

PODMIENKY A CHARAKTERISTIKA VÝVOJA CHEMICKÉHO ZLOŽENIA VYSOKO MINERALIZOVANEJ BANSKEJ VODY POČAS TROCH ROKOV PO ZATOPENÍ SIDERITOVEJ BANE MANÓ – GABRIELA V NIŽNEJ SLANEJ

CONDITIONS AND CHARACTERISTICS OF THE DEVELOPMENT OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF HIGHLY MINERALISED MINE WATER FROM THE MANÓ – GABRIELA SIDERITE MINE IN NIŽNÁ SLANÁ DURING THREE YEARS AFTER FLOODING

Peter Bajtoš

ABSTRACT

The chemical composition and discharge rate of highly mineralized mine water flowing from the siderite mine Manó – Gabriela (Slovak Ore Mountains, eastern Slovakia) were monitored from the complete flooding of the mine in February 2022 until the end of 2024. The discharged mine water, characterized by low pH (5.0 – 5.4), contains extremely high concentrations of sulphates (27 – 35 g·L⁻¹), Mg (4.5 – 6.1 g·L⁻¹), Fe (2.0 – 4.5 g·L⁻¹), Mn (0.2 – 0.6 g·L⁻¹), As (12 – 19 mg·L⁻¹), Ni (5 – 20 mg·L⁻¹), as well as elevated levels of Co, Al, and Zn, and has caused severe deterioration of the water quality in the Slaná River. Statistical analysis revealed a significant downward trend corresponding to the first-flush phenomenon for Fe and Mn over the entire monitoring period. An analysis of the hydrogeological, geochemical, and mining-technical conditions of the mine, supported by geochemical modelling of saturation indices and speciation calculations in PHREEQC, indicates that the anomalously high concentrations of sulphates, Mg, Fe, As, and Ni in the mine water may be linked to the self-heating to spontaneous combustion of pyrite occurring in waste piles of black phyllites in some of the mine workings.

KEY WORDS

Arsenic contamination, pyrite oxidation, spontaneous combustion, mine flooding, black shales

KEÚČOVÉ SLOVÁ

Kontaminácia arzénom, oxidácia pyritu, samovznietenie, zatápanie baní, čierne bridlice

ÚVOD

V 90-tych rokoch minulého storočia bola na území Slovenska, v dôsledku štátneho útlmového programu v odvetví rudného baníctva, ukončená ťažba na desiatkach rudných baní, z ktorých väčšina sa nachádza v Spišsko-gemerskom rudohorí (Bajtoš, 2016). Systematický monitoring chemického zloženia banských vôd, ktoré z nich začali vytekať po ich zatopení, bol vykonávaný len na – z hľadiska ekologických vplyvov – najvýznamnejších z nich. Z nich najvýraznejší ekologický dopad mal výtok kyslej banskej vody zo stratiformného pyritového ložiska Smolník (Lintnerová

et al., 2008; Kupka et al., 2012; Bajtoš et al., 2013; Balintová et al., 2023), s pH = 3 – 4, celkovou mineralizáciou (M) 4 g·l⁻¹ – 16 g·l⁻¹, koncentráciou Fe 0,4 g·l⁻¹ – 1,5 g·l⁻¹, Mn 20 mg·l⁻¹ – 150 mg·l⁻¹, síranov 3 g·l⁻¹ – 12 g·l⁻¹. Výrazný bol i vplyv výtok kyslej banskej vody (pH okolo 3,0, M 1 g·l⁻¹, Fe až do 42 mg·l⁻¹, Mn = 23 mg·l⁻¹ – 42 mg·l⁻¹, SO₄²⁻ = 557 g·l⁻¹ – 767 mg·l⁻¹) po zatopení Cu bane Mária v Rožňave začiatkom roka 2005 (Tometz, Kyseľová, 2009), na kvalitu rieky Slaná, avšak len do obnovenia odvodňovania bane v roku 2014. Výtoky banskej vody z baní otvárajúcich pre ťažbu sideritové žily, ako napr.

Ing. Peter Bajtoš, PhD.

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Spišská Nová Ves, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves, peter.bajtos@geology.sk

v Slovinkách (Bajtoš, 2012; 2024) a Gelnici, Rudňanoch (Bajtoš, 2022), Novoveskej Hute a ďalších, mali mierne zásaditú reakciu, celkovú mineralizáciu do $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a nízku koncentráciu Fe. Environmentálne významné – hoci z hľadiska miery vplyvu lokálne – sú z hľadiska ich koncentrácie As, Sb resp. Mn.

Od roku 2011 prebiehalo, po zániku ťažobnej spoločnosti, samovoľné zatápanie Fe bane Manó – Gabriela v Nižnej Slanej. Stúpajúca banská voda dosiahla úroveň odvodňovania vo februári 2022 a šachtou Gabriela cez odvodňovaciu štôľňu Marta začala do rieky Slaná vytekať spočiatku nízko mineralizovaná a mierne zásaditá banská voda. Jej chemické zloženie sa však po dvoch týždňoch zmenilo na kyslú vodu s pH 5,0 – 5,2, M $36 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, koncentráciou Fe $3,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $5,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, Mn $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, síranov $26 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $77 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Extrémne vysoká bola i koncentrácia As, Ni, Co. Okrem vysoko mineralizovanej banskej vody, výrazne negatívne ovplyvňujúcej kvalitu riečnej vody, zhoršovalo environmentálny vplyv tejto udalosti zrážanie železitého okru s vysokou koncentráciou arzenu v riečnom koryte, čo výrazne negatívne ovplyvnilo kvalitu riečneho sedimentu (Stríček et al., 2022; 2024) a poškodilo vodný ekosystém rieky. Vzhľadom na akútnosť vzniknutej situácie bola v júni 2022 na rieke Slaná vyhlásená mimoriadna situácia v okresoch Rožňava, Revúca a Rimavská Sobota.

Súčasťou rozsiahleho monitoringu vzniknutej situácie bolo i meranie množstva a kvality banskej vody vytekajúcej šachtou Gabriela z bane Manó – Gabriela, do odvodňovacej štôľne Marta a následne na povrch. Štatistickou analýzou výsledkov tohto monitoringu, je v tomto článku hodnotený jej hydrochemický režim za obdobie od zatopenia bane vo februári 2022 do konca roku 2024. Geochemické výpočty indexov nasýtenia banskej vody voči relevantným minerálom ložiska a špeciálne výpočty boli určené na vysvetlenie hlavných geochemických procesov prebiehajúcich v bani Manó – Gabriela, so zameraním na vysvetlenie mechanizmu formovania netypicky vysokej mineralizácie jej banskej vody, s anomálnymi koncentraciami hlavne železa, mangánu, arzenu, niklu a horčíka. Vplyv výtoku banskej vody zo štôľne Marta na kvalitu vody rieky Slaná a kvalitu podzemnej vody v kvartérnych sedimentoch jej riečneho koryta nie je – vzhľadom na komplexnosť tejto problematiky – predmetom tohto hodnotenia.

BAŇA MANÓ – GABRIELA V NIŽNEJ SLANEJ

V bani Manó – Gabriela bola ťažená železná ruda, tvorená metasomatickým sideritom a ankeritom. Reprezentuje stratiformný typ rudnej mineralizácie gemerika (Grecula et al., 1995). Ložiskové telesá – kryštalické vápence s polohami sideritu a ankeritu – sú vyvinuté

v súvrství fylitov, ktoré Bajaník et al. (1984) opisuje ako drobnolaminované kremenno-sericitické a grafiticko-sericitické fylity, tvoriace súčasť súvrstvia Bystrého potoka gelnickej skupiny (mladší silur). Grecula et al. (2009) ich označuje ako holecké vrstvy (súčasť betliarskeho súvrstvia gelnickej skupiny) a opisuje ako rekryštalizované čierne pelitické fylity s vložkami lyditov, karbonátov a vulkanických hornín. Holecké vrstvy vychádzajú na povrch v pruhu smeru SZ – JV na južnom úbočí vrchu Rimberk. Baňa Manó – Gabriela bola vyrazená v priestore tejto morfolologickej elevácie – hrebeňa s vrcholovými kótami 618 m n. m. a 656 m n. m., pričom ťažba postupovala od pripovrchových častí ložiska, pravdepodobne už od 13. storočia, smerom do hĺbky (Lukáč, 2002). Od roku 1975 bolo sprístupnené dedičnou štôľňou Manó a slepou jamou Manó po úroveň 10. horizontu (197,8 m n. m.). Novou jamou Gabriela (ústie 394,8 m n. m.) bolo potom sprístupnené až po 12. horizont (91,0 m n. m.) a je vydobyté prakticky po XI. horizont (143 m n. m., Mihók, 1997). Rieka Slaná ohraničuje vrch Rimberk z východu v úrovni 360 m n. m. – 355 m n. m. Jej ľavostranný prítok – Kobeliarovský potok – obmedzuje túto eleváciu z juhu a zo západu (obr. 1). Svahy vrchu Rimberk dosahujú sklon okolo 25 %.

Ložiskové súvrstvie tvoria polohy metasomatického sideritu a ankeritu, vápence s bituminóznou prímесou, sericitom, kremeňom a s menšími vložkami fylitu s lyditom. Úklon vrstiev a tým aj ložiskových telies je v západnej časti ložiska 15° – 45° k J, vo v. časti ložiska k JZ a ďalej k Z. Vo veľkej časti ložiska je nad sebou niekoľko telies karbonátov. Najväčšiu hrúbku má teleso sideritu v centrálnej časti ložiska v smernej dĺžke cca 800 m a v sklonnej dĺžke 350 m. Hrúbku 30 až 70 m má siderit aj v ďalších samostatných telesách (Mihók, 1994). V priamom nadloží karbonátových telies sa na veľkej časti ložiska nachádzajú čierne fylity s polohami bituminóznych metalyditov. Vyskytujú sa však i medzi polohami karbonátov. V nadloží ložiskového súvrstvia je na menšej ploche vyvinutá tzv. „nadložná“ poloha karbonátov s hrúbkou max. 20 m. Spreádzajú ich čierne fylity s lyditmi, niekde s polohami masívneho arzenopyritu hrúbky až 4 m (Mihók, 1994). Turan a Turanová (1993) zistili významné rozdiely v chemickom zložení sideritu a ankeritu zo sedimentárnych polôh („základný typ“), zo žiliek a z čiernych fylitov (označovaných tu ako bridlice) (tab. 1). Podľa Mihóka (1997) boli na ložisku identifikované nasledovné hypogénne minerály: siderit I – IV, ankerit I – IV, kremeň I – V, sericit I – III, pyrit I – V, arzenopyrit, gersdorffit I – II, chalkopyrit I – II, ullmanit I – II, dolomit I – II, pyrotín, pentlandit, siegenit (?), milerit, violarit, markazit, magnetit, sfalerit, tetradrit, bournonit, jamesonit, boulangerit, kalcit, rutil, zirkón, grafit, turmalín, hematit, kaolinit. Ako prítomné hypergénne minerály sú

v ložisku opisované (Grecula et al., 1995): goethit $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, malachit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, melanterit $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, evansit $\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, baryt $\text{Ba}(\text{SO}_4)$, skorodit $\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Priemerná koncentrácia Fe v ťaženej rude bola 33,5 %, Mn 2,18 %, SiO_2 8,5 %, S 0,5 % – 1,5 %. Medzi nežiaduce prímеси na ložisku patrili predovšetkým arzén, síra, olovo a zinok, ktoré vystupujú vo forme kyslíčnikov, sírníkov, síranov a sulfosolí. Priemerná koncentrácia As v ťaženej rude, kde je viazaný hlavne v arsenopyrite, sa pohyboval v rozsahu 0,001 % – 0,2 % (Mihók, 1997a).

