

EKOLOGICKÁ HAVÁRIA NA RIEKE SLANÁ – CHARAKTERISTIKA BANSKÝCH VÔD A NÁVRH POSTUPOV ICH ČISTENIA

ECOLOGICAL DISASTER ON THE SLANÁ RIVER – GEOCHEMISTRY OF MINE WATERS AND REMEDIATION PROCEDURES

**Daniel Kupka¹ – Zuzana Bártová¹ – Lenka Hagarová¹ – Jana Hroncová¹
Eva Mačingová¹ – Martin Stahorský¹ – Miroslav Bačík² – Peter Sekula²**

Abstract

The discharge of mine water from the flooded deposit of siderite ores in Nižná Slaná (Slovakia) caused an ecological disaster on the Slaná River. Mine impacted effluents transport a huge amount of metals and metalloids to the river recipient. The high iron content resulted in a significant red coloration of the river, which is observed several tens of km downstream. The pH, alkalinity, and associated properties of mine water change as the water equilibrates to atmospheric conditions because of the degassing of dissolved CO₂ dissolution of O₂, oxidation of Fe(II) and Mn(II), and hydrolysis of Fe(III) and Mn(IV). Although many different biological and chemical technologies are considered for treatment of acid mine drainage (AMD), lime neutralization remains by far the most widely applied method. The principle of AMD neutralization lies in the insolubility of metals in alkaline conditions. A common by-product of lime neutralization is gypsum as the AMD is often rich in sulphate.

Keywords: mine impacted water, siderite, AMD remediation, Fe-oxidizing bacteria, lime, neutralization

Úvod

Ložiskové územie Nižná Slaná – Kobeliarovo sa rozprestiera na západ od údolia rieky Slaná, v trojuholníku medzi obcami Nižná Slaná, Gočovo a Kobeliarovo (Obr. 1). Nižnoslanské rudné pole je súčasťou karbonátového pásma Hanková – Volovec – Holec, ktoré predstavuje pomerne úzke pásmo betliarskeho súvrstvia čiernych fylitov s lyditom a karbonátmi staršieho paleozoika gemerika [1]. Podstatnou časťou vlastného produktívneho súvrstvia sú karbonáty, kryštalický vápenec, dolomit, ankerit až siderit. Polohy vápenca, ankeritu a sideritu sa vo vertikálnom reze ložiska mnohonásobne opakujú, majú stratiformný charakter. Základné typy karbonátov sú si svojim chemickým zložením, stupňom znečistenia a obsahom stopových prvkov veľmi blízke. Zvýšený obsah Mn v siderite, ankerite i vápenci poukazuje aj na skutočnosť, že sedimentárne, diagenetické a metamorfné procesy zohrali významnú úlohu pri ich vzniku [2].

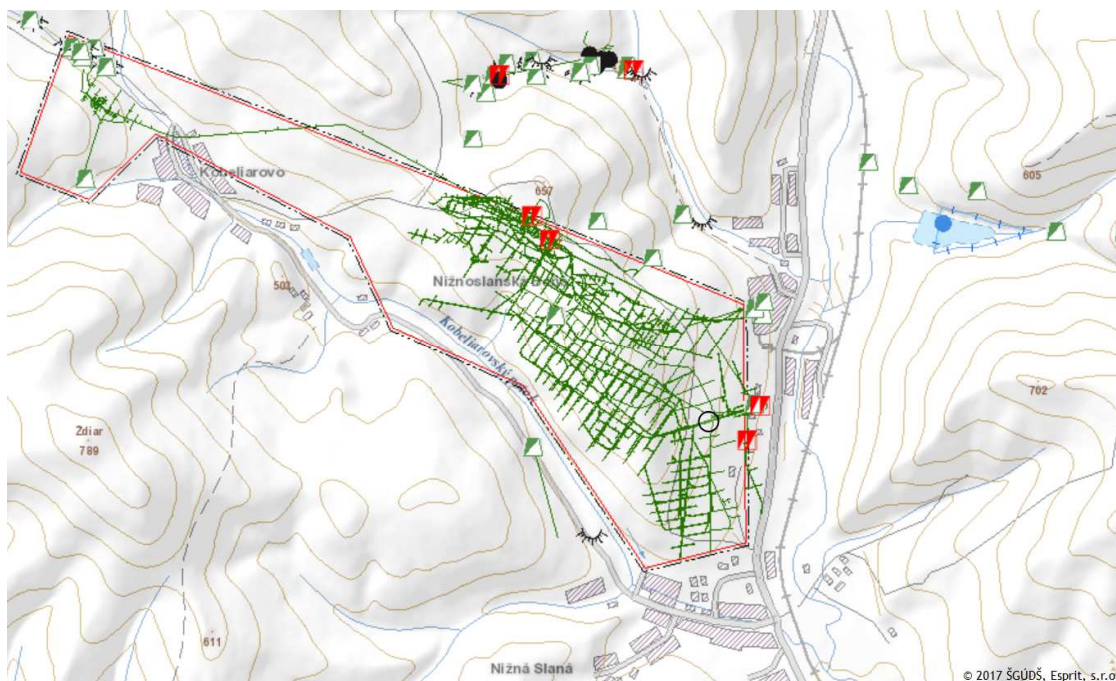
Hlavné ložisko Manó sa pravidelne podzemne dobývalo od druhej polovice 19. storočia. Do r. 1975 bola ťažba ložiska zabezpečená dedičnou štôľňou Manó, dlhou 1300 m. Od r. 1975 bolo ložisko sprístupnené šachtou Gabriela, ktorá bola zároveň hlavným ťažobným banským dielom.

