dolu Carnoules v Gardu, Francie, kde jmenované fáze asociují se skoroditem vysráženým z kyselé důlní vody (LEBLANC *et al.* 1996). V Berikulu na Sibiři je většina olova zachycena v jarosit-beudantitovém pevném roztoku (GIERÉ *et al.* 2003). Postupný nárůst arzenu a olova v amorfních sulfoarzenátech a jejich obsahů v minerálech jarosit-beudantitové skupiny pozorované v Berikulu byl interpretován jako důsledek pomalého odpařování vody a rozdělení těchto prvků do pevného roztoku. Současná akumulace anglesitu v hlubší části profilu v Dlouhé Vsi s relikty sulfidů a melanteritem pravděpodobně souvisí zejména s nízkou fugacitou kyslíku, a v důsledku toho nízká koncentrace Fe^{3+} v pórové vodě zabránila srážení beudantitu (VÍŠKOVÁ 2013).

Loužicí experimenty prokázaly variabilní obsahy prvků v původním materiálu, zejména pokud jsou přítomny ve snadno rozpustné formě (např. Fe-sulfát). Původní hodnoty pH v odvalech (1,9–3,4) jsou určeny poměrem pyrit/arzenopyrit v odvalovém materiálu. Ke snižování pH dochází během rozpouštění pyritu, ale pouze nepřímým snižováním pH během oxidace Fe^{2+} a srážení hydroxidu železitého během rozpouštění arzenopyritu. Hodnota pH

ve výluzích (1,5–3,8) je mírně nižší, což je pravděpodobně způsobeno delší interakcí voda/pevná fáze během vyluhování. Arzen byl při loužících experimentech na lokalitě Dlouhá Ves relativně nemobilní – ve výluhu kolísá jeho koncentrace od 0,04 do 0,56 ppm As v profilu a hodnotami od meze detekce do 0,25 ppm ve výluzích z profilu (b). Maximální hodnoty arzenu v loužících experimentech jsou v horizontech obsahujících jarosit a hydroxymjarosit. V kontrastu s tím, obsahy arzenu uvolněného při loužení jsou nejnižší v horizontech obsahujících Fe^{3+} -oxohydroxidy a částečně beudantit. Také byla zjištěna vzájemná korelace mezi některými komponenty, např. Zn a Cd, nebo Mg a Ca (obr. 7h). Zvláště rozpustný je materiál z horizontu označeném 5a v profilu (a), kde je akumulován melanterit. Jeho rozpouštění mělo za následek nárůst obsahu sulfátu až na 5 239 ppm, a zvýšení obsahu mědi v roztoku. Distribuce a uvolňování mědi a zinku z melanteritu byla popsána z Iron Mountain, Kalifornie, USA (ALPERS *et al.* 1994).

6. ZÁVĚR

Lokalita Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu je příkladem vývoje sekundární As-mineralizace na odvalech po těžbě arzenem bohatých polymetalických rud po dobu 50 let od ukončení těžby. Jediným primárním nositelem As na ložisku byl arzenopyrit (vtroušený i masivní), doprovázený sulfidy Fe v převládající křemenné žilovině; ložisko nemělo podstatně vyvinutou oxidační (gossanovou) zónu.

Minerální asociace As-minerálů je poměrně chudá, s dominujícím skoroditem, příp. kaňkitem, minerály jarosit-beudantitové skupiny, s goethitem, pitticitem, blíže neurčenými fázemi Fe^{3+} -oxohydroxidy, případně s podílem síry (AISA).

Odvaly reprezentují méně „vzrálé“ stádium zvětrávání relativně hrubozrnného heterogenního materiálu. Odvalový materiál měl na počátku vysoké obsahy sulfidů, zejména pyritu, pyrhotinu, arzenopyritu, sfaleritu a nízký obsah karbonátů. Zvětrávací procesy byly ovlivněny zrnitostí odvalu (měla mj. vliv na průsak srážkových vod) a poměrem pyrit/arzenopyrit, což platí zejména pro variabilní obsahy vtroušeného arzenopyritu. Vysoký obsah pyritu zvyšoval poměr S/As a vedl ke vzniku minerálů jarositové skupiny. Zásadně ovlivnil produkci vysoce kyselých pórových vod mobilizujících nejen arzen, ale i olovo, měď, zinek a kadmium. Naopak, tam kde byl ve větší míře přítomen masivnější arzenopyrit, je povlákán skoroditem a/nebo jinými Fe-As fázemi už v rané fázi svého rozpouštění, což limituje jeho další oxidaci.