V minerálnom zložení čiernych fylitov (ide o ílovito-slienité sedimenty) ložiska Nižná Slaná dominujú sericit/illit (50 % – 75 %), kremeň a uhlíkaty, priemerná koncentrácia organického uhlíka je 1,26 % (tab. 2). Illit býva miestami nahradený Mg-chloritom, bežne je prítomný pyrit a turmalín. Z korelačných vzťahov stopových prvkov k C_{org} a k Th ako typickému predstaviteľovi detritickej frakcie možno definovať tieto skupiny prvkov (Turanová et al., 1995a): 1) skupina stopových prvkov viazaná výhradne na detritickú frakciu skúmaných čiernych bridlíc: B, Ba, Ti; 2) prvky viazané na ílovitú frakciu: Sr a Cr; 3) skupina rudných prvkov viazaná v sulfidických mineráloch s pevnejšími vzťahmi Co-Ni a Pb-Cu; 4) biogénny V s veľmi vysokým korelačným koeficientom k C_{org} ($r = 0,90$), ku ktorému možno pričleniť i U; samostatne stojaci Mn viazaný prednostne v karbonátoch. Arzén sa v čiernych bridliciach vyskytuje v sulfidickej forme a pravdepodobne i viazaný na organický uhlík (tab. 3). Prítomnosť arsenopyritu a gersdorfitu tu bola potvrdená aj elektrónovým mikroanalýzátorm (Turanová et al., 1992).

Primárne zvodenie ložiska Manó bolo slabé, keďže vložky a šošovky vápencov sú v blízkosti povrchu celkom premenené na siderit a ankerit a preto nepodľahli krasovateniu. Bezprostredné nadložie a podložie telies vápencov a ich metasomaticky premenených častí tvoria

fylity, miestami s vložkami lyditov. Z hydrogeologického hľadiska ide o hydrogeologický masív s puklinovou priepustnosťou, ktorej stupeň s hĺbkou exponenciálne klesá – z triedy V dosť slabá (podľa klasifikácie Jetela, 1982, koeficient filtrácie $k = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) v hĺbke 20 m do triedy VII veľmi slabá ($k = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) v hĺbke 60 m, nižšie je nepatrná (trieda VIII s $k < 1 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), (Bajtoš in Grecula et al., 2011). Z prevádzkových záznamov získaných počas ťažby vyplýva, že hlavné prítoky banských vôd pochádzali pri dobývaní na zával zo zálomových trhlín, zo starín nad 6. horizontom a z dobývok v blízkosti priečneho kobeliarovského zlomu, ktorý prebieha približne stredom dobývacieho poľa (Homola, Klír, 1975). Podľa Ščku (in Lörincz et al., 1989) boli prítoky do ložiska Manó malé a neprevyšovali $4 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} - 5 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ ani v dobe jarného topenia snehu. Väčšinou šlo o nesústredené prítoky z rozpukaných zón. Pri nafáraní poruchových pásiem mali prítoky charakter výdatného dažďa a výdatnosť niekoľko $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ – už po niekoľkých dňoch však rapídne zoslabli. Mihók a Jančura (2000) udávajú priemerné prítoky do bane Manó – Gabriela v intervale $2,0 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} - 5,0 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, v závislosti od ročného obdobia a zrážkovej činnosti.

Z dedičného horizontu Manó bol pozdĺž severného okraja ložiska Manó vyrazený prekop, sprístupňujúci sideritové ložisko v Kobeliarove, zo závodu v Nižnej Slanej (Jeleň et al., 1993). Tento prekop v metrži 2034 m zachytil v kryštalických vápencoch a rauvakoch zvodené pukliny s výdatnosťami $2 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} - 3 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. Režimové merania výtoku z Dopravného prekopu pred rozfáraním Kobeliarovského ložiska dokumentovali jeho výdatnosť do $21 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, v priemere $12,4 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. Voda bola počas ťažby vyvážaná na povrch do Nižnej Slanej bez toho, aby vtekala do hlbších horizontov ložiska/bane Manó – Gabriela. Pravdepodobne v dobe zatápania bane došlo k presmerovaniu tohto toku do bezmenného komína pri slepej šachte Manó II a tým do dobývok bane Manó – Gabriela.

Tab. 1 Priemerné chemické zloženie karbonátov ložiska Manó – Gabriela (zdroj: Turan, Turanová, 1993).

Tab. 1 Average chemical composition of carbonates of the Manó – Gabriela deposit (source: Turan, Turanová, 1993).

	FeO	MgO	CaO	MnO	CO ₂	n
Siderit – základný typ	56,66	4,15	0,44	3,33	39,16	18*, 13**
Siderit – žilný	53,54	6,54	2,79	0,70	39,94	13*, 8**
Siderit z čiernych bridlíc	44,34	5,67	0,45	9,79	39,79	11
Siderit z polôh vo vápenci	50,88	5,19	1,10	3,17	39,66	10
Ankerit – základný typ	16,73	10,79	28,12	2,12	44,28	43 (16 – MnO)
Ankerit z čiernych bridlíc	12,26	8,97	21,84	13,88	43,18	3
Kalcit	53,72	0,02	1,61	0,92	43,73	20

Vysvetlivky: Aritmetický priemer súboru v hm. %. Koncentrácia FeO, MgO a CO₂ bol stanovený manometrickou metódou a prepočítaný na 100 % uhlíčan (GÚ PriF UK Bratislava). Koncentrácia CaO a MnO bol stanovený metódou AAS (GÚ PriF UK Bratislava).

Explanations: Arithmetic mean of the set in wt. %. The content of FeO, MgO and CO₂ was determined by the manometric method and converted to 100% carbonate (GÚ PriF UK Bratislava). The content of CaO and MnO was determined by the AAS method (GÚ PriF UK Bratislava).

Tab. 2 Priemerné zloženie čiernych fylitov ložiska Manó – Gabriela v Nižnej Slanej (zdroj: Turanová et al., 1995a).**Tab. 2** Average composition of black phyllites of the Manó – Gabriela deposit in Nižná Sláná (source: Turanová et al., 1995a).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ celkový	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Strata žiháním	Scelk.	C.org.
hm. %												
56,31	9,98	7,02	n	7,73	2,43	0,78	0,19	2,37	0,47	12,66	1,32	1,26

Vysvetlivky: Počet vzoriek: 46. n – nestanovené.

Explanations: Number of samples: 46. n – unspecified.

Tab. 3 Priemerná koncentrácia kovov a metaloidov v čiernych fylitoch ložiska Manó – Gabriela v Nižnej Slanej (zdroj: Turanová et al., 1995b).**Tab. 3** Average content of metals and metalloids in black phyllites of the Manó – Gabriela deposit in Nižná Sláná (source: Turanová et al., 1995b).

As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg (ppm)	Ni	Pb	Sb	V	Zn
437,20	2,14	74,40	102,40	131,60	4,63	240,60	127,75	116,86	406,00	n

Vysvetlivky: Počet vzoriek: 10. n – nestanovené.

Explanations: Number of samples: 10. n – unspecified.

Územie Nižnej Slanej má snehovo-dažďový typ režimu odtoku s akumuláciou v mesiacoch november až február, vysokou vodnosťou v marci až v máji (Miklós et al., 2002). Najvyššie prietoky sú v apríli, najnižšie v januári – februári a septembri – októbri. Priemerná ročná teplota vzduchu na najbližšej klimatickej stanici Rožňava je 9,0 °C, pre normálové obdobie 1981 – 2010.

METODICKÝ POSTUP MERANÍ A ICH INTERPRETÁCIE

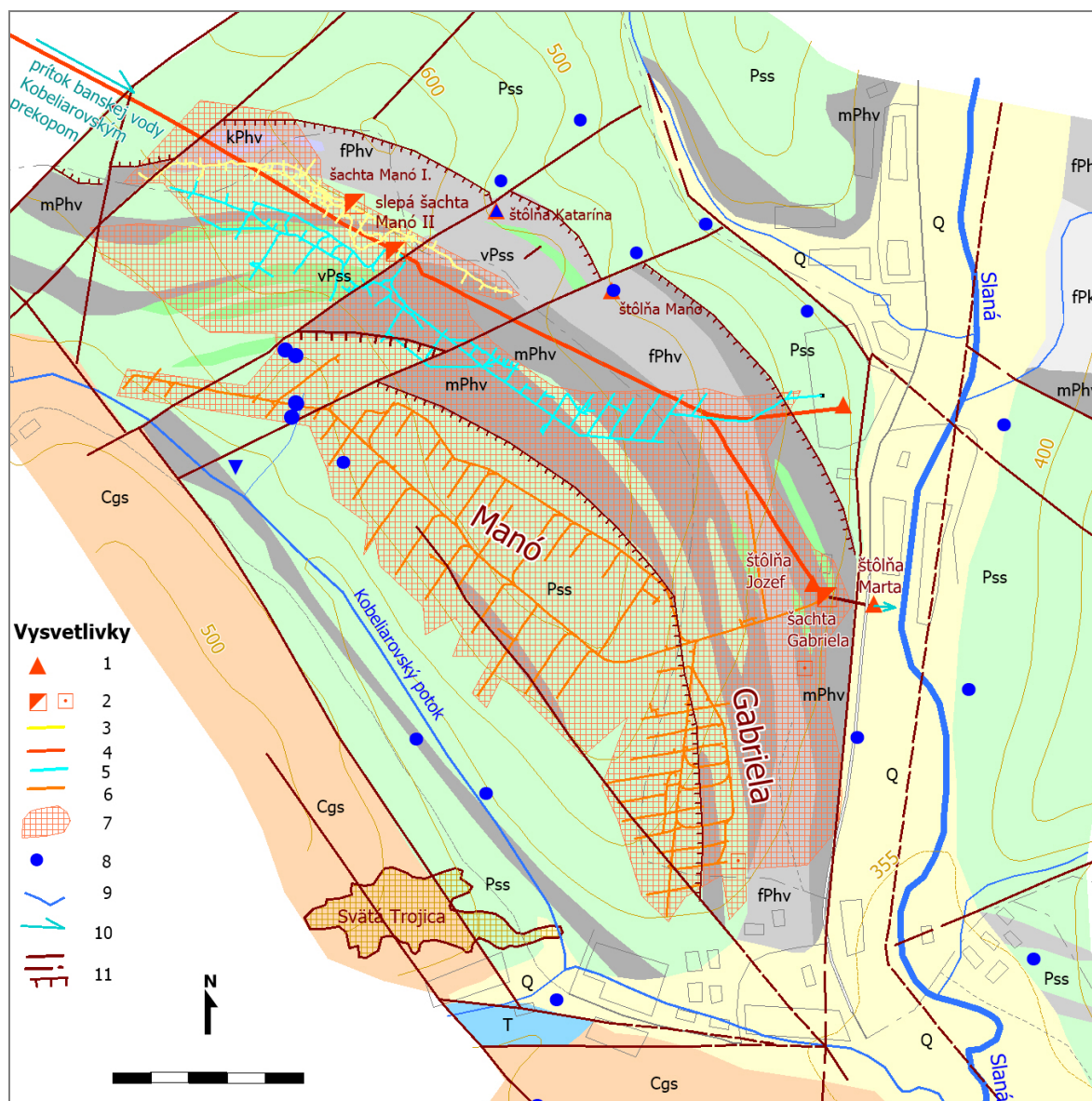
Odbor vzoriek banskej vody, vytekajúcej šachtou Gabriela do štólne Marta, bol od objavenia sa prelivu vo februári 2022 vykonávaný s mesačnou frekvenciou v rámci štátneho čiastkového monitorovacieho systému Geologické faktory (ČMS GF) – podsystemu Vplyv ťažby na životné prostredie (VŤŽP), (www.geology.sk/geoinfoportal; Bajtoš et al., 2023, 2024, 2025) a v rámci monitoringu realizovaného v súvislosti s vyhlásením mimoriadnej situácie na rieke Slaná. Vzorky boli odoberané priamo na prelive z jamy Gabriela. Priamo v teréne boli prenosnými terénnymi prístrojmi rady WTW vykonávané stanovenia pH, teploty vody a teploty vzduchu, mernej elektrickej vodivosti vody, rozpusteného O₂ a redox potenciálu (E_H). Ag/AgCl sondou nameraný údaj E_H bol prepočítaný na štandardnú vodíkovú elektródu.