Na základe overenej rudnej zásoby bol vybudovaný ťažobno-úpravárenský komplex Siderit Nižná Slaná s kapacitou 700 tis. až 1 mil. t ročne. Vytážená ruda sa upravovala pražením v rotačných peciach a magnetickou separáciou. Výsledným produktom boli vysokopecné pelety s obsahom Fe $55,8 \pm 0,4$ % a Mn $3,5 \pm 0,1$ % [3].

Ložisko Kobeliarovo sa ťažilo od roku 1994. Ložisko bolo otvorené dvoma banskými dielami: Dopravným prekopom, ktorý je pokračovaním bývalej dedičnej štôľne Manó na úrovni VI. obzoru a novým otvárkovým dielom – úpadnicou v Kobeliarove. V úseku dopravného prekopu sa nafarali aj dva významné zdroje pitnej vody, s výdatnosťou 4–5 l/s. Ložisko bolo preskúmané nad VI. obzorom. Na ložisku sa zistili dve produktívne polohy karbonátov s bilančným metasomatickým zrudnením [4]. Obidve ložiská sa dobývali závalovými dobývacími metódami.

¹ MVDr. Daniel Kupka, PhD., Mgr. Zuzana Bártová, PhD., Mgr. Lenka Hagarová, PhD.,
Ing. Jana Hroncová, PhD., RNDr. Eva Mačingová, PhD., Mgr. Martin Stahorský,
Ústav geotechniky SAV, v.v.i. Watsonova 45, 04001 Košice, dankup@saske.sk

² Ing. Miroslav Bačík, Ing. Peter Sekula, Environcentrum s.r.o., Rastislavova 58, 04001 Košice



Obr. 1. Topografická mapa oblasti Nižná Slaná - Kobeliarovo s vyznačením dobývacích priestorov
zdroj: <https://apl.geology.sk/geofond/sbd/>

Nižnoslanský siderit má znížený obsah železa a zvýšený obsah Mn, Mg a Ca, ktoré sú izomorfne viazané v mriežke sideritu. Priemerný obsah úžitkových zložiek v rastlej rude je: Fe 33,50 %, Mn 2,18 % a SiO₂ 8,50 %. Rúbaninu znečisťovali hlavne čierne fylity nadložia rudnej polohy, ale tiež vložky nebilančných karbonátov – ankerity a vápence. Ťažená ruda z Kobeliarova bola dopravovaná 4 km dlhým podzemným dopravným prekopom Manó – Kobeliarovo a štôľňou Jozef na banský dvor jamy Gabriela, kde sa ďalej spracovala spolu s rudou ložiska Manó – Gabriela [3]. Polysulfidická mineralizácia je prítomná v nízkom rozsahu. Lokálne boli zistené vyššie obsahy sulfidov hlavne v sericiticko-grafitických a grafitických fylitoch v časti ložiska Manó – Gabriela. Identifikované boli rudné minerály: pyrit, arzenopyrit, pyrotín, markazit, sfalerit, chalkopyrit, galenit, tetraedrit, ullmannit, jamesonit, boulangerit, magnetit, hematit, limonit a ďalšie [5].

V r. 2001 sa začalo s prehĺbovaním ťažobnej šachty Gabriela z pôvodnej hĺbky 300 m o ďalších 65 m. Otvorením XIII. obzoru sa sprístupnili ďalšie zásoby sideritovej rudy, čím sa pri plánovanej ťažbe milión ton ročne mala predĺžiť životnosť bane o desať až dvanásť rokov.

V roku 2008 bol vyhlásený konkurz na spoločnosť Siderit, s.r.o. Nižná Slaná pre dlhodobú platobnú neschopnosť uhrádzať platby za plyn a elektrickú energiu a ťažba bola ukončená. V rokoch 2009 – 2010 pokračovalo odvodňovanie ložiska čerpaním banskej vody. Organizácii Siderit sa napriek vynaloženému úsiliu a uskutočneným rokovaniam nepodarilo zaistiť pokračovanie vykonávania banskej činnosti – otvárk, prípravy a dobývania výhradného ložiska v dobývacom priestore Nižná Slaná po termíne 08. 09. 2011, ktorý určoval koniec platnosti rozhodnutia Obvodného banského úradu o povolení banskej činnosti pri zabezpečení hlavných banských diel v uvedenom dobývacom priestore.