Hlavní sekundární As-fáze identifikované v profilu (a), lokalizované ve vyšších horizontech, byly goethit a Fe^{3+} -oxohydroxidy s podílem As, včetně různých nestechiometrických fází sorbujících As. Uprostřed profilu byly redukčnější podmínky indikovány melanteritem (Fe^{2+}) v asociaci s relikty pyritu. Melanterit je vysoce rozpustný v cirkulující vodě již za nízkých teplot a snadno při rozpouštění uvolňuje zinek a měď. Naopak minerály jarositové skupiny byly nalezeny ve spodní části profilu, pravděpodobně v důsledku snížení průtoku kyselých vod přes ubývající makropóry v hutnějším odvalovém materiálu.

V celém profilu (b) dominují, vedle lokálně zastoupeného skoroditu, jako nositelé As minerály jarosit-beudantitové skupiny. Minerály s Fe^{2+} , jako je např. melanterit, nebyly nalezeny vůbec.

Koncentrace As uvolněného při experimentálním loužení materiálu z jednotlivých vrstev profilů v neionizované vodě byly nízké. Maximální hodnoty arzenu (0,6 ppm As) byly naměřeny v horizontech s jarositem a relikty arzenopyritu. V kontrastu s tím byly minimální hodnoty arzenu (As na hranici až pod mezí detekce) uvolňovány z horizontů s beudantitem a skoroditem. Rozdíly v minerální asociaci mezi oběma profily jsou spojeny s bohatým zásobováním kyslíku a loužením v profilu (b), kde vznikají kromě skoroditu/kaňkitu pouze minerály jarosit-beudantitové skupiny. Vznik beudantitu závisí na vysoké aktivitě Pb^{2+} a Fe^{3+} v pórové vodě.

Arzen je na studovaných odvalech relativně pevně vázán v minerálech stabilních za proměnlivých podmínek, od silně redukčních (arsenopyrit) až po oxidační (jarosit-beudantit, pitticit). Jako dlouhodobě nejstabilnějšími minerály se z hlediska vazby arzenu jeví skodit a beudantit. O něco větší mobilitu má pouze arzen vázaný na málo stabilní nedokonale krystalické až amorfni fáze (Fe^{3+} -oxohydroxidy, pitticit), často recentní geneze a podléhajících snadněji změnám režimu a vývoje pH-Eh pórových a infiltrujiících vod. Prezentované výsledky potvrdily význam studia mineralogické kontroly mobility arzenu, nicméně dlouhodobá stabilita sekundárních As-minerálů zůstává vážným problémem, kterému by měla být do budoucna věnována pozornost.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Moravské zemské muzeum (DKRVO, MK000094862). Děkuji doc. RNDr. Z. Lososovi, CSc., za odborné konzultace a připomínky a prof. Ing. O. Šráčkovi, Ph.D., M. Sc. za pomoc a diskusi geochemické problematiky. Dále bych poděkovala svým kolegům a spolupracovníkům: RNDr. Stanislavovi Houzarovi, Ph.D., Janu Cempírkovi, Ph.D., Janu Filipovi, Ph.D. a Mgr. Vladimírovi Hrazdilovi za podporu a spolupráci při řešení dílčích problémů. Děkuji rovněž oběma recenzentům, prof. B. Fojtovi a dr. K. Malému, jak za odborné připomínky, tak i za upozornění na formální nedostatky práce. V neposlední řadě děkuji své rodině a manželovi, kteří mě podporovali v dokončení této práce v období mateřské dovolené.

