

CHEMIZMUS BANSKEJ VODY ZO ŠACHTY GABRIELA V NIŽNEJ SLANEJ A NÁVRH TECHNOLOGIÍ NA JEJ ÚPRAVU

Josef Zeman¹, Daniel Kupka², Zuzana Bártová², Lenka Hagarová²

¹Masarykova univerzita, PŘF, Ústav geologických věd, Kotlářská 2, 611 37 Brno

²Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, Košice, dankup@saske.sk

ÚVOD

Metasomatické sideritové ložisko Nižná Slaná–Kobeliarovo je súčasťou karbonátového pásma Hanková–Volovec–Holec, betliarskeho súvrstvia (súvrstvie čiernych fylitov s lyditom a karbonátmi staršieho paleozoika). Ložiskové územie sa rozprestiera na západ od údolia rieky Slaná v trojuholníku medzi obcami Nižná Slaná, Gočovo a Kobeliarovo. V ložiskovom pruhu tvorí siderit niekoľko polôh oddelených od seba rôznymi medzivrstvami (čierne fylity, vápence, ankerity) (Grecula et al., 1995).

Hlavné ložisko nižnoslanského rudného poľa, ložisko Manó–Gabriela, sa podzemne dobývalo od druhej polovice 19. stor. Do r. 1975 bola ťažba sideritu zabezpečená dedičnou štôľňou Manó, dlhou 1300 m. Od r. 1975 bolo ložisko sprístupnené jamou Gabriela, ktorá bola zároveň hlavným ťažobným banským dielom. Ťažbu a spracovanie železnej rudy zabezpečovala organizácia Siderit, s. r. o. Nižná Slaná. Ložisko Kobeliarovo sa ťažilo sa od r. 1994. Sideritová ruda bola dopravovaná v banských vozíkoch podzemným dopravným prekopom na úrovni VI. obzoru, ktorý je pokračovaním bývalej dedičnej štôľne Manó, na banský dvor jamy Gabriela (výťažný obzor). Ložisko bolo otvorené šachtou Gabriela po úroveň XIII. obzoru. Ložisko leží pod miestnou erozívnou bázou s málo priepustnými horninami v nadloží. Priemerný prítok podzemných vôd do ložiska v období ťažby bol 4 l/s). Ťažba bola ukončená v roku 2008, kedy bol vyhlásený konkurz na spoločnosť Siderit, s.r.o. Nižná Slaná, pre dlhodobú platobnú neschopnosť. V roku 2011 sa začalo so zatápaním bane (Kolektív_autorov, 2012).

Pre elimináciu priesakov v zastavanom priestore medzi šachtou Gabriela a riekou Slaná, kadiaľ prechádza štátna cesta, bola vyrazená z povrchu až do telesa šachty odvodňovacia štôľňa Marta o celkovej dĺžke 110 m, vo výškovej úrovni miestnej eróznej bázy 360 m n. m. (Zvrškovec, 2020).

Dňa 24. 2. 2022 bolo SIŽP v Košiciach nahlásené znečistenie vodného toku Slaná v časti

Nižnoslanská Baňa. Zdrojom znečistenia bol výpustný objekt, ktorý slúži na odvádzanie vôd zo zatopených banských priestorov ložiska sideritových rúd Nižná Slaná. Zistené hodnoty niektorých ukazovateľov niekoľkonásobne prekračovali limity pre požiadavky na kvalitu povrchovej vody (NV SR č. 269/2010 Z. z.). Vysoký obsah železa spôsobil výrazné červené zafarbenie vody, ktoré je pozorované niekoľko desiatok km (obr. 1).



Obr. 1: Červené sfarbenie rieky Slaná, 13 km od miesta znečistenia (Rožňava, Nadabula most, 15. 3. 2022).

Železité minerály sú vo forme suspenzií ďalej transportované v smere toku na veľkú vzdialenosť a sedimentujú v miestach, kde prichádza k zníženiu kinetickej energie vodného toku.

METODIKA

Vzorky banskej vody boli odoberané z výpustu odvodňovacej štôľne Marta do rieky Slaná (obr. 2) a z jamy Gabriela. Vzorky vody z jamy Gabriela boli odoberané ponorným elektrickým vzorkovacím čerpadlom rýchlosťou približne 150 litrov za hodinu z hĺbky 3 m. V rámci odberov boli vykonané in-situ merania fyzikálno-chemických parametrov (pH, vodivosť, teplota, ORP, saturácia kyslíkom) terénym prístrojom WTW – Multi 3630 v prietokovej nádobe. Zároveň

boli vykonané odbery filtrovaných a nefiltrovaných vzoriek vody do vzorkovníčiek pre laboratórne analýzy na vybrané kovy, anióny, obsah RL, prípadne H_2S a ďalšie.