Obvodný banský úrad v Spišskej Novej Vsi nariadil organizácii Siderit s.r.o., aby vypracovala hydrogeologickú štúdiu zatápania bane a následne plán likvidácie hlavných banských diel, ktorý mal túto štúdiu zohľadniť. Hydrogeologickú štúdiu zatápania bane v Nižnej Slanej, resp. ložiska Manó – Gabriela, vypracoval pre Siderit, s. r. o., Ing. Marián Bachňák ENVEX Rožňava [6]. Doba zatopenia bane sa v tejto štúdii odhadovala na 20 rokov a množstvo vytekajúcej banskej vody na 7 – 12 l/s. K definitívnemu odpojeniu čerpania banských vôd došlo v auguste 2011, odkedy prebieha zatápanie bane. Pre zamedzenie vzniku nežiaducich priesakov v zastavanom priestore medzi šachtou Gabriela a riekou Slaná, kde prechádza štátna cesta, bola vyrazená odvodňovacia štôľňa (Marta) z povrchu až do telesa jamy Gabriela o celkovej dĺžke 110 m vo výškovej úrovni miestnej eróznej bázy 360 m n. m. V rokoch 2017 – 2019 bola realizovaná výstavba vodohospodárskych zariadení pred ústím štôľne Marta a výstavba portálu tejto štôľne [7].

Súčasný stav problematiky

Dňa 24. 2. 2022 bolo Okresným úradom Rožňava 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. Vysoký obsah železa spôsobil výrazné červené zafarbenie vody, ktoré je pozorované niekoľko desiatok km (Obr. 3). Zistené hodnoty niektorých ukazovateľov niekoľkonásobne prekračovali limity pre požiadavky na kvalitu povrchovej vody (NV SR č. 269/2010 Z. z.). Riešením je proces čistenia banskej vody s precipitáciou železa a ostatných prvkov v podobe vhodných minerálov s ich následnou separáciou pomocou sedimentácie, resp. filtrácie.



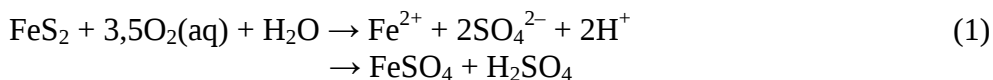
Obr. 2. Výtok banskej vody zo zatopeného ložiska sideritových rúd Nižná Slaná, 15. 3. 2022.



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

Genéza banských vôd

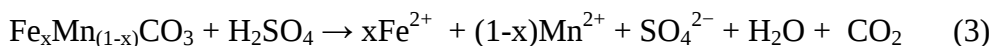
Rozpúšťanie a mobilitu kovov v horninovom prostredí s výskytom rúd ovplyvňujú dva hlavné, v podstate antagonistické geochemické procesy: Aciditu tvoriace procesy oxidačného zvetrávania sulfidov a neutralizačné reakcie kyslých vôd s karbonátmi. Oxidácia pyritu kyslíkom prebieha podľa rovnice 1 [8].



Oxidácia disulfidickej síry S_2^{2-} na síranovú formu 2S^{6+} je spojená s prenosom 14 elektrónov a tvorbou dvoch H^+ protónov. K ďalšej acidifikácii prostredia dochádza v dôsledku tvorby hydrolytických produktov trojmocného železa po oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} .



Neutralizácia kyslých drenážnych vôd pri styku s karbonátmi – sideritom a ankeritom a mobilizácia kovových kationov prebieha (v prípade kongruentného rozpúšťania uvedených minerálov) v súlade rovnicou 3, resp. 4.





Siderit má nulovú výslednú neutralizačnú kapacitu, pretože dva vodíkové protóny spotrebované v reakcii 3 sa následne produkujú pri hydrolýze oxidovaného železa (rovnica 2) a mangánu.

V zatopených priestoroch sideritového ložiska Nižná Slaná dochádza k transformácií ďalších sulfidov a karbonátov a k celému radu exotermických reakcií, vrátane procesov samovznietenia čiernych bridlíc s obsahom pyritu a iných sulfidov. Čierne bridlice tvoria bezprostredné okolie karbonátových ložísk v karbóne Spišsko-gemerského rudohoria [9]. Grafické bridlice tvoria niekoľko metrov až desiatok metrov mocné vrstvy v podloží a nadloží sideritových polôh ložiska Nižná Slaná. Vďaka sorpčnej schopnosti uhlíka zohrávajú dôležitú úlohu pri koncentrácii rôznych prvkov [10]. Tieto porézne štruktúry umožňujú priepustnosť hornín pre rôzne typy fluid čím zvyšujú ich reaktivitu. V prítomnosti kyslíka môže dochádzať k spontánnemu zvyšovaniu teploty a samovznieteniu¹ [11]. Uvedené procesy sú pravdepodobne príčinou anomálne vysokej teploty banskej vody (36,5 °C), čo pri výdatnosti cca 20 l/s predstavuje enormné množstvo geochemicky generovaného tepla. Produkty oxidácie sulfidov sú vodorozpustné sírany kovov, ktoré sú postupne vyplavované drenážnymi banskými vodami.

Materiál a metódy

Vzorky banskej vody boli odoberané z výpustu odvodňovacej štôlne Marta do rieky Slaná (Obr. 2) a z jamy Gabriela (Obr. 10). 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) terénnym prístrojom WTW – Multi 3630 v prietokovej nádobe. Zároveň boli vykonané odbery filtrovaných a nefiltrovaných vzoriek vody do vzorkovník pre laboratórne analýzy na vybrané kovy, anióny, obsah rozpustených látok, prípadne H₂S a ďalšie. Celkové koncentrácie kovov boli stanovené pomocou atómového absorpčného spektrometra VARIAN AA240FS. Špecie Fe³⁺ a Fe²⁺ boli stanovené spektrofotometricky metódou UV [12, 13], resp. VIS metódou s o-fenantrolínom [14].