LITERATURA

- ALPERS, C. N., NORDSTROM, D. K., JAMBOR, J. L., 1994: Secondary minerals and acid-water chemistry. - In: Jambor, J. L., Blowes, D. W. (Eds.), Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste. - *Mineral. Assoc. Can.*, 247-270.
- APPELO, C. A. J., POSTMA, D., 2005: Geochemistry, groundwater and pollution. - 2nd Edition, A. A. Balkema Publishers, 649 p.
- BERNARD, J. H., 2000: Minerály České republiky, stručný přehled. - Academia, Praha, 186 p.
- BERNARD, J. H., POUBA, Z., 1986: Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masivu. - Academia, Praha, 320 p.
- BERNARD, J. H., KODĚRA, M., KOPECKÝ, L., 1981: Minerály hydrotermální. In: Bernard J. H. (ed.): Mineralogie Československa. - Academia, 185-438.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAYNA, S. J., WINLAND, R. L., WOLF, M., 1996: Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2111-2121.
- BURKART, E., 1953: Moravské nerosty a jejich literatura. Mährens Minerale und ihre Literatur. - Nakl. ČSAV, Praha, 1008 p.
- CORKHILL, C. L., VAUGHAN, D. J., 2009: Arsenopyrite oxidation - a review. - *Appl. Geoch.* 24, 2342-2361.
- CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U., 2003: The Iron Oxides: Structure, Properties and Reactivity. - Willey-VCH, 664 p.
- CRAW, D., FALCONER, D., YOUNSON, J. H., 2003: Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment and field observations. - *Chem. Geol.* 199, 71-82.
- ČECH, F., JANSÁ, J., NOVÁK, F., 1976: Kaňkite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$, a new mineral. - *N. Jb. Miner. Mh.* 1976, 426-436.
- DOKOUPÍLOVÁ, P., SULOVSKÝ, P., 2007: Minerály skupiny jarositu ze sulfidických paragenezí východní části Českého masivu. - *Acta. Mus. Morav., Sci. geol.*, 92, 75-91.
- DOKOUPÍLOVÁ, P., SRACEK, O., LOSOS, Z., 2007: Geochemical behaviour and mineralogical transformations during spontaneous combustion of a coal waste pile in Oslavany, Czech Republic. - *Mineral. Mag.* 71, 443-460.
- DONAHUE, R., HENDRY, M. J., 2003: Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailings, Saskatchewan, Canada. - *Appl. Geoch.*, 18, 1733-1750.
- DRAHOTA, P., FILIPPI, M., 2009: Secondary As minerals in the environment: a review. - *Environment International*, 35, 1243-1255.