Vzorky banskej vody boli odoberané do polyetylénových fliaš. Vzorky na stanovenie stopových prvkov boli pri odbere filtrované cez papierové filtre 1 µm a následne v laboratóriu cez membránové filtre 0,45 µm a konzervovali sa koncentrovanou HNO₃ (0,5 ml / 100 ml). Všetky vzorky boli analyzované

štandardnými laboratórnymi postupmi v akreditovanom Geoanalytickom laboratóriu ŠGÚDŠ RC Spišská Nová Ves (www.geology.sk). Metódou AES-ICP boli prístrojom AGILENT TECHNOLOGIES 5110 merané koncentrácie Fe, Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, Co, Ni, Zn. Koncentrácie As boli merané metódou ICP MS, prístrojom AGILENT TECHNOLOGIES 7900. Koncentrácia SO₄²⁻ bola meraná iónovou chromatografiou, prístrojom DIONEX ICS 5000. Koncentrácia HCO₃⁻ bola stanovená výpočtom z elektrochemického merania.

Pri všetkých odberoch vzoriek bola zmeraná i okamžitá výdatnosť výtoku banskej vody. Tieto merania boli spočiatku realizované pomocou elektromagnetického prietokomera Valeport model 801 v odtokovej stružke, neskôr – po vybudovaní merného prepadu – objemovou metódou, pomocou ciachovanej nádoby a stopiek. Merania prietoku v otvorenom kanáli boli vykonané bodovou metódou podľa ON 73 6571.

Časové zmeny koncentrácií sledovaných prvkov v banskej vode šachty Gabriela sme hodnotili štandardnými štatistickými metódami v softvérovom prostredí MS EXCEL a STATISTICA (STATISTICA Cz 10, StatSoft Inc.). Pri tvorbe súborov pre štatistické výpočty sme výsledky laboratórných stavení koncentrácie prvkov nižšie ako medza detekcie príslušnej meracej metódy nahradili polovičnou hodnotou medze stanovenia. Výskyt odľahlých hodnôt, ako aj charakter rozdelenia hodnôt v súboroch sme sledovali vizuálne na histogramoch. Pri hodnotení charakteru rozdelenia hodnôt v súboroch na základe škrmosti a špicatosti sme ich hodnoty z intervalu od -0,5 do 0,5 považovali za indikáciu pravdepodobného

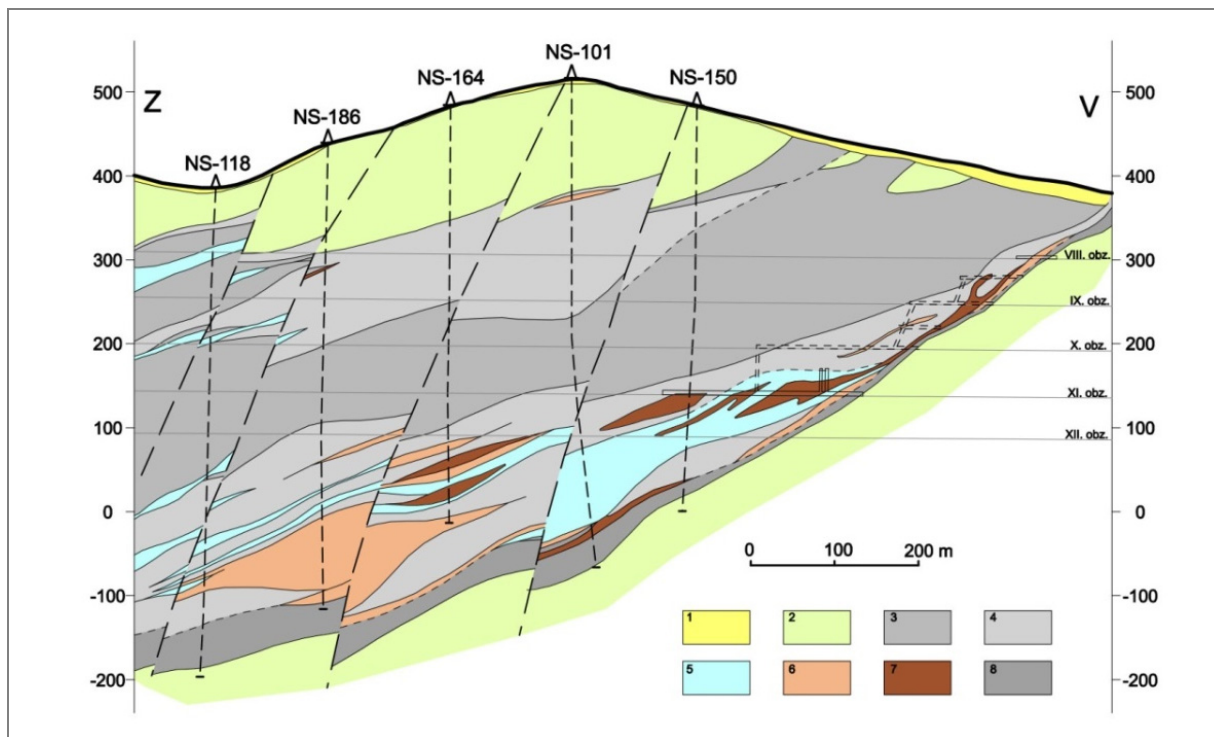


Obr. 1 Geologická mapa územia bane Manó – Gabriela.

Vysvetlivky: 1 – ústie štôlne, 2 – šachta, komín, 3 – chodby III. horizontu (483 m n. m.), 4 – chodby dedičného VI. horizontu (395 m n. m.), 5 – chodby VII. horizontu (355 m n. m.), 6 – chodby XI. horizontu (249 m n. m.), 7 – rozsah banských diel v podzemí, 8 – prameň, 9 – povrchový tok, 10 – tok banskej vody, 11 – zlom, zlom prekrytý, prešmyk. Chodby IV., V., VIII., X. a XII. horizontu nie sú v schéme pre jej lepšiu prehľadnosť zobrazené. Kódy horninových celkov vystupujúcich na povrchu územia znázornených farbou v ploche (zostavené podľa geologických máp mierky 1 : 25 000 in Grecula et al., 2009): Q – fluválne a proluviálne sedimenty, kvartér; T – karbonáty, trias; Cgs – zlepenec, pieskovce a bridlice, gočaltovská skupina – karbón; Pss – fylity a rekryštalizované fylity smolníckeho súvrstvia, staršie paleozoikum; vPss – rekryštalizované horniny keratofýrového vulkanizmu smolníckeho súvrstvia, staršie paleozoikum; kPhv – karbonáty, holecé vrstvy betliarskeho súvrstvia, staršie paleozoikum; fPhv – rekryštalizované čierne pelitické fylity s vložkami lydítov, karbonátov a vulkanických hornín, holecé vrstvy betliarskeho súvrstvia, staršie paleozoikum; mPhv – rekryštalizované čierne pelitické fylity, holecé vrstvy betliarskeho súvrstvia, staršie paleozoikum.

Fig. 1 Geological map of the Manó – Gabriela mine.

1 – adit mouth, 2 – shaft, 3 – mine corridors of the IIIrd level (483 m a.s.l.), 4 – mine corridors of the hereditary VIth level (395 m a.s.l.), 5 – mine corridors of the VIIth level (355 m a.s.l.), mine corridors of the XIth level (249 m a.s.l.), 7 – spatial extent of underground mine workings, 8 – spring, 9 – surface watercourse, 10 – mine water flow, 11 – fault, concealed fault, thrust fault. The drifts of the IVth, Vth, VIIIth, Xth, and XIIth levels are not shown in the scheme for better clarity. Codes of lithological units cropping out at the surface of the area, indicated by colors (compiled according to geological maps at a scale of 1:25 000 in Grecula et al., 2009): Q – fluvial and proluvial sediments, Quaternary; T – carbonates, Triassic; Cgs – conglomerates, sandstones, and shales, Gočaltovská Group – Carboniferous; Pss – phyllites and recrystallized phyllites of the Smolník Formation, Lower Paleozoic; vPss – recrystallized rocks of keratophyre volcanism of the Smolník Formation, Lower Paleozoic; kPhv – carbonates, Holec Beds of the Betliar Formation, Lower Paleozoic; fPhv – recrystallized black pelitic phyllites with intercalations of lydite, carbonates, and volcanic rocks, Holec Beds of the Betliar Formation, Lower Paleozoic; mPhv – recrystallized black pelitic phyllites, Holec Beds of the Betliar Formation, Lower Paleozoic.



Obr. 2 Priechy geologický rez východnou časťou ložiska Manó – Gabriela (Mihók in Grecula et al., 1995).

Vysvetlivky: 1 – kvartérne svahové sedimenty – sutina, 2 – metaryolitové tuфы, 3 – sivé a čierne fylity, 4 – čierne fylity s vložkami lyditov, 5 – metamorfovaný vápenec, 6 – ankerit, 7 – siderit, 8 – podložný sericitický fylit.

Fig. 2 Geological cross-section throught the Manó – Gabriela siderite deposit.

Explanations: 1 – quarternary sediments, 2 – tuffs, 3 – black and grey phyllites, 4 – black phyllite with interlayers of lyddite, 5 – crystalline limestone, 6 – ankerite, 7 – siderite, 8 – sericitic phyllite. The cross-section is is directed in the west (left) – east (right) direction.

normálneho rozdelenia a hodnoty menšie ako -2 a väčšie ako 2 indikáciu výraznej odchýlky od normality. Zostávajúce hodnoty sú považované za indkátor miernej odchýlky od normality.