Výsledky a diskusia

Vytekajúca banská voda je horečnato – síranového typu s vysokou koncentráciou rozpusteného železa a vysokou celkovou mineralizáciou (koncentrácia rozpustených látok RL₁₀₅ ~ 53 g l⁻¹) (Tabuľka 1). Majoritnými prvkami sú horčík, rozpustené železo v redukovanej dvojmocnej forme Fe²⁺ a mangán. Z aniónov sú najviac zastúpené sírany. Pri výdatnosti ~ 20 l s⁻¹ (72 m³ h⁻¹) boli v období marec - jún dotácie znečisťujúcich látok do recipientu Slaná v množstve ~ 90 t za deň. Banská voda má kyslú reakciu, pH 5,7 a vykazuje vysoké hodnoty acidity (ZNK_{8,3} ~ 160 – 180 mmol l⁻¹), čo v prepočte predstavuje spotrebu približne 9 g CaCO₃ l⁻¹. Na neutralizáciu 1 litra banskej vody je potrebných približne 52 litrov vody z rieky Slaná. Od začiatku miešania banskej vody s vodou recipientu Slaná sa bude zrážať hydroxid železitý. Jeho koncentrácia bude s rastúcim zriedením banskej vody riečnou vodou klesať.

Geochemické parametre banskej vody z NS vylučujú možnosť použitia tzv. „pasívnej technológie“ úpravy pomocou anoxických vápencových drenáží (*angl. Anoxic Limestone Drainage, ALD*). Banská voda je vysoko presýtená voči hydroxidu železitému a jarožitom alkalických kovov. Aj keď koncentrácie Fe³⁺ vo filtrovaných a stabilizovaných vzorkách boli rádovo desiatky mg/l, akýkoľvek pohyb pH smerom k alkalickému spôsobí zrážanie Fe(OH)₃. Tým dôjde k pasivácii povrchu vápenca zrážaným hydroxidom želežitým a k zníženiu jeho reaktivity.

¹ Procesy „samovznietenia“ boli na nižnoslanskom ložisku zaznamenané aj v období ťažby sideritových rúd: „Na výrubnosť, ako aj na bezpečnosť a hygienu práce veľmi nepriaznivo vplyva aj dosiaľ nelokalizovaná zápara v rozsiahlej časti podloží blokov XI. obzoru, sprevádzaná výronmi SO₂ a CO. Vznik tejto zápery sa zatiaľ spoľahlivo nepodarilo vysvetliť. Príčinou zápery je pravdepodobne prúdenie banských vetrov cez nie celkom zavalené vyrúbané priestory, čím sa okysličujú nadložné horniny-čierne fylity a lydity, bohaté na pyrit“ (Rozložník et al., 1990).

Tabuľka 1. Fyzikálno-chemické parametre banskej vody z lokality Nižná Slaná (rok 2022).

Dátum odberu	t C	pH	ORP mV	EK μScm	O ₂ % sat	RL ₁₀₅ mg/l	Fe mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Co mg/l	As mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l
15. 3.*	24,7	5,5	-6,7	26400	25,4	56162	4709		527	15,9	3,2	14,7	31135	
5. 4.	36,1	5,1	-15,6	24800	< 2		5020	7110	592	23,4	3,1	16,8	34108	72
18.5.	35	5,7	-12	22600	< 1	50794	5012	4858	595	33,9	3,4	17,8	35460	134
12. 8.	23,9	5,6	-11,1	21300	< 1	40328	4190	4296	484	21,1	3,4	11,2	26100	487
Limit	< 26	6 - 8,5		1100	> 5 mg/l	900	2	100	0,3	0,02	0,5	0,02	250	-

* výpust – štôlna Marta

Možnosti čistenia banskej vody

Riešením pre proces čistenia vody je odstránenie Fe, As, Ni a ďalších prvkov. Nevyhnutnou požiadavkou je taktiež zníženie koncentrácie síranov a eliminácia acidity banskej vody neutralizačnými látkami. Odstránenie železa vo forme Fe(III) zrazenín, spolu s koprecipitujúcimi prvkami (As, Co) vyžaduje oxidáciu Fe²⁺ na Fe³⁺ s následnou separáciou zrazenín pomocou sedimentácie, resp. filtrácie. Alternatívnou možnosťou je alkalické zrážanie železa vo forme hydroxidu železnatého Fe(OH)₂ bez potreby oxidácie Fe²⁺.

Oxidácia Fe²⁺ v banskej vode

Po výstupe anoxického banskej vody z podzemia sa rýchlo mení viacero jej fyzikálno-chemických parametrov. Banské vody sú >100 krát presýtené oxidom uhličitým v porovnaní s parciálnym tlakom CO₂ v atmosférickom vzduchu. Odplynením CO₂ sa zníži obsah celkových rozpustených karbonátových látok. Vplyvom atmosférického kyslíka dochádza k oxidácii Fe²⁺ na Fe³⁺, hydrolyze Fe³⁺ a následne k znižovaniu pH. S postupom oxidácie/precipitácie Fe sa ustáľuje nová rovnováha medzi kvapalnou, plynnou fázou a precipitujúcou tuhú fázou.