- DRAHOTA, P., FILIPPI, M., ETTLER, V., HOVEC, J., MIHALJEVIČ, M., ŠEBEK, O., 2012: Natural attenuation of arsenic in soils near a highly contaminated historical mine waste dump. - *Science of the Total Environment*, 414, 546-555.
- FARKAS, I. M., WEISZBURG, T. G., PEKKER, P., KUZMANN, E., 2009: A half-century of environmental mineral formation on a pyrite-bearing waste dump in the Mátra Mountains, Hungary. - *Can. Mineral.* 47, 509-524.
- FILIPPI, M., 2004: Oxidation of the arsenic-rich concentrate at the Přebuz abandoned mine (Erzgebirge Mts., CZ): mineralogical evolution. - *Science of the Total Environment*, 322, 1-3, 271-282.
- 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.
- FLAKOVÁ, R., ZENISOVA, Z., SRACEK, O., KRČMAR, D., ONDREJKOVA, I., CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., FENDEKOVA, M., 2012: The behavior of arsenic and antimony at Pezinok mining site, southwestern part of the Slovak Republic. - *Environ. Earth. Sci.*, 66, 1043-1057.
- FOJT, B., 1960: Farmakosiderit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. - *Čas. Mineral. Geol.*, 5, 1, 61.
- FOLK, R. L., 1980: Petrology of Sedimentary Rocks. - Hemphill Publ. Co., Austin, 182 p.
- FUKUSHI, K., SATO, T., YANASE, N., 2003: Solid-solution reactions in As(V) sorption by schwertmannite. - *Environ. Sci. Technol.*, 37, 16, 3581-3586.
- GALE, S. J., HOARE, P. G., 1991: Quaternary sediments. Petrographic Methods for the Study of Unlithified Rocks. - Belhaven Press, London, 325 p.
- 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. Geoch.*, 18, 9, 1347-1359.
- GRÁFE, M., BEATTIE, D. A., SMITH, E., SKINNER, W. M., SINGH, B., 2008: Copper and arsenate cosorption at the mineral-water interfaces of goethite and jarosite. - *J. Col. Inter. Sci.*, 322, 399-413.
- HAFFERT, L., CRAW, D., 2008: Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand. - *Appl. Geoch.*, 23, 1467-1483.
- HAK, J., NOVÁK, F., 1973: Mineralogie a geochemie ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. - In: Sbor. Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce geologie ložiska nerostných surovin, G17, 247-262.
- HAWTHORNE, F. C., 1976: The hydrogen positions in scorodite. - *Acta Cryst.* B32, 2891-2892.
- HOLUB, M., 2007: Poznámky k existenci větráním obohacených zón stříbrnosných rud v Brodském a Jihlavském rudním revíru. - *Stříbrná Jihlava 2007, Studie k dějinám hornictví a důlních prací*, 206-215.
- HOUZAR, S., SEJKORA, J., KOTRLÝ, M., 1999: As-mineralizace ze Sumrakova u Telče. - *Vlastiv. Sbor. Vysočiny, Odd. Věd přírod.*, 14, 25-39.
- 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. Morav., Sci. geol.*, 96, 2, 53-67.
- CHÁB, J., BREITER, K., FATKA, O., HLADIL, J., KALVODA, J., ŠÍMŮNEK, Z., ŠTORCH, P., VAŠÍČEK, Z., ZAJÍC, J., ZAPLETAL, J., 2008: Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu. - *Česká geologická služba Praha*, 283 p.
- JAMBOR, J. L., DUTRIZAC, J. E., 1983: Beaverite-plumbojarosite solid solutions. - *Can. Mineral.*, 21, 101-113.
- KOCOURKOVÁ, E., CEMPÍREK, J., LOSOS, Z., 2008: Kaňkit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. - *Acta rerum naturalium*, 4, 7-12.
- KOCOURKOVÁ, E., HRAZDIL, V., 2009: Skorodit FeAsO₄ · 2H₂O z Jezdovic u Třeště. - *Acta Musei Morav., Sci. geol.*, 94, 77-81.
- KOCOURKOVÁ, E., HOUZAR, S., HRAZDIL, V., 2010: Pyromorfit z jihlavského rudního revíru. - *Acta Mus. Morav., Sci. geol.*, 1, 95, 105-120.
- 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. Geochemical Exploration* 110, 61-73.
- KRUŽA, T., 1966: Moravské nerosty a jejich literatura 1940-1965. - *Moravské muzeum Brno*, 379 p.
- KUDĚLÁSKOVÁ, S., 1960: Mineralogické poměry na ložisku barevných kovů v Dlouhé Vsi na Havlíčkovobrodsku. - *Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báňské v Ostravě, Ř. horn.-geol.*, 6, 399-406.
- LANGMUIR, D., MAHONEY, J., ROWSON, J., 2006: Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄ · 2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 4726-4732.
- LARSON, A. C., VON DREELE, R. B., 2000: General Structure Analysis System (GSAS). - Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748.
- LEBLANC, M., ACHARD, B., BEN OTHMAN, D., BERTRAND-SARFATI, J., PERSONNÉ, J. Ch., 1996: Accumulation of arsenic from mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). - *Appl. Geoch.*, 11, 541-554.