Obr. 2: Výtok banskej vody zo zatopeného ložiska sideritových rúd Nižná Slaná, 15. 3. 2022.

GEOCHEMICKÉ MODELOVANIE

Geochemické modelovanie dŕľní vody a procesů, ktoré se odehrávají v průběhu jejího kontaktu s atmosférou a alkalizace bylo provedeno v souboru programů Geochemist's Workbench 2022.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vytekajúca banská voda je horečnatosíranového typu s vysokou koncentráciou rozpusteného železa a vysokou celkovou mineralizáciou. V období od polovice marca do 9. júna 2022 bola koncentrácia rozpustených látok $\text{RL}_{105} \sim 53 \text{ g l}^{-1}$ (tab. 1). Majoritnými prvkami sú: horčík $\text{Mg}^{2+} \sim 6 \text{ g l}^{-1}$, rozpustené železo v dvojmočnej forme $\text{Fe}^{2+} \sim 5 \text{ g l}^{-1}$, mangán $\text{Mn}^{2+} \sim 0,6 \text{ g l}^{-1}$. Z aniónov sú najviac zastúpené sírany $\sim 34 \text{ g l}^{-1}$. Pri výdatnosti¹ $\sim 20 \text{ l s}^{-1}$ ($72 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) bola orientačná bilancia dotácie znečisťujúcich látok do recipientu Slaná v množstve $\sim 90 \text{ t}$ za deň. Banská voda má kyslú reakciu, pH 5,7 a vykazuje vysoké hodnoty acidity ($\text{ZNK}_{8,3} \sim 160 - 180 \text{ mmol l}^{-1}$). Pri miešaní s vodou rieky Slaná, na neutralizáciu 1 litra banskej vody je potrebných približne 52 litrov vody z rieky Slaná.

Voda po výtoku z banského prostredia podlieha rýchlym chemickým zmenám. Pri styku s atmosférickým vzduchom dochádza k oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} . V dôsledku hydrolyzy železitého iónu a jeho následnej precipitácie vo forme hydroxidu

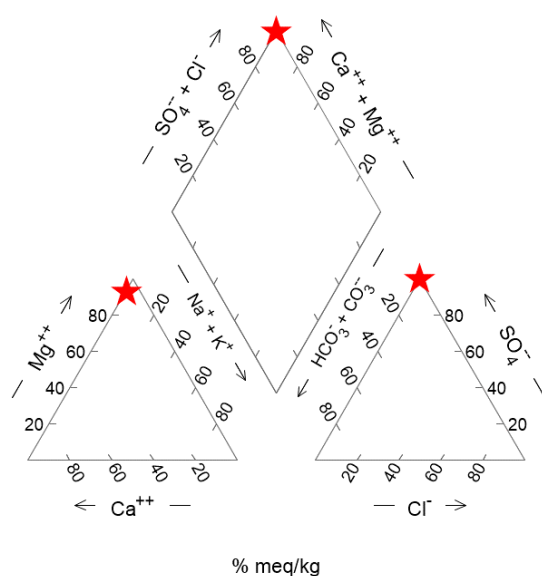
železitého sa zvyšuje zákal a sfarbenie vody do červena.

Parameter	Výpust 15.3.2022	Jama Gabriela 18.5.2022	Jama Gabriela 30.6.2022	Jama Gabriela 12.8.2022
t (°C)	24,7	35	25,9	23,9
pH	5,53	5,7	5,6	5,63
ORP (mV)	-6,7	-12	-48	-11,1
O ₂ (% sat)	25,4	< 1	< 1	< 1
EK (μS cm)	26400	22600	20400	21300
RL ₁₀₅ (mg/l)	56162	50794	45138	40328
Fe (mg/l)	4709	5012	4316	4190
Mg (mg/l)		4858		4296
Mn (mg/l)	527	595	458	484
Ni (mg/l)	15,9	24,3		21,1
Co (mg/l)	3,2	3,46		3,4
As (mg/l)	14,67	17,80	11,31	11,2
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	31135	34108		26100

Tab. 1: Fyzikálno-chemické parametre banskej vody.