Rýchlosť chemickej oxidácie Fe²⁺ v prírodných vodách je závislá od hodnoty pH. Pri vyššom pH prevládajú v roztoku hydrolyzované formy železnatého iónu, ktoré oxidujú oveľa rýchlejšie, ako nehydrolyzovaný Fe²⁺ ión: Fe(OH)₂⁰(aq) >> Fe(OH)⁺ >> Fe²⁺. Vo vodách s hodnotami pH v intervale 5 < pH < 9 je rýchlosť oxidácie železa priamo úmerná koncentrácii železa a parciálnemu tlaku kyslíka a zvyšuje sa úmerne s druhou mocninou koncentrácie iónov [OH⁻] [15].

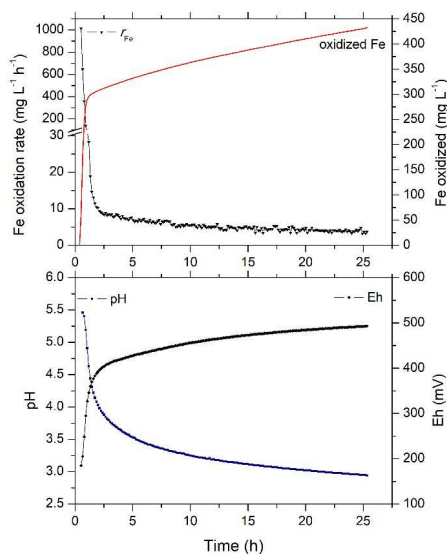
$$\frac{-d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_{pH5-9}[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2$$

Pri zvýšení hodnoty pH o jednotku (koncentrácia [OH⁻] sa zvýši desaťnásobne²), sa rýchlosť oxidácie Fe zvýši stonásobne. Rýchlosť oxidácie Fe²⁺ v pH-neutrálnych vodách je vysoká s polčasom reakcie rádovo v minútach.

Pri hodnotách pH < 4, prevažujú nehydrolyzované ióny Fe²⁺ a rýchlosť oxidácie sa dramaticky znižuje (Obr. 4). V roztokoch s pH < 3 je rýchlosť oxidácie železa extrémne pomalá, rýchlostná konštanta je nižšia o 5 poriadkov. Prítomnosť aniónov HCO₃⁻ a SO₄²⁻ znižuje rýchlosť oxidácie Fe v dôsledku tvorby komplexov. V kyslých síranových roztokoch je rýchlosť priamo úmerná parciálnemu tlaku kyslíka a úmerná druhej mocnine koncentrácie Fe²⁺.

Obr. 4 ukazuje priebeh oxidácie železa v reálnej vzorke banskej vody z lokality Nižná Slaná pri styku s atmosférickým vzduchom. Oxidácia železa v banskej vode bola monitorovaná pomocou on-line analýzy plynov a chemickej analýzy kvapalnej fázy (Obr. 5). Rýchlosť oxidácie železa bola vypočítaná z rýchlosti spotreby kyslíka, pomocou stechiometrie rovníc 2, resp. 7. Molárny pomer oxidovaného železa a spotrebovaného kyslíka, Fe/O₂ = 4. Oxidované trojmocné železo precipituje vo forme hydroxidu železitého. H⁺ ión, ktorý je produktom hydrolytických reakcií (rovnica 2), spôsobuje pokles hodnoty pH < 3. V dôsledku poklesu pH sa rýchlosť tejto oxidačnej reakcie rapídne znižuje.

² (pH 5 [OH⁻] = 10⁻⁹ mol L⁻¹; pH 6 [OH⁻] = 10⁻⁸ mol L⁻¹; pH 7 [OH⁻] = 10⁻⁷ mol L⁻¹; pH 8 [OH⁻] = 10⁻⁶ mol L⁻¹)



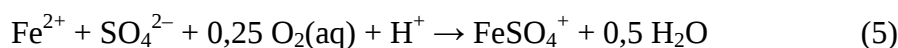
Obr. 4. Časový záznam oxidácie Fe v banskej vode z Nižnej Slanej, zmena pH a oxidačno-redukčného potenciálu (Eh). Rýchlosť oxidácie železa sa prudko znižuje pri poklese hodnoty pH < 4.



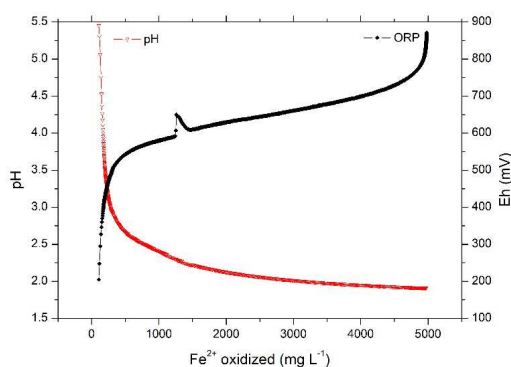
Obr. 5. Laboratórne testy chemickej a bakteriálnej oxidácie železa v banskej vode s on-line analýzou plynov, pH a ORP.

Rýchlosť oxidácie Fe^{2+} sa znížila z počiatočnej hodnoty > 1000 mg/l/h (pH 5,5) na hodnotu ~ 5 mg/l/h pri pH < 3. Celkové množstvo oxidovaného železa za 25 hodín je približne 450 mg/l, čo predstavuje menej ako 10 % pôvodnej koncentrácie Fe^{2+} . Pre zvýšenie rýchlosti oxidácie je potrebné zvýšenie pH roztoku pridaním neutralizačných látok (NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) resp. použitie oxidačných činidiel (H_2O_2 , ozón, Fe-oxidujúce baktérie).