Pri hydrogeochemickom hodnotení bol použitý počítačový program PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 2013), zostavený pre širokú škálu hydrogeochemických výpočtov – simulácií chemických reakcií a transportu látok v nízko teplotnom vodnom roztoku. Pomocou neho sme vypočítali indexy nasýtenia *SI* vodného roztoku voči vybraným minerálom a plynom a identifikovali formy výskytu sledovaných prvkov (špécie), prítomné vo vodnom roztoku Uvedené druhy výpočtov, nazývané i špeciálne výpočty, sú riešené v programovom bloku SOLUTION. Z výsledkov chemických analýz vody sa v ňom na základe modelu iónovej asociácie počítajú látkové množstvá špécií a hodnoty indexov nasýtenia *SI* (resp. indexov nerovnováhy podľa Hanzela et al., 1998) vody voči minerálom a plynom. Hodnoty *SI* indikujú stav nasýtenia roztoku voči minerálu: hodnoty *SI* blízke nule indikujú rovnovážny stav, záporné hodnoty nedosýtenie roztoku voči minerálu a kladné hodnoty jeho presýtenie. Vzhľadom

na súčasné poznatky o variabilite chemického zloženia karbonátov študovaného ložiska (Turan, Turanová, 1993; tab. 1) sa uvažuje s nasledovným priemerným zložením miestne špecifických rudných karbonátov: sideritu stratiformných polôh – $\text{Fe}_{0,892}\text{Mg}_{0,050}\text{Ca}_{0,006}\text{Mn}_{0,052}\text{CO}_3$ (siderit-B), žilného sideritu – $\text{Fe}_{0,869}\text{Mg}_{0,08}\text{Ca}_{0,04}\text{Mn}_{0,011}\text{CO}_3$ (siderit-V), sideritu v čiernych bridliciach – $\text{Fe}_{0,774}\text{Mg}_{0,068}\text{Ca}_{0,006}\text{Mn}_{0,152}\text{CO}_3$ (siderit-BS), ankeritu v stratiformných polohách – $\text{Ca}_{1,00}(\text{Fe}_{0,676}\text{Mg}_{0,26}\text{Mn}_{0,064}(\text{CO}_3)_2$ (ankerit-B), ankeritu v čiernych bridliciach – $\text{Ca}_{1,00}(\text{Fe}_{0,544}\text{Mg}_{0,216}\text{Mn}_{0,24}(\text{CO}_3)_2$ (ankerit-BS) a kalcitu $\text{Ca}_{0,892}\text{Mg}_{0,076}\text{Mn}_{0,016}\text{CO}_3$ v stratiformných polohách (kalcit-B). Hodnoty *SI* pre stanovené modifikácie sideritu a kalcitu sme určili výpočtom z hodnôt *SI* koncových členov tuhého roztoku podľa ich pomerného zastúpenia (siderit, magnezit, kalcit a rodochrozit – hodnoty *SI* z databázy PHREEQC).

Pri výpočtoch stavu nasýtenia voči tuhej fáze $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$, olivenitu a weilitu boli použité hodnoty $\log K$ uvádzané Gaskovou (in Bhattacharya et al., 2007): 1,29, 2,39 a 2,36. Pri výpočtoch sme použili vstupné údaje z laboratórnych analýz a k nim príslušné

hodnoty pH a E_H/pe , namerané pri odbere príslušnej vzorky.

VÝSLEDKY

Časový vývoj koncentrácie sledovaných prvkov v banskej vode šachty Gabriela

Pri hodnotení časového vývoja chemického zloženia banskej vody, vytekajúcej šachtou Gabriela, je potrebné zohľadňovať vplyv významných zmien v režime obehu vody v bani. Prvou takouto udalosťou je obnovenie plynulého odtoku vody pritekajúcej Kobeliarovským prekopom dedičným horizontom Manó až na povrch, resp. zamedzenie jej vtekania komínom pri slepej šachte Manó II do banských priestorov na ložisku Manó – Gabriela, technickým zásahom v bani. Ten bol realizovaný v júni 2022 a v jeho dôsledku pokleslo množstvo vody vytekajúcej šachtou Gabriela z približne $20 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ na $2 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ – $3 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$. Umelým zásahom do hydraulického režimu bane bolo i čerpanie vody v množstve približne $3 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ z úpadnice z dedičného horizontu Manó, realizované v období 26. 8. – 30. 9. 2022, následkom ktorého voda šachtou Gabriela v tom období nevytekala. Výraznú zmenu podmienok prúdenia v baní indikuje i prudký nárast teploty vody vytekajúcej šachtou Gabriela z 18°C na 34°C , ktorý bol zaznamenaný v dobe od 30. 7. do 31. 8. 2023. Spôsobil ho pravdepodobne vznik netesností v hrádzi a opätovné vtekanie časti vody tečúcej Kobeliarovským prekopom k štolni Jozef, do banských priestorov ložiska Manó – Gabriela. Keďže čerpanie vody z úpadnice nemalo významný vplyv na teplotu, mernú elektrickú vodivosť ani chemické zloženie vody vytekajúcej šachtou Gabriela, je vhodné pri hodnotení rozlišovať tieto časové úseky: (1) úvodné obdobie, trvajúce od objavenia sa výtoku do zamedzenia vtekania vody z Kobeliarovského prekopu do banských priestorov ložiska Manó – Gabriela (II. 2022 – VI. 2022); (2) druhé obdobie, trvajúce od zamedzenia vtekania vody z Kobeliarovského prekopu do banských priestorov ložiska Manó – Gabriela do začiatku prudkého nárastu teploty vody vytekajúcej šachtou Gabriela (VII. 2022 – VII. 2023) a (3) po ňom nasledujúce záverečné obdobie (tab. 4).

Výtok zo šachty Gabriela nastal pravdepodobne 10. 2. 2022. Spočiatku bol nízko mineralizovaný (dňa 14. 2. 2022 $EC = 21,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$), voda mala mierne zásaditú reakciu a teplotu zodpovedajúcu priemernej ročnej teplote lokality. V nasledujúcom období však kontinuálne stúpala mineralizácia i teplota vody (obr. 3). Dňa 24. 2. 2022 bola zaznamenaná hodnota EC $2070 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ a teplota vody $16,5^\circ\text{C}$. Dňa 10. 3. 2022 dosiahla hodnota EC $2450 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ a teplota vody 31°C a v nasledujúcom období do 9. 6. 2022 (kedy bolo technickým zásahom zamedzené vtoku vody

z Kobeliarovského prekopu do bane Manó – Gabriela a obnovil sa jeho odtok dedičným horizontom do štölne Jozef) EC po dosiahnutí maxima $26,8 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ klesla na úroveň $23 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ a teplota vody kolísala v rozmedzí 35°C – 36°C . Reakcia vody klesla do kyslej oblasti ($pH = 5,0$ – $5,5$). Koncentrácia síranových aniónov v tomto období stúpala na $40 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, horčíka na $30 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $35 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (obr. 4), železa na $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a mangánu na $0,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (obr. 5). Výrazne stúpili i koncentrácie vápnika, draslíka a sodíka (obr. 6). Koncentrácia arzenu dosiahla $17 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, niklu prevýšila $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (obr. 7), v prípade zinku, kobaltu a hliníka atakovala úroveň $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (obr. 8).

Po odklonení toku vody Kobeliarovského prekopu mimo hlbinných dobývok bane Manó – Gabriela, teplota vody vytekajúcej zo šachty Gabriela poklesla na úroveň 17°C – 18°C (9. 11. 2022), kde sa stabilizovala. EC v tom období poklesla na úroveň $2000 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ – $2100 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Koncentrácia SO_4^{2-} sa postupne stabilizovala na úrovni približne $25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a Mg na úrovni $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Trend plynulého poklesu koncentrácie Fe , Mn a Ni z predošlého obdobia pretrval, zatiaľ čo koncentrácia As stúpala z 8 na $12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

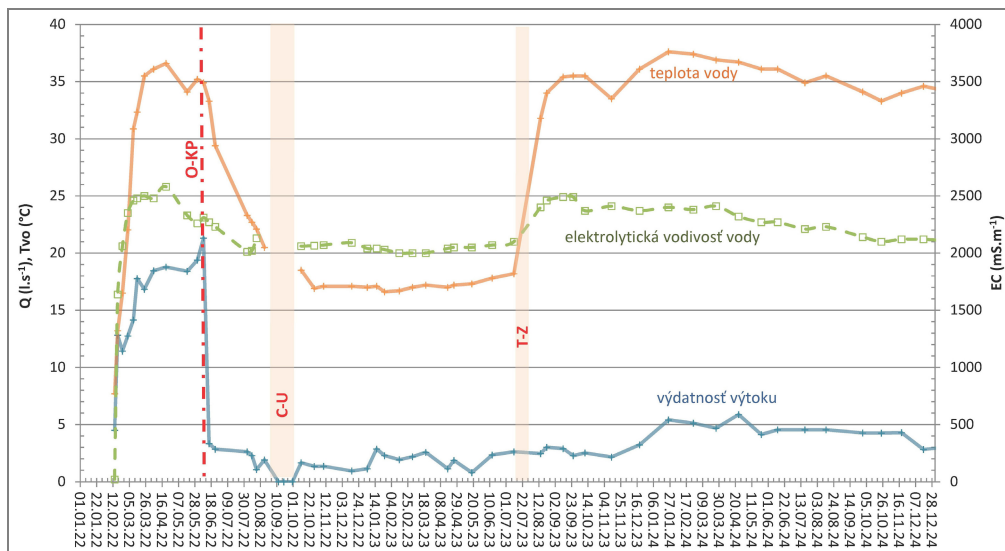
Začiatok záverečného úseku hodnoteného obdobia nastal koncom júla 2023, kedy výrazne stúpala teplota vody, keď 24. 8. 2022 dosiahla $33,6^\circ\text{C}$ a od 15. 9. 2023 sa stabilizovala v úrovni okolo 35°C . Počas tohto vzostupu teploty vody synchronne stúpala EC na približne $2500 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Reakcia vody sa významne nezmenila. Po úvodnom výraznom náraste koncentrácie SO_4^{2-} a Mg nadobudol ich trend zostupný charakter – možno ho opísať rovnicami $\text{SO}_4^{2-}(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}) = -9,802t + 34095$ ($R^2 = 0,765$, $R = 0,874$) resp. $\text{Mg}(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}) = -1,933t + 7402$ ($R^2 = 0,464$, $R = 0,681$), v ktorých t je poradie dňa od začiatku hodnoteného časového úseku stanoveného na 7. 6. 2022. Zostupný charakter koncentrácie železa a mangánu, zaznamenaný v predošlých časových úsekoch, zostal v záverečnom úseku zachovaný, na konci roka 2024 dosiahol úroveň $1,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ resp. $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Tento pokles možno v prípade železa pre celé hodnotené obdobie (od 7. 6. 2022) opísať exponenciálnou regresnou rovnicou $\text{Fe}(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}) = 4242e^{-0,001t}$ (koeficient determinácie $R^2 = 0,89$), Pokles koncentrácie mangánu možno vyjadriť exponenciálnou regresnou rovnicou $\text{Mn}(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}) = 579,64e^{-0,001t}$ (koeficient determinácie $R^2 = 0,93$) s obdobne definovaným parametrom t . Koncentrácia Ni sa v záverečnom časovom úseku stabilizovala na úrovni $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, u As nepravidelne kolísala medzi $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $23 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrácia vápnika stabilne kolísala okolo $0,45 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (podobne ako v predošlom časovom úseku), u draslíka i sodíka zostávala pomerne stabilná. Naopak, koncentrácie zinku a hliníka boli pomerne stabilné a u Co mala mierne vzostupný trend (obr. 8).