- LITOCHEB, J., 1979: K mineralogii a ložiskovým poměrům pelhřimovského rudního revíru. – *Sbor. příspěvků ke geol. výzk. jz. části Českomoravské vrchoviny*, 65–79.
- LOUN, J., 2010: Sekundární minerály As z hald na lokalitě Kaňk u Kutné Hory. – *MS, diplomová práce*, Ústav geol. věd Masaryk. Univ. v Brně, 89 p.
- LOUN, J., PAULÍŠ, P., NOVÁK, F., PLÁŠIL, J., ŠEVČŮ, J., 2010: Supergenní As-mineralizace odvalu Stará Plimle na Kaňku u Kutné Hory (Česká republika). – *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 18/1, 73–77.
- MAJZLAN, J., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., MILOVSKÁ, S., GÖTTLICHER, J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at abandoned Sb deposit Pezínok (Slovakia). – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 4206–4220.
- MAJZLAN, J., LAZIC, B., ARMBRUSTER, T., JOHNSON, M. B., WHITE, M. A., FISHER, R. A., PLÁŠIL, J., LOUN, J., ŠKODA, R., NOVÁK, M., 2012: Crystal Structure, Thermodynamic Properties, and Paragenesis of Bukovskýite, Fe₂(AsO₄)(SO₄)(OH)·9H₂O. – *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 107, 133–148.
- MALÝ, K., 1999: Jihlavský rudní revír – přehled geologie a mineralogie. – *Sbor. Dolování stříbra a mincování v Jihlavě*, 15–27.
- MIHAJLEVIČ, M., ETTLER, V., ŠEBEK, O., DRAHOTA, P., STRNAD, L., PROCHÁZKA, R., ZEMAN, J., SRACEK, O., 2010: Alteration of arsenopyrite in soils under different vegetation covers. – *Sci. Total Environ.*, 408 (6), 1286–1294.
- NĚMEC, D., 1964: Geologische und paragenetische Verhältnisse der Erzgänge des Jihlava-Jezdovicer Reviers. – *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 9, 42–85.
- ONDRUŠ, P., VESELOVSKÝ, F., HLOUŠEK, J., SKÁLA, R., VAVŘÍN, I., FRÝDA, J., ČEJKA, J., GABAŠOVÁ, A., 1997: Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimstahl) ore district. – *J. Czech Geol. Soc.*, 42, 3–76.
- PAULÍŠ, P., 1997: Kutnohorské sekundární minerály. – *Mineral.*, 5, 5, 332–336. Brno.
- PAULÍŠ, P., KOPECKÝ, S., NOVÁK, F., ŠEVČŮ, J., 2005: Skorodit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. – *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz.*, (Praha), 13, 248–249.
- PLUSKAL, O., VOŠÁHLO, J., 1998: Jihlavský rudní obvod. – *Vlastiv. Sbor. Vysociny, Odd. Věd přírod.*, 13, 157–191.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. – *Microbeam Analysis*, 20, 104–105.
- RATTRAY, K. J., TAYLOR, M. R., BEVAN, D. J. M., PRING, A., 1996: Compositional segregation and solid solution in the lead-dominated alunite-type minerals from Broken Hill. N. S. W. – *Mineral. Mag.* 60, 779–785.
- ROMERO, F. M., ARMIENTA, M. A., GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, G., 2007: Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. – *Appl. Geoch.*, 22, 109–127.
- 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. Geoch.*, 20, 2303–2314.
- SAVAGE, K. S., TINGLE, T. N., O'DAY, P. A., WAYCHUNAS, G. A., BIRD, D. K., 2000: Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phase, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. – *Appl. Geoch.*, 15, 1219–1244.
- SCOTT, K. M., 1987: Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, Northwest Queensland, Australia. – *Amer. Mineral.*, 72, 178–187.
- SIDENKO, N. V., LAZAREVA, E. V., BORTNIKOVA, S. B., KIREEV, A. D., SHERRIFF, B. L., 2005: Geochemical and mineralogical zoning of high-sulfide mine-waste at the Berikul mine-site, Kemerovo region, Russia. – *Can. Mineral.*, 43, 1141–1156.
- SIUDA, R., 2004: Iron arsenates from the Stara Góra deposit at Radzimowice in Kaczawskie Mountains, Poland – a preliminary report. – *Prace Spec. Pol. Tow. Miner.* 24, 345–348.
- SMITH, A. H., LINGAS, E. O., RAHMAN, M., 2000: Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. – *Bull. World Health Organization*, 81, 632–638.
- SRACEK, O., CHOQUETTE, M., GÉLINAS, P., LEFEBRE, R., NICHOLSON, R. V., 2004: Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. – *J. Contam. Hydr.*, 69, 1–2, 45–71.
- ŠREIN, V., ŠTASTNÝ, V., ŠREINOVÁ, B., 1999: Skorodit z Přebuzi. – *Bull. mineralog.-petrol. Odd. Nár. Muz.*, (Praha), 7, 218–220.
- TOBY, B. H., 2001: EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. – *J. Appl. Cryst.*, 34, 210–213.
- VÍŠKOVÁ, E., 2013: Studium arzenové supergenní mineralizace na odvalech polymetalických ložisek centrální části Českomoravské vrchoviny. – *MS, Disertační práce*, Ústav geol. věd, Přír. fak. Masarykovy univerzity, Brno, 113 p.
- WALKER, F. P., SCHREIBER, M. E., RIMSTIDT, J. D., 2006: Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 1668–1676.
- WALKER, S. R., PARSONS, M. B., JAMIENSON, 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 district. – *Can. Mineral.*, 47, 533–556.

- YU, Y. M., ZHU, Y. X., WILLIMAS-JONES, A. E., GAO, Z. M., LI, D. X., 2004: A kinetic study of the oxidation of arsenopyrite in acidic solutions: implications for the environment. - *Appl. Geoch.*, 19, 435-444.
- ŽÁK, T., JIRÁSKOVÁ, Y., 2006: CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. - *Surf. Interface Anal.*, 38, 710-714.