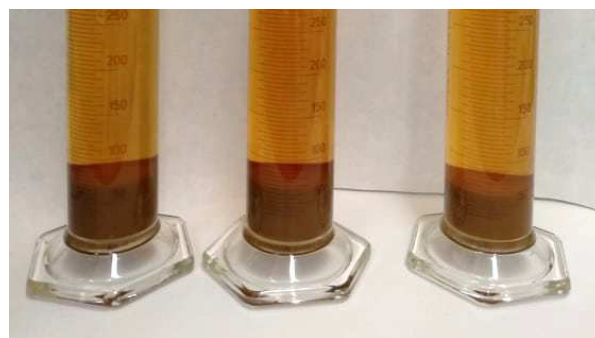
Pri poklese hodnoty pH < 3 zostáva značná časť trojmocného železa v banskej vode rozpustená vo forme síranových komplexov a pokračujúcou oxidáciou Fe^{2+} sa koncentrácia rozpusteného Fe^{3+} v roztoku postupne zvyšuje.



Po kompletnej oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} klesá pH banskej vody na hodnotu pH < 2 (Obr. 6). Pôvodná koncentrácia Fe^{2+} bola približne 5000 mg/l. Koncentrácia rozpusteného Fe^{3+} v roztoku bola ~ 2500 mg/l, približne rovnaké množstvo Fe^{3+} sa vyražalo vo forme hydroxidov (rovnica 2), resp. hydroxysíranov (Obr. 7).



Obr. 6. Zmena pH a oxidačno-redukčného potenciálu banskej vody v priebehu oxidácie Fe^{2+} na Fe^{3+} .

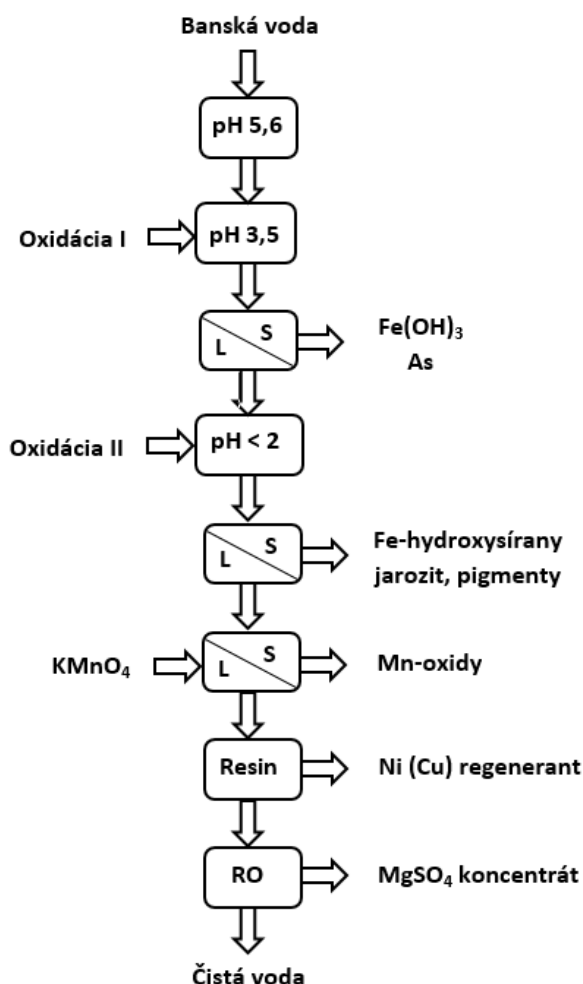


Obr. 7. Banská voda po kompletnej oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} a precipitácii Fe(III).

Technológie čistenia vody s oxidáciou Fe^{2+} na Fe^{3+} aplikujú rôzne fyzikálno-chemické, resp. biologické procesy na urýchlenie procesu oxidácie železa a jeho následnej precipitácie. Úpravou

hodnoty $\text{pH} > 6$ sa rýchlosť oxidácie železa zvýši o niekoľko poriadkov. Zároveň dochádza ku kompletnej precipitácii Fe(III) (Mačingová et al., 2022, tento zb. s.13-17). Podobný priebeh možno pozorovať pri miešaní vôd v recipiente Slaná v dôsledku neutralizácie kyslej banskej vody riečnou vodou, obsahujúcou alkalitu a rozpustený kyslík.