Tab. 4 Koncentrácia rizikových prvkov vo výtoku zo šachty Gabriela.**Tab. 4** The content of risk elements in the water of the Gabriela shaft.

Dátum odberu	Q (l·s ⁻¹)	Tvo (°C)	EC (mS·m ⁻¹)	pH (-)	SO ₄ ²⁻	Fe	Mn	Zn	As	Ni (mg·l ⁻¹)	Co	Al	Mg	Ca	Na	K	HCO ₃ ⁻
14. 2. 22	4,49	7,7	21,6	7,93	50,3	0,145	0,174	0,029	0,00025	0,002	0,004	0,05	15,4	21,2	-	-	-
24. 2. 22	11,4	16,5	2070	5,78	25936	2950	383	1,33	4,154	18,4	3,25	1,16	5100	306	31	82	82
10. 3. 22	14,2	30,9	2450	5,53	37500	4020	527	2,03	10,041	19,3	0,451	0,01	6130	302	-	-	-
24. 3. 22	16,8	35,5	2500	5,02	30088	4410	566	2,68	15,422	22,6	2,71	0,02	6090	310	-	-	-
5. 4. 22	18,5	36,1	2480	5,06	34108	5020	592	2,76	16,763	23,4	3,1	3,81	7110	316	-	-	-
21. 4. 22	18,8	36,6	2580	5,31	35496	5103	517	2,71	17,200	10,76	1,603	2,57	7207	504	35	165	165
18. 5. 22	18,4	34,1	2330	5,30	37100	4640	634	3,11	14,703	19,7	0,888	4,13	6220	313	32	121	121
31. 5. 22	19,4	35,2	2260	5,06	36400	4530	663	4,38	16,399	21,1	3	4,60	5950	461	-	-	-
8. 6. 22	21,3	34,9	2310	5,22	41078	4880	734	4,40	17,175	21,3	1,54	4,42	6160	458	-	-	-
23. 6. 22	2,84	29,4	2310	5,56	39480	4120	607	3,54	14,026	20,2	1,88	3,59	5990	442	32	102	102
3. 8. 22	2,61	23,3	2330	5,17	26450	4030	567	2,59	12,635	23,4	2,89	3,19	4710	318	28	84	84
9. 8. 22	2,27	22,7	2020	5,31	25800	4240	562	3,43	11,929	19,5	1,34	3,34	5030	438	25	90	90
15. 8. 22	1,05	22,1	2130	5,32	33750	4260	592	2,46	12,316	24,3	3,6	3,22	4970	314	31	85	85
12. 9. 22	0*	19,2	2060	5,42	30000	3600	480	2,13	8,989	20,4	2,9	2,48	4510	344	27	75	75
11. 10. 22	1,65	18,5	2060	5,30	27599	3460	460	1,80	8,324	15,9	2,38	2,16	4740	311	26	71	71
9. 11. 22	1,35	17,1	2070	5,46	30000	3220	420	2,55	8,060	17,6	2,02	2,1	4280	448	30	74	74
15. 12. 22	0,93	17,1	2090	5,28	31500	3640	461	2,83	7,815	17,9	2,74	2,74	4860	499	41	96	96
16. 1. 23	2,86	17,1	2040	5,29	26188	3310	432	2,87	12,137	15,5	0,91	2,41	3830	469	28	87	87
14. 2. 23	1,92	16,7	2000	5,28	25532	3340	433	3,19	11,400	14,5	1,29	2,74	3870	477	31	107	107
20. 3. 23	2,56	17,2	2000	5,21	25720	3270	388	2,59	11,700	12,2	1,11	2,52	3740	446	24	93	93
17. 4. 23	1,13	17	2040	5,33	26720	3270	409	2,53	11,897	11,6	0,727	2,35	3850	467	26	96	96
18. 5. 23	0,79	17,3	2050	5,42	24098	3000	376	2,19	10,500	10	0,485	2,21	3790	451	30	109	109
13. 6. 23	2,33	17,8	2070	5,43	28609	3040	375	2,26	11,714	9,62	0,493	2,14	3830	456	28	108	108
11. 7. 23	2,61	18,2	2100	5,38	24800	3050	309	2,14	14,600	9,11	0,434	2,36	4580	465	36	141	141
14. 8. 23	2,45	31,8	2400	5,18	30276	2570	298	1,100	18,630	6,47	0,297	1,45	6090	491	47	155	155
12. 9. 23	2,89	35,4	2490	5,20	29302	2350	277	0,889	18,542	5,64	0,2	1,42	6350	481	51	166	166
10. 10. 23	2,51	35,5	2370	5,19	29283	2340	260	0,561	19,869	2,78	0,114	1,03	6520	385	44	152	152
13. 11. 23	2,15	33,5	2410	5,13	28464	1820	245	0,864	19,791	5,19	0,262	1,57	6300	476	56	162	162
19. 12. 23	3,22	36,1	2370	5,12	29700	2410	262	0,797	19,200	5,44	0,263	1,34	7110	522	56	176	176
25. 1. 24	5,39	37,6	2400	5,13	29500	2190	234	0,664	20,600	5,06	0,38	1,56	6500	480	53	169	169
26. 2. 24	5,12	37,4	2380	5,22	26670	2130	231	0,025	20,194	4,99	0,465	1,58	6410	461	49	142	142
26. 3. 24	4,68	36,9	2410	5,32	26900	1890	208	0,635	17,700	4,92	0,523	1,12	5830	453	52	143	143
24. 4. 24	5,87	36,7	2480	5,21	24733	2020	218	0,647	16,704	5,08	0,515	1,41	5950	459	49	149	149
23. 5. 24	4,12	36,1	2270	5,20	26800	1990	217	0,685	16,700	5,28	0,437	1,48	6100	474	51	168	168
13. 6. 24	4,53	36,1	2270	5,20	25019	1800	201	0,696	17,100	4,95	0,421	1,1	5470	449	65	174	174
18. 7. 24	4,53	34,9	2210	5,36	27577	1360	241	0,785	19,100	5,92	0,62	1,4	6340	485	51	159	159
14. 8. 24	4,54	35,5	2230	5,52	27228	2130	232	0,512	22,494	3,43	0,341	0,96	7070	356	46	128	128
30. 9. 24	4,26	34,1	2140	5,28	25163	1950	211	0,707	14,698	5,49	0,433	1,23	5530	464	47	167	167
24. 10. 24	4,25	33,3	2100	5,35	25874	1950	212	0,696	18,923	5,52	0,811	1,35	5890	486	60	231	231
19. 11. 24	4,28	34,0	2120	5,34	25351	1810	199	0,611	18,824	5,24	0,576	1,14	5700	503	46	132	132
17. 12. 24	2,82	34,6	2120	5,45	25309	1780	190	0,556	18,761	4,92	0,483	0,94	5410	444	45	129	129
IT kritérium	-	-	300	< 6	-	-	-	5	0,1	0,2	0,2	0,40	-	-	-	-	-

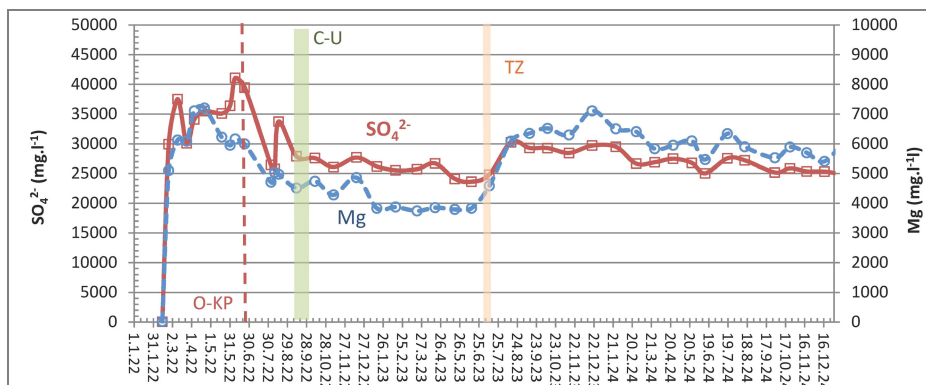
Vysvetlivky: Podfarbené sú hodnoty prevyšujúce IT kritéria (smernica MŽP SR č. 1/2015 – 7) pre podzemnú vodu.

Explanations: Values exceeding the IT criteria (Directive of the Ministry of Environment of the Slovak Republic No. 1/2015 – 7) for groundwater are shaded.



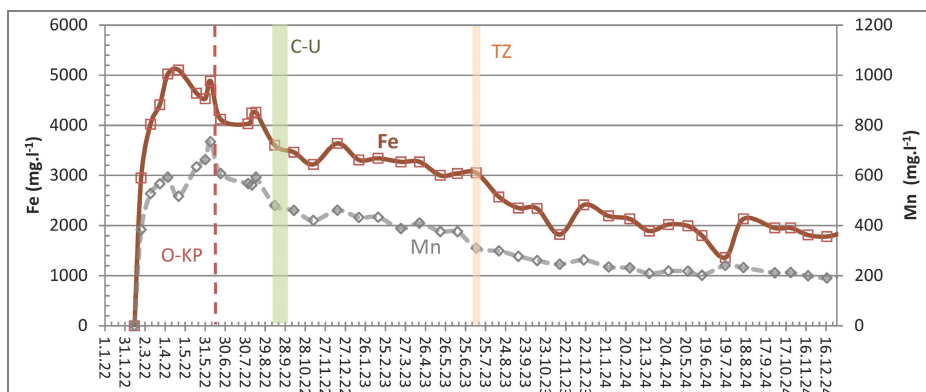
Obr. 3 Časový vývoj teploty (Tvo) a elektrolytickej vodivosti (EC) vody a výdatnosti prelivu zo šachty Gabriela v období od objavenia sa výtoku do konca roka 2024. Vysvetlivky: O-KP – doba odklonenia toku vody Kobeliarovského prekopolu mimo hlbinných dobývok pod dedičným horizontom Manó, C-U – doba čerpania vody z bane Manó – Gabriela úpadnicou z dedičného horizontu Manó, TZ – začiatok výrazného vzostupu teploty vody šachty Gabriela.

Fig. 3 Time evolution of temperature (Tvo) and electrolytic conductivity (EC) of water and the yield of the overflow from the Gabriela shaft in the period from the appearance of the outflow to the end of 2024. Explanations: O-KP – time of prevention of water inflow from the Kobeliarovský corridor to the Manó – Gabriela mine, C-U – time of pumping water from the Manó – Gabriela mine via the decaying corridor, TZ – beginning of a significant increase in the temperature of the Gabriela shaft water.