Dŕľní voda je z hľadiska základní typologie svým chemickým složením relativně jednoduchá a zároveň extrémní. V aniontech tvoří sírany 99,7 ekv. % (obr. 3), z obvyklých hlavních kationtů je téměř 93 ekv. % je představováno hořečnatými iony. Pokud se však započítají všechny kationty, pak je významný podíl tvořen i obvykle minoritními složkami, kterými jsou rozpustné železo a mangan (24,1 resp. 3,1 ekv. %).

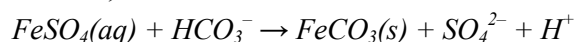
¹ Rýchlosť prietoku banskej vody na výpuste do rieky Slaná v období marec až 9.6. 2022 bol približne 20 l s^{-1}



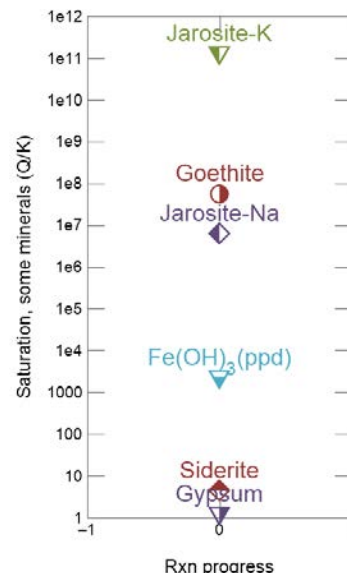
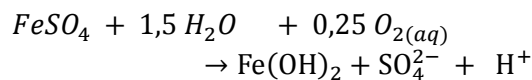
Obr. 3: Piperův a sloupkový diagram pro důlní vodu z Nížné Slané.

Důlní voda je extrémně přesycena vůči oxyhydroxidům a hydroxidům trojmocného železa (vůči goethitu 10^{10} krát, vůči hydroxidu železitému 10^3 krát), ale také vůči jarositům (draselnému 10^{11} krát, sodnému 10^7 krát), vůči sideritu (10^4 krát) a mírně přesycena vůči sádrovci (1,2krát) (obr. 4). Důlní voda je výrazně natlakována rozpuštěným $\text{CO}_2(\text{aq})$, jeho parciální tlak dosahuje pětisetnásobku normálního parciálního tlaku oxidu uhličitého v atmosféře.

Pokud se důlní voda ponechá samovolně dosáhnout rovnováhy vysrážením přesycených minerálů bez kontaktu s atmosférou, pak se z každého litru důlní vody modelově vysráží 51,8 mg goethitu a 487,6 mg sádrovce. Hodnota pH se modelově posune do kyslejší oblasti na hodnotu 5,19 v důsledku reakce:

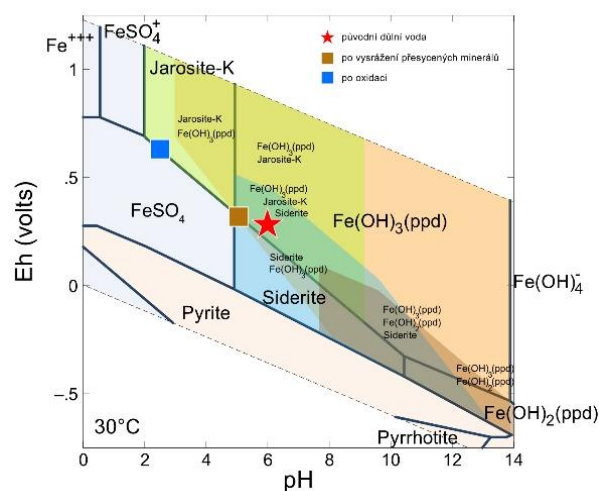


Po oxidaci atmosférickým kyslíkem pak hodnota pH poklesne až na 2,37 díky oxidaci dvojmocného železa na trojmocné a vzniku komplexu $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, který je v dané oblasti pH nejzastoupenější specii trojmocného železa ve vodě



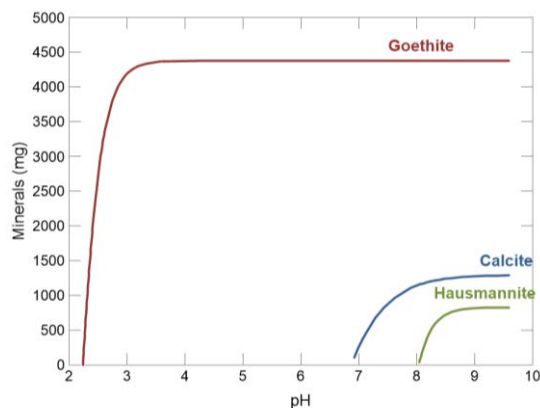
Obr. 4: Stupeň přesycení důlní vody vůči minerálům