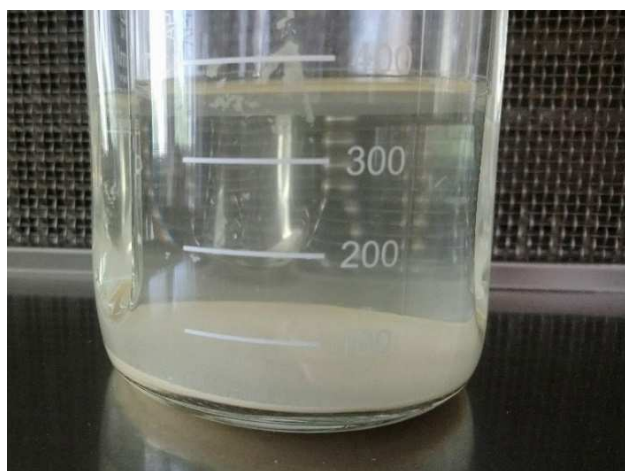
Precipitáciou Fe^{3+} v kyslom prostredí vo forme jarozitu, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2\text{OH}_6$ je možné z vody odstrániť okrem železa aj podstatnú časť síranových aniónov. Schéma technológie s riadenou oxidáciou železa, s možnosťou selektívneho získavania kovov z banskej vody je uvedená na obrázku 8. V prvom oxidačnom kroku prebieha rýchla chemická oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+} atmosférickým kyslíkom. V dôsledku hydrolyzy a precipitácie Fe(OH)_3 dochádza k poklesu pH na hodnotu 3,5. V tomto kroku sa z vody odstráni cca 10% železa a prakticky všetok arzén, sorpciou a koprecipitáciou s Fe-hydroxidmi. V druhom oxidačnom kroku s využitím Fe-oxidujúcich baktérií prebieha oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+} s následnou hydrolyzou a riadenou precipitáciou Fe(III) vo forme jarozitu, pričom dochádza k poklesu hodnoty $\text{pH} < 2$. V tomto kroku sa odstráni Fe a značné množstvo síranov, ktoré zodpovedá molárnemu pomeru Fe/S v jarozite. Po separácii Fe-precipitátov nasleduje oxidačná precipitácia Mn (Mačingová et al. 2022, tento zb. s.13-17). Ďalší krok predstavuje reverzibilnú adsorpciu Ni pomocou chelatačných sorbentov s možnosťou regenerácie. V poslednom kroku sa využíva reverzná osmóza za účelom získania koncentrovaného roztoku MgSO_4 a čistej vody (permeát).



Obr. 8. Bloková schéma technológie čistenia banskej vody s oxidáciou Fe a selektívnou sekvenčnou extrakciou jednotlivých prvkov.



(a)



(b)

Obr. 9. (a) Bakteriálna oxidácia Fe v banskej vode s riadenou precipitáciou Fe vo forme rôznych typov Fe-hydroxidov (schwertmannitu a jarozitov). (b) Sediment po bakteriálnej oxidácii Fe^{2+} a precipitácii K-jarozitu. Fe^{2+} na začiatku 5087 mg/l. Zvyšková koncentrácia Fe^{3+} v kvapalnej fáze 208 mg/l, pH 1,9.

Úprava banskej vody bez oxidácie Fe^{2+}

Banská voda čerpaná z jamy Gabriela (Obr. 10) je anoxická, číra, s nízkou hodnotou oxidačno-redukčného potenciálu a hodnotou pH 6,5 (tab. 1). Počas odberu banskej vody, pri styku s atmosférickým vzduchom dochádza k úniku CO_2 , rýchlej oxidácii železa a precipitácii $Fe(OH)_3$, čo sa prejaví zakalením vody a červeným sfarbením v priebehu niekoľkých minút.

Po zmiešaní banskej vody s $Ca(OH)_2$ sa tvorí modrozelená zrazenina $Fe(OH)_2$ (Obr. 10c). Geochemické modelovanie „titrácie“ banskej vody hydroxidom vápenatým preukázalo tvorbu malého množstva $Fe(OH)_3$, následne tvorbu precipitátu dvojmocného železa $Fe(OH)_2$, sadrovca ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a kalcitu $CaCO_3$. Fyzikálno-chemické parametre banskej vody pred a po zmiešaní s $Ca(OH)_2$, a separácii precipitátov sú uvedené v tabuľke 2. Spracovaná voda nespĺňa limitné hodnoty pre Mg, Mn a Ni. V tabuľke sú tiež uvedené hodnoty po miešaní vyčistenej vody ($Q = 3$ l/s) s vodou recipienta Slaná ($Q_{355} = 444$ l/s).

Tabuľka 2. Fyzikálno-chemické parametre banskej vody po neutralizácii $Ca(OH)_2$

Vzorka	Fe mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Ca mg/l	Ni mg/l	Co mg/l	Al mg/l	Zn mg/l	As mg/l	CHSK _{Cr} mg/l	pH
Gabriela	4006	4296	483,9	636	21,1	3,40	3,5	3,5	11,2		5,05
$Ca(OH)_2$	0,14	2542	8,5	633	0,17	0,13	<0,02	0,06	0,008	25,8	8,4
* Q_{355}	0,14	25,7	0,13	633	1,9	0,13	0,12	0,026	0,013	11,1	
Limit	2	100	0,3	200	0,02	0,5	0,2	0,1	0,02	35	6-8,5

*recipient Slaná – Nižnoslanská baňa (r. km 67,75) nad výpusťou banských vôd $Q_{355} = 444$ l/s, návrhový prietok nečistených banských zo šachty Gabriela = 3 l/s



Obr. 10 (a) Odber banskej vody z jamy Gabriela



(b) banská voda čerpaná ponorným čerpadlom z hĺbkou 3 m pod hladinou



(c) banská voda po zmiešaní s $Ca(OH)_2$. Tvorba modrozelené zrazeniny hydroxidu železnatého