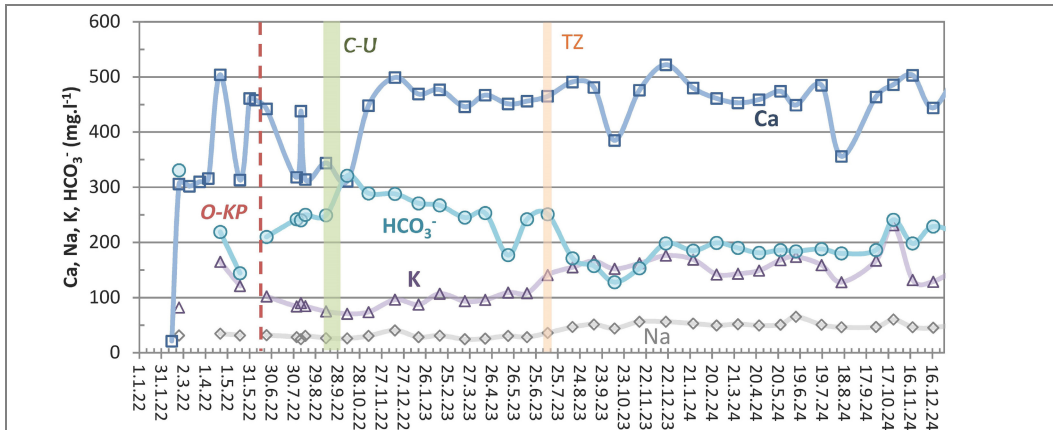
Obr. 4 Časový vývoj koncentrácie síranového aniónu a horčíka v banskej vode šachty Gabriela v období od objavenia sa výtoku do konca roka 2024. Vysvetlivky ako pri obr. 3.

Fig. 4 Time evolution of the concentration of sulfate anion and magnesium in the mine water of the Gabriela shaft in the period from the appearance of the outflow to the end of 2024. Explanations as for Fig. 3.



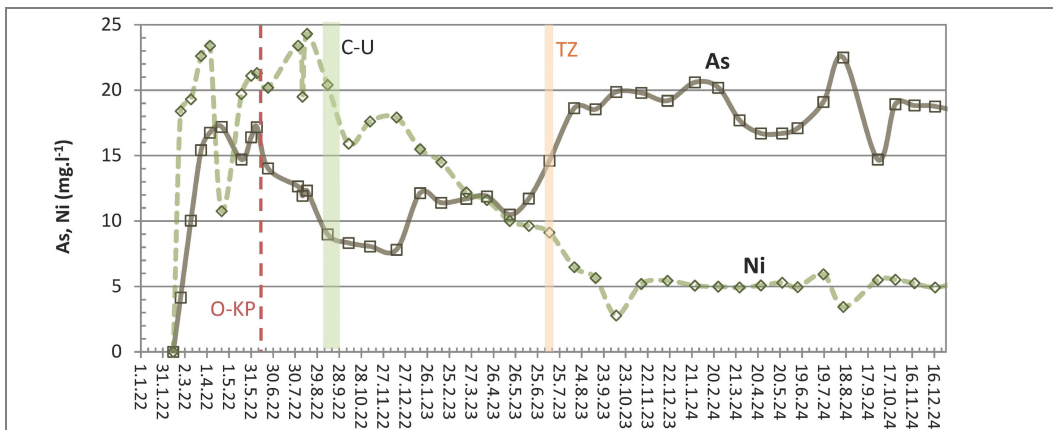
Obr. 5 Časový vývoj koncentrácie železa a mangánu v banskej vode šachty Gabriela v období od objavenia sa výtoku do konca roka 2024. Vysvetlivky ako pri obr. 3.

Fig. 5 Time evolution of iron and manganese concentrations in the mine water of the Gabriela shaft from the appearance of the outflow to the end of 2024. Explanations as for Fig. 3.



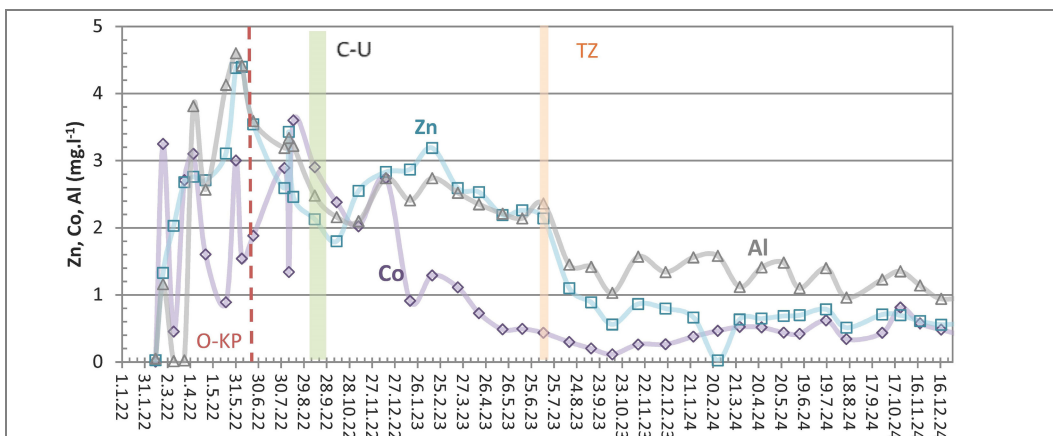
Obr. 6 Časový vývoj koncentrácie vápnika, horčíka a sodíka v banskej vode šachty Gabriela v období od objavenia sa výtoku do konca roka 2024. Vysvetlivky ako pri obr. 3.

Fig. 6 Time evolution of the concentration of calcium, magnesium and sodium in the mine water of the Gabriela shaft in the period from the appearance of the outflow to the end of 2024. Explanations as for Fig. 3.



Obr. 7 Časový vývoj koncentrácie arzénu a niklu v banskej vode šachty Gabriela v období od objavenia sa výtoku do konca roka 2024. Vysvetlivky ako pri obr. 3.

Fig. 7 Time evolution of arsenic and nickel concentrations in the mine water of the Gabriela shaft from the appearance of the outflow to the end of 2024. Explanations as for Fig. 3.



Obr. 8 Časový vývoj koncentrácie zinku, kobaltu a hliníka v banskej vode šachty Gabriela v období od objavenia sa výtoku do konca roka 2024. Vysvetlivky ako pri obr. 3.

Fig. 8 Time evolution of zinc, cobalt and aluminum concentrations in the mine water of the Gabriela shaft from the appearance of the outflow to the end of 2024. Explanations as for Fig. 3.

Hydrogeochemická charakteristika vody vytekajúcej šachtou Gabriela

Reakcia vody vytekajúcej šachtou Gabriela je kyslá, v prvej vzorke vysoko mineralizovanej vody z 24. 2. 2022 bola hodnota $\text{pH} = 5,78$ a neskôr kolísala v rozmedzí hodnôt $\text{pH} = 5,12 - 5,56$. V kationovej oblasti chemického zloženia dominuje zastúpenie horčíka (66 cz % – 86 cz % s priemerom 75 cz %) nad železom (8 cz % – 25 cz %, priemer 18 cz %), za významného zastúpenia vápnika (2,2 cz % – 4,9 cz % s priemerom 3,8 cz %) a mangánu (1,3 cz % – 3,6 cz %, priemer 2,2 cz %), pričom podiel sodíka ani draslíka neprevyšuje 1 cz %. V aniónovej oblasti absolútne dominuje zastúpenie síranov (98,8 cz % – 99,5 cz %), podiel hydrogénuhlčitanov dosahuje len 0,3 cz % – 0,9 cz %). Celková mineralizácia vody týchto vzoriek dosahovala $31,8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ resp. $49,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, v priemere $37,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Namerané hodnoty E_H sú z intervalu 177 mV – 433 mV s priemerom 221 mV (zodpovedajú hodnotám $p_e = 3,6 - 4,4$ s priemerom 3,8), spadajú teda do rozsahu charakteristického pre anoxické až slabo aeróbne podmienky. Koncentrácia kyslíka rozpusteného vo vode sa pohybuje v stotínach $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ čo reprezentuje nasýtenie 1 %. Makrochemické zloženie vody – resp. zastúpenie hlavných zložiek mineralizácie vody – sa v hodnotenom období výrazne nemenilo (obr. 9).

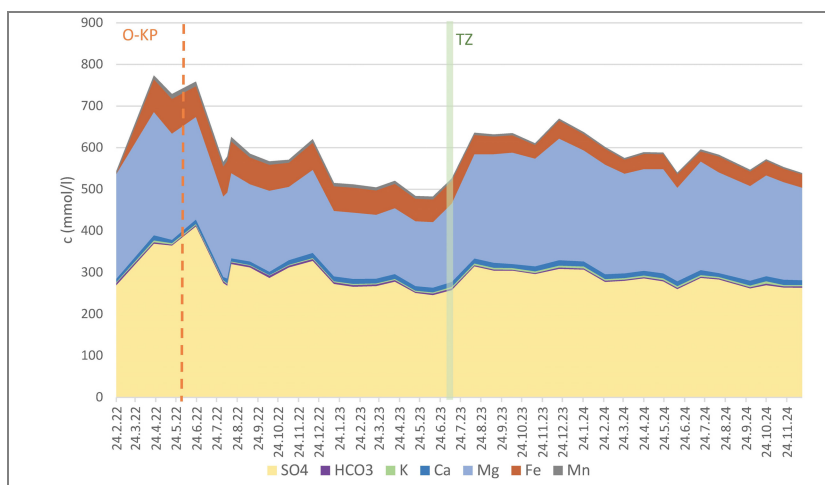
Štatistické hodnotenie sledovaných parametrov

Základné štatistické parametre súborov nameraných hodnôt, pre zvolené tri časové úseky hodnoteného obdobia, sú uvedené v tab. 5.

Relatívna variabilita údajov hodnotených súborov je najnižšia u pH , keď v obdobiach II. a III. nepresiahla hodnotu 0,1. Relatívne nízka (menšia ako 0,7) je v týchto obdobiach u síranov, železa, mangánu a arzénu.

Vypočítané hodnoty šikmosti i špicatosti z intervalu medzi -0,5 a 0,5 umožňujú predpokladať normálny typ rozdelenia len v súboroch parametrov pre zinok z obdobia I., pH z obdobia II. a horčík z obdobia III. Vo viacerých prípadoch je normalita indikovaná hodnotou šikmosti, hodnota špicatosti je však mimo interval indikujúci normalitu. V prípade miernych odchýlok od normality prevažujú kladné hodnoty šikmosti, ktoré ukazujú na pravdepodobné pozitívne (pravostranné) zošikmenie rozdelenia. Mierne negatívne (ľavostranné) zošikmenie je identifikované zápornou hodnotou šikmosti u Q , Tvo , Mn , As , Ni a Ca v období I., u Ca v období II. a u Tvo , Zn , Ni a Ca v období III. Výraznú odchýlku od normality možno predpokladať u súborov parametrov EC , pH , SO_4^{2-} , Fe a Mg z obdobia I. Z meraní uvedených v tab. 4 bola pod medzou detekcie len koncentrácia As vo vzorke z 14. 2. 2022.