To bylo ověřeno v laboratoři zrychlenou oxidací důlní vody peroxidem vodíku, kdy hodnota pH poklesla až na hodnoty kolem 2,0–2,2 (obr. 5). Přestože je dvojmocné železo oxidováno na trojmocné, ke srážení goethitu prakticky nedochází, protože se snižováním pH zároveň roste rozpustnost goethitu a změna podmínek pH-Eh jde po linii rovnováhy mezi síranovým komplexem FeSO_4 a goethitem.



Obr. 5: Speciační diagram pro důlní vodu z Nížné Slané. Diagram byl sestaven pro aktivity složek v původní důlní vodě. Barevná pole vyznačují oblasti podmínek, za kterých je důlní voda přesycena vůči jednotlivým minerálům.

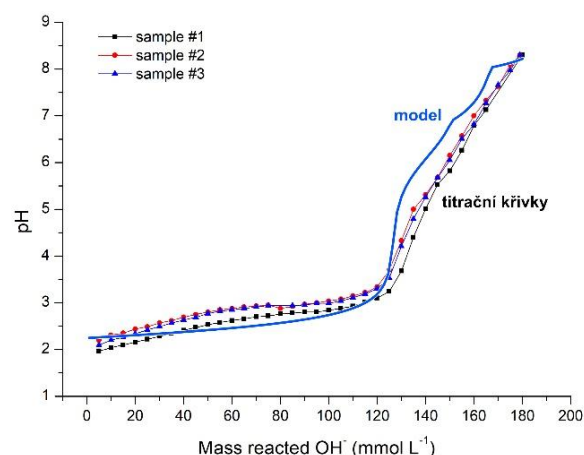
Teprve silná alkalizace důlní vody vede k vysrážení goethitu (nebo alternativně hydroxidu železitého či některého z oxyhydroxidů) a oxidů manganu (modelově hausmannitu Mn_3O_4) a snížení vysokých koncentrací rozpuštěného železa a manganu (obr. 6).



Obr. 6: Vývoj srážení minerálů a koncentrací rozpuštěného železa a manganu v důlní vodě v průběhu její alkalizace.

Popsané chování důlní vody bylo experimentálně ověřeno její titrací hydroxidem sodným. Experimentálně získané titrační křivky jsou uvedeny na obr. 7 spolu s modelovým průběhem titrace důlní vody.

Geochemické modely pro důlní vodu z Nižné Slané ukazují, jak se bude důlní voda chovat při dosažení rovnováhy a následně procesy, které budou spojeny s její oxidací atmosférickým kyslíkem. Při interpretaci procesů a zejména srážení jednotlivých minerálů je třeba brát v úvahu, že se oblasti podmínek jejich srážení pro dané podmínky výrazně překrývají a o tom, který z minerálů se bude srážet, může rozhodovat rychlost jejich srážení. Rychleji srážенý minerál odčerpává danou složku z vody, a tak se může voda stát vůči termodynamicky stálějšímu (méně rozpustnému) minerálu může stát nenasycenou. To platí zejména pro oxidické formy trojmocného železa. Základní směr průběhu procesů zůstane nicméně srovnatelný.



Obr. 7: Experimentální titrační křivky důlní vody a jejich geochemický model.

ZÁVER

Důlní voda z Nižné Slané je svým typem, celkovou mineralizací i vysokými koncentracemi železa, manganu a dalších kovů extrémní. Navíc je při jejím výstupu na povrch výrazně přesycena vůči oxyhydroxidům trojmocného železa, jarositům a sideritu. Přestože hodnota pH důlní vody jen mírně kyselé, pro její čištění a omezení environmentálních dopadů nebude stačit její pouhá oxidace, která vede k jejímu silnému okyselení. Pro její čištění bude třeba nasadit výraznou alkalizaci v kombinaci s intenzivním provzdušňováním.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z projektov APVV-20-0140 a VEGA 2/0142/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Grecula, P. et al., 1995:** Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Združenie Mineralia Slovaca.
- Kolektív autorov, 2012:** Správa o činnosti za rok 2011. OBÚ Spišská Nová Ves.
- Zvrškovec, B., 2020:** Správa o činnosti HBÚ a OBÚ SR za rok 2019.