Záver

Geochemické parametre banskej vody z NS vylučujú možnosť použitia pasívnej úpravy vody pomocou anoxických vápencových drenáží (*angl. Anoxic Limestone Drainage, ALD*). Banská voda je vysoko presýtená voči hydroxidu železitému a jarozitom alkalických kovov. Koncentrácie rozpusteného Fe^{3+} vo filtrovaných a stabilizovaných vzorkách z jamy Gabriela boli rádovo desiatky mg/l. Akýkoľvek pohyb pH smerom k alkalickému oblasti spôsobí zrážanie $Fe(OH)_3$. Podobné skúsenosti pozorovali kolegovia z ČR na banských lokalitách (Zlaté Hory, Běstvina, Kaňk u Kutné Hory). V prípade spracovania banských vôd čerpaných z hlbších partií bane, vedených na ALD potrubím bez kontaktu s atmosférou, došlo v priebehu niekoľkých týždňov k zníženiu reaktivity ALD v dôsledku pasivácie povrchu vápenca zrážaným hydroxidom železitým. Pokusy inokulácie síran redukujúcich baktérií a laboratórne testy pasívnej úpravy vody biologickou redukciou síranov a precipitáciou kovov vo forme sulfidov boli na našom pracovisku zatiaľ neúspešné. Riadená oxidácia Fe v banskej vode vyžaduje konštrukciu bioreaktora s fluidným lôžkom so železo-

oxidujúcimi baktériami, resp. iné procesy pre urýchlenie oxidácie železa. Použitie peroxidu vodíka a ozónu je vzhľadom na vysoké koncentrácie Fe^{2+} nerentabilné. Neutralizácia banskej vody CaO , resp. Ca(OH)_2 a následná precipitácia kovov vo forme hydroxidov sa javí ako výhodný proces úpravy, ktorý môže byť základom pre návrh technológie čistenia banskej vody v Nižnej Slanej. Vylúčením oxidačného kroku sa predíde okysleniu vody v dôsledku hydrolýzy železitých iónov. Fe^{2+} sa odstráni vo forme Fe(OH)_2 . Zároveň dôjde k značnému zníženiu koncentrácie síranov vyzrážaním vo forme sadrovca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Precipitáty sú dobre separovateľné sedimentáciou, resp. filtráciou.

Podakovanie

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

Literatúra

1. GRECULA, P. et al.: Ložiská nerastných surovín Slovenského Rudohoria, Zväzok 1, 1. vydanie, edícia Mineralia Slovaca – Monografie, Geocomplex Bratislava, 1995, 834 strán.
2. TURANOVA, L. – TURAN, J.: Uhličitanová mineralizácia v permských horninách gemerika. In: Mineralia Slovaca, 1993, 25, 371–374.
3. MIHÓK, J.: Banská - úpravárenský závod SIDERIT Nižná Slaná. In: Acta Montanistica Slovaca, 1997, 2(2), 125–136.
4. SLAVKOVSKÝ, J. et al.: Modelový výpočet zásob bloku na sideritovom ložisku Kobeliarovo. In: 9. Medzinárodná banícka konferencia, 1997, F BERG TUKE Košice, Slovakia, 67–70.
5. SASVARI, T. – MAŤO, L. – MIHÓK, J.: Štruktúrne a mineralogické zhodnotenie severnej časti rudného poľa Nižná Slaná - poznatky k indíciám výskytu telies sideritu v hlbších úrovniach vyťažených ložísk Ignác a Gampel. In: Acta Montanistica Slovaca, 1996, 1(4), 261–280.
6. BACHŇÁK, M.: Nižná Slaná. Zatápanie ložiska Manó – Gabriela. Geologický prieskum životného prostredia – orientačný prieskum. 2011: Manuskript, archív OBÚ Spišská Nová Ves. p. 25.
7. ZVRŠKOVEC, B.: Správa o činnosti HBÚ a OBÚ SR za rok 2019. Hlavný banský úrad, 969 50 Banská Štiavnica, Editor, 2020.
8. MOSES, C.O. et al.: Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. In: Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(6), 1561–1571.
9. TURAN, J. – VANČOVÁ, L.: Bridlice magnezitových ložísk v karbone Spišsko gemerského rudohoria. In: Mineralia Slovaca, 1979, 11(3), 205–218.
10. TURANOVÁ, L. – TURAN, J. – KÁTLOVSKÝ, V.: Uhličitaný a geochemia čiernych bridlíc magnezitových ložísk v karbone Spišsko-gemerského rudohoria. In: Mineralia Slovaca, 1989, 21, 259–265.
11. ONIFADE, M. – GENC, B.: Spontaneous combustion liability of coal and coal-shale: a review of prediction methods. In: International Journal of Coal Science & Technology, 2019, 6(2), 151–168.
12. BASARAN, A.H. – TUOVINEN, O.H.: An ultraviolet spectrophotometric method for the determination of pyrite and ferrous ion oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. In: Applied Microbiology and Biotechnology, 1986, 24(4), 338–341.
13. MANDL, M. – NOVÁKOVÁ, O.: An ultraviolet spectrophotometric method for the determination of oxidation of iron sulphide minerals by bacteria. In: Biotechnology Techniques, 1993, 7(8), 573–574.
14. HERRERA, L. et al.: A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron. In: Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1989, 44(3), 171–181.
15. MORGAN, B. – LAHAV, O.: The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. In: Chemosphere, 2007, 68(11), 2080–2084.