Vzhľadom na charakter rozdelenia hodnotených súborov je vhodné vzájomný vzťah hodnotených parametrov testovať Spearmanovou koreláciou. Jej výsledky z údajov pre výtok banskej vody zo šachty Gabriela za obdobie 9. 6. 2022 – 31. 12. 2024 sú v tab. 6. S časom ktorý uplynul od začiatku tohto obdobia t , najtesnejšie koreluje koncentrácia mangánu, železa, niklu a zinku, pričom ide o zápornú koreláciu. Najtesnejšiu pozitívnu koreláciu s ním vykazuje koncentrácia arzénu. Pomerne tesná je i korelácia času t s výdatnosťou výtoku Q . Zo sledovaných prvkov najtesnejšiu vzájomnú pozitívnu koreláciu vykazujú Fe , Mn , Ni a Zn . Vysoká je i tesnosť pozitívnej korelácie horčíka a arzénu. S výdatnosťou výtoku banskej vody Q , zodpovedajúcou dobe vzorkovania, kladne koreluje teplota vody, koncentrácia As , Mg a EC , záporne s ňou štatisticky významne koreluje Mn , Ni , Fe , Zn a Co .



Obr. 9 Časový vývoj pomeru látkového množstva hlavných rozpustených látok vo vode vytekajúcej zo šachty Gabriela. Vysvetlivky ako pri obr. 3.

Fig. 9 Time evolution of the ratio of the mass of the main dissolved substances in the water flowing out of the Gabriela shaft. Explanations as for Fig. 3.

Tab. 5 Základné štatistické parametre základných fyzikálno-chemických parametrov vody a koncentrácie rizikových prvkov rozpustených vo vode šachty Gabriela pre zvolené úseky hodnoteného obdobia.

Tab. 5 Basic statistical parameters of basic physicochemical parameters of water and the content of risk elements dissolved in the water of the Gabriela shaft for selected sections of the evaluated period.

Rok	Štat. parameter	Q (l·s ⁻¹)	Tvo (°C)	EC (mS·m ⁻¹)	pH (-)	SO ₄ ²⁻ (mg·l ⁻¹)	Fe (mg·l ⁻¹)	Mn (mg·l ⁻¹)	Zn (mg·l ⁻¹)	As (mg·l ⁻¹)	Ni (mg·l ⁻¹)	Co (mg·l ⁻¹)	Mg (mg·l ⁻¹)	Ca (mg·l ⁻¹)
II. 2022 – VI. 2022	min.	4,49	7,7	22	5,02	50	0,15	0,17	0,03	0,0003	0,002	0,004	15	21
	medián	18,40	34,9	2330	5,30	35496	4 530	566	2,71	15,42	19,70	1,60	6 130	313
	max.	21,31	36,6	2580	7,93	41078	5 103	734	4,40	17,20	23,40	3,25	7 207	504
	priemer	15,91	29,7	2111	5,58	30862	3 950	513	2,60	12,43	17,40	1,84	5 554	332
	štand. odch.	5,20	10,4	798	0,92	12371	1 619	217	1,38	6,35	7,49	1,23	2 169	142
	rel. variab.	0,91	0,83	1,10	0,55	1,16	1,13	1,30	1,61	1,12	1,19	2,02	1,17	1,54
	špicatosť	2,22	1,77	8,07	7,20	5,93	5,12	4,26	0,37	0,42	3,60	-1,64	6,99	2,52
	šikmosť	-1,52	-1,71	-2,80	2,61	-2,33	-2,21	-1,90	-0,47	-1,32	-1,94	-0,23	-2,53	-1,18
	n	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
VII. 2002 – VII. 2023	min.	0,00	16,7	2000	5,17	24098	3 000	309	1,80	7,82	9,11	0,43	3740	311
	medián	1,92	17,8	2060	5,32	26720	3 340	433	2,55	11,71	15,90	1,34	4510	448
	max.	2,86	29,4	2330	5,56	39480	4 260	607	3,54	14,60	24,30	3,60	5990	499
	priemer	1,79	19,4	2091	5,34	28416	3 523	458	2,61	11,20	16,12	1,68	4439	423
	štand. odch.	0,88	3,5	99	0,10	4070	441	88	0,49	2,07	4,92	1,03	641	65
	rel. variab.	1,49	0,71	0,16	0,07	0,58	0,38	0,69	0,68	0,58	0,96	2,36	0,50	0,42
	špicatosť	-0,79	3,64	2,70	0,17	2,89	-1,01	-0,72	-0,27	-0,65	-1,09	-1,13	0,76	-0,67
	šikmosť	-0,49	1,90	1,84	0,37	1,63	0,65	0,38	0,51	-0,34	0,09	0,40	0,86	-1,00
	n	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
VIII. 2023 – XII. 2024	min.	2,15	31,1	2100	5,12	24733	1 360	190	0,03	14,70	2,78	0,11	5410	356
	medián	4,26	35,5	2370	5,21	26900	1 990	231	0,69	18,82	5,19	0,43	6100	474
	max.	5,87	37,6	2490	5,52	30276	2 570	298	1,10	22,49	6,47	0,81	7110	522
	priemer	3,98	35,1	2304	5,26	27244	2 029	232	0,67	18,70	5,08	0,42	6151	463
	štand. odch.	1,10	1,8	131	0,12	1867	293	30	0,22	1,78	0,85	0,17	500	40
	rel. variab.	0,87	0,18	0,16	0,08	0,21	0,61	0,47	1,57	0,41	0,71	1,61	0,28	0,35
	špicatosť	-0,97	0,07	-1,32	0,10	-1,42	0,55	0,05	4,68	1,07	3,21	0,61	-0,28	2,68
	šikmosť	-0,21	-0,77	-0,31	0,86	0,22	-0,19	0,75	-1,20	-0,21	-1,48	0,35	0,38	-1,49
	n	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17

Vysvetlivky: Relatívna variabilita = (maximum – minimum)/medián; n – počet údajov v súbore. Hodnoty špicatosti a šikmosti indikujúce normálny charakter rozdelenia sú zvýraznené tučným písmom.

Explanations: Relative variability = (maximum – minimum)/median; n – number of data in the data set. The values of kurtosis and skewness indicating the normal nature of the distribution are highlighted in bold.

Nasýtenie banskej vody voči minerálom

Voda vzoriek zo šachty Gabriela bola len mierne nedosýtená až v rovnováhe voči všetkým trom ložiskovým typom sideritu, ako aj čistému sideritu. Zároveň bola nedosýtená voči ankeritu(B), ankeritu(BS) i kalcitu(B), (tab. 7). Voči potenciálnym sekundárnym karbonátom – kalcitu, dolomitu, nesquehonitu – sú vzorkované banské vody nedosýtené. Časť vzoriek sa blíži k rovnováhe s rodochrozitom, prípadne ju dosahuje. Všetky hodnotené vzorky sú presýtené voči goetit. Voči ferrihydritu sú zväčša presýtené, alebo sú s ním v rovnováhe. Voči manganitu sú výrazne nedosýtené.

Väčšina vzoriek z prelivu na šachte Gabriela je v rovnováhe so sadrovcom, časť z nich je voči nemu

mierne presýtená (tab. 8). Voči iným síranovým minerálom, ktoré sa môžu v tomto prostredí vyskytovať, sú nedosýtené (tab. 8). Vzorky sú výrazne presýtené voči K-jarozitu a miernejšie presýtené, prípadne v rovnováha, s Na-jarozitom. Stupeň nasýtenia voči H-jarozitu a Na-jarozitu je značne premenlivý a kolíše okolo rovnovážneho stavu. Voda šachty Gabriela sa vyznačuje vysokým stupňom nasýtenia voči plynnému CO₂, pričom v niektorých vzorkách sa blíži k rovnováhe. Zistená priemerná hodnota SI_{CO2} = -0,20 zodpovedá parciálnemu tlaku CO₂ 0,63 atm a jeho zistené variačné rozpätie je 0,29 – 0,98 atm.

Vzorkované banské vody sú nedosýtené voči minerálnym fázam koncentrujúcim arzén, nikel a kobalt, ktorých výskyt možno v tomto prostredí očakávať (tab. 9).

Uvedené údaje naznačujú, že rozpúšťanie sideritu a precipitácia sadrovca z banskej vody patria k dominantným procesom tvorby makrochemického zloženia vody, vytekajúcej šachtou Gabriela z bane Manó – Gabriela. Stabilné presýtenie vody voči ferrihydritu indikuje možnosť tvorby Fe-okru. K zrážaniu rodochrozitu dochádza pravdepodobne skôr občasne.

Z hľadiska časového vývoja stavu nasýtenia možno pozorovať pomerne výrazný pokles indexu nasýtenia vody voči melanteritu, rodochrozitu, ale i sideritu a kalcitu, v období po náhlej zmene teploty vody (obr. 10). V čase stabilný je stupeň nasýtenia voči sadrovcu, epsomitu a oxidu uhličitému.

Tab. 6 Spearmanove korelácie základných fyzikálno-chemických parametrov vody a koncentrácie hlavných iónov rozpustených vo vode šachty Gabriela pre obdobie VI. 2022 – XII. 2024.

Tab. 6 Spearman correlations of basic ions content in the water of the Gabriela shaft adit for the period VI. 2022 – XII. 2024.

	t	Q	EC	pH	SO ₄ ²⁻	Fe	Mn	As	Ni	Co	Mg	Zn	Ca	Tvo
t	1,00	0,70	0,40	-0,07	-0,40	-0,94	-0,97	0,71	-0,86	-0,63	0,52	-0,85	0,42	0,64
Q	0,70	1,00	0,58	-0,20	-0,28	-0,66	-0,72	0,72	-0,69	-0,46	0,61	-0,66	0,27	0,79
EC	0,40	0,58	1,00	-0,48	0,25	-0,47	-0,45	0,71	-0,56	-0,59	0,80	-0,58	0,20	0,82
pH	-0,07	-0,20	-0,48	1,00	-0,05	0,11	0,12	-0,31	0,23	0,41	-0,37	0,13	-0,32	-0,38
SO ₄	-0,40	-0,28	0,25	-0,05	1,00	0,36	0,43	-0,01	0,28	0,12	0,29	0,19	0,00	-0,01
Fe	-0,94	-0,66	-0,47	0,11	0,36	1,00	0,95	-0,69	0,86	0,64	-0,50	0,82	-0,39	-0,66
Mn	-0,97	-0,72	-0,45	0,12	0,43	0,95	1,00	-0,67	0,90	0,64	-0,48	0,87	-0,36	-0,69
As	0,71	0,72	0,71	-0,31	-0,01	-0,69	-0,67	1,00	-0,79	-0,72	0,86	-0,77	0,30	0,82
Ni	-0,86	-0,69	-0,56	0,23	0,28	0,86	0,90	-0,79	1,00	0,80	-0,63	0,89	-0,24	-0,76
Co	-0,63	-0,46	-0,59	0,41	0,12	0,64	0,64	-0,72	0,80	1,00	-0,62	0,62	-0,37	-0,61
Mg	0,52	0,61	0,80	-0,37	0,29	-0,50	-0,48	0,86	-0,63	-0,62	1,00	-0,66	0,28	0,85
Zn	-0,85	-0,66	-0,58	0,13	0,19	0,82	0,87	-0,77	0,89	0,62	-0,66	1,00	-0,12	-0,81
Ca	0,42	0,27	0,20	-0,32	0,00	-0,39	-0,36	0,30	-0,24	-0,37	0,28	-0,12	1,00	0,11
Tvo	0,64	0,79	0,82	-0,38	-0,01	-0,66	-0,69	0,82	-0,76	-0,61	0,85	-0,81	0,11	1,00

Vysvetlivky: Q – výdatnosť výtoku v dobe odberu vzorky, t – čas ktorý uplynul od zatopenia bane. Označené korelácie sú významné na hladine $p < 0,05$.

Explanations: Q – size of mine water discharge in the time of water sampling, t – the time that passed since the mine was flooded. Marked correlations are significant at the level of $p < 0,05$.

Tab. 7 Indexy nasýtenia vody bane Manó – Gabriela voči vybraným karbonátom, (oxi)hydroxidom a CO₂.

Tab. 7 Saturation indices SI of water from the Gabriela shaft with respect to selected carbonate, (oxi)hydroxide mineral phases and CO₂.

Objekt / vzorka	pH	pe															
			SI-siderit(B) Fe _{0,892} Mg _{0,050} Ca _{0,006} Mn _{0,052} CO ₃	SI-siderit(V) Fe _{0,869} Mg _{0,08} Ca _{0,04} Mn _{0,01} CO ₃	SI-siderit(BS) Fe _{0,774} Mg _{0,068} Ca _{0,006} Mn _{0,152} CO ₃	SI-ankerit(B) Ca _{1,00} (Fe _{0,676} Mg _{0,26} Mn _{0,064} (CO ₃) ₂	SI-ankerit(BS) Ca _{1,00} (Fe _{0,544} Mg _{0,216} Mn _{0,24} (CO ₃) ₂	SI-kalcit(B) Ca _{0,892} Mg _{0,076} Mn _{0,016} CO ₃	SI-kalcit CaCO ₃	SI-dolomit CaMg(CO ₃) ₂	SI-siderit FeCO ₃	SI-nesquehonit MgCO ₃ ·3H ₂ O	SI-rodochrozit MnCO ₃	Ferrihydrit Fe(OH) ₃	SI-goetit FeOOH	SI-manganit MnOOH	
			primárne karbonátové minerály ložiska							hypotetické sekundárne karbonátové minerály							
Min.	5,12	3,58	-0,91	-0,99	-0,99	-3,89	-3,91	-2,55	-2,69	-3,56	-0,73	-4,02	-1,30	0,09	2,84	-10,29	
Priemer	5,32	3,87	-0,46	-0,55	-0,54	-3,05	-3,05	-2,08	-2,24	-2,94	-0,32	-3,75	-0,87	0,89	3,58	-9,31	
Max.	5,78	5,33	0,12	0,02	0,04	-2,04	-2,05	-1,65	-1,88	-2,16	0,15	-3,12	-0,29	2,31	5,08	-7,05	

Vysvetlivky: siderit(B), ankerit(B), kalcit(B) – „základný typ“ karbonátového minerálu v stratiformných polohách – tzv. metasomatické karbonáty; siderit(BS), ankerit(BS) – karbonátové minerály v čiernych fylitoch, siderit(V) – žilný siderit, ložisko Manó – Gabriela (Turan, Turanová, 1993). Tučným písmom sú zvýraznené hodnoty indikujúce rovnováhu roztoku voči príslušnému minerálu.

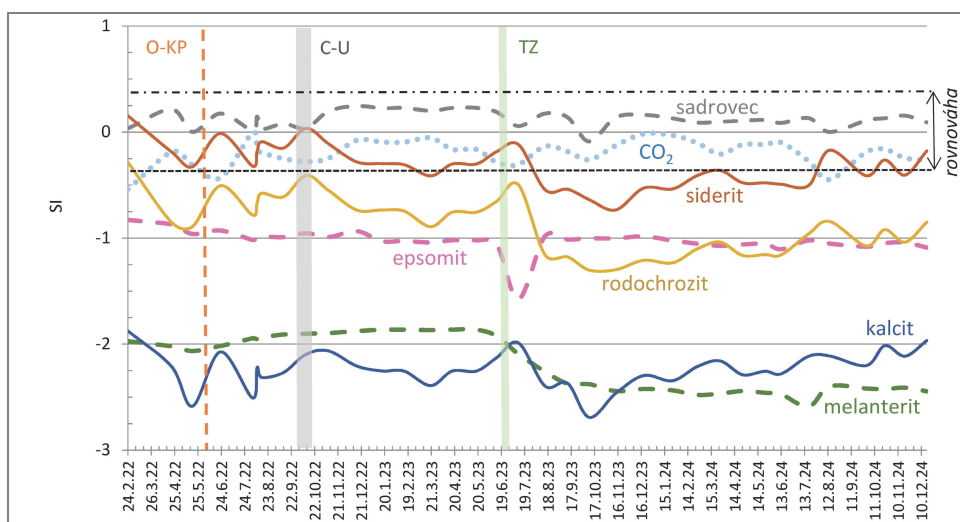
Explanations: siderite(B), ankerite(B), calcite(B) – “basic type” of carbonate mineral in stratiform beds – so-called metasomatic carbonates; siderite(BS), ankerite(BS) – carbonate minerals in black phyllites, siderite(V) – vein siderite, Manó – Gabriela deposit (Turan, Turanová, 1993). Boldfaced values indicate the equilibrium of the solution with respect to the respective mineral.

Tab. 8 Indexy nasýtenia vody bane Manó – Gabriela voči vybraným síranom a CO₂**Tab. 8** Saturation indices *SI* of mine water with respect to selected sulphate mineral phases and CO₂.

Objekt / vzorka	Sadrovec CaSO ₄ ·2H ₂ O	Epsomit MgSO ₄ ·7H ₂ O	Melanterit FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Celestín SrSO ₄	MnSO ₄	Alunit KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	AlOHSO ₄	Anglesit PbSO ₄	K-jarozit KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	H-jarozit (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Na-jarozit NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	SI-CO ₂ (g)
	sírany												
Min.	-0,09	-1,58	-2,59	-25,77	-1,40	-8,13	0,88	-2,15	-3,84	3,60	-1,70	-0,24	-0,54
Priemer	0,12	-1,03	-2,18	-24,22	-1,16	-7,70	6,10	-0,19	-2,74	5,31	0,18	1,50	-0,20
Max.	0,25	-0,83	-1,86	-22,84	-1,01	-7,21	8,10	0,52	-1,85	8,73	2,82	4,86	-0,01

Tab. 9 Nasýtenie vody bane Manó – Gabriela voči vybraným minerálnym fázam koncentrujúcim arzén, nikel a kobalt.**Tab. 9** Saturation indices *SI* of mine water samples with respect to selected As, Ni, and Co-containing mineral phases.

Objekt / vzorka	Skorodit FeAsO ₄ ·2H ₂ O	Mn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	As ₂ O ₅	Wellit CaHAsO ₄	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O	AlAsO ₄ ·2H ₂ O	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Morenosit NiSO ₄ ·7H ₂ O	Retgersite NiSO ₄ ·6H ₂ O	Ni ₄ (OH) ₆ SO ₄	NiCO ₃	Ni(OH) ₂	CoSO ₄ ·6H ₂ O	Co(OH) ₂	CoSO ₄
Min.	-4,16	-7,46	-23,71	-5,10	-15,07	-5,31	-14,54	-4,79	-4,85	-23,81	-6,25	-7,58	-6,31	-10,00	-11,15
Priemer	-3,72	-6,47	-21,19	-4,29	-14,01	-3,43	-12,93	-4,21	-4,30	-21,01	-5,65	-6,88	-5,41	-8,91	-10,55
Max.	-2,96	-5,35	-20,21	-3,98	-20,21	-2,84	-11,48	-3,73	-3,83	-16,96	-5,05	-6,05	-4,70	-7,37	-9,97

**Obr. 10** Časový vývoj nasýtenia vody vytekajúcej zo šachty Gabriela voči vybraným minerálom. Vysvetlivky ako pri obr. 3.**Fig. 10** Time variation of saturation of water outflowing from the Gabriela shaft in respect to selected minerals. Explanations as for Fig. 3.

Špeciálne modelovanie zastúpenia foriem výskytu síry, železa, mangánu, arzénu, niklu a kobaltu

Podľa výsledkov špeciálneho modelovania sa síra v banskej vode jamy Gabriela vyskytuje nielen vo forme aniónu SO₄²⁻ (tab. 10), ale vo významnom podiele i ako

záporný komplex MgSO₄⁻ (27 % – 60 % z celkového látkového množstva S^{VI}), i ako komplexy CaSO₄⁻ (2 % – 5 %) a FeSO₄⁻ (2 % – 8 %). Železo v týchto vzorkách vystupuje takmer výhradne v druhom oxidačnom stupni (Fe^{II}), pričom dominuje jednoduchý ión Fe²⁺ (70 % – 81 %) nad neutrálnym komplexom FeSO₄. Mangán

v týchto vzorkách vystupuje výhradne v druhom oxidačnom stupni (Mn^{II}), pričom dominuje jednoduchý ión Mn^{2+} (76 % – 85 %) nad neutrálnym komplexom MnSO_4 .

Z výsledkov špeciálneho výpočtu foriem výskytu arzenu v banskej vode bane Manó – Gabriela vyplýva, že je takmer výhradne v oxidačnom stupni 5 a dominuje H_2AsO_4^- nad HAsO_4^{2-} , pričom podiel neutrálneho komplexu H_3AsO_4 je zanedbateľný a anión AsO_4^{3-} nie je

zastúpený (tab. 11). Nikel je vo vode šachty Gabriela zastúpený prevažne vo forme neutrálneho komplexu NiSO_4 (49 % – 69 %), v menšej miere iónom Ni^{2+} (22 % – 44 %), komplexami NiHCO_3^+ (3 % – 6 %) a $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (0,3 % – 4,5 %) (tab. 10). Kobalt je prítomný ako kation Co^{2+} (72 % – 83 %) a významne i ako neutrálny komplex CoSO_4 (16 % – 26 %), len podradne ako komplex CoHCO_3^+ .

Tab. 10 Podiel špecií síry, železa a mangánu na ich celkovom látkovom množstve vo vzorkách vody šachty Manó – Gabriela.

Tab. 10 Sulphur, iron and manganese species in mine water samples from the Manó – Gabriela mine.

	SO_4^{2-} – % z S(6)	MgSO_4 – % z S(6)	CaSO_4 – % z S(6)	FeSO_4 – % z S(6)	% Fe-II z Fe-celk	Fe^{+2} z Fe(2)	FeSO_4 z Fe(2)	FeHCO_3^+ z Fe(2)	Mn^{+2} z Mn(2)	MnSO_4 z Mn(2)
Min.	33,7	26,9	1,6	2,0	99,78	69,5	19,4	0,05	75,8	14,9
Priemer	42,5	49,7	2,7	4,3	99,99	76,1	23,8	0,10	81,4	18,5
Max.	58,7	59,9	5,3	7,9	100,00	80,6	30,3	0,23	85,0	23,8

Tab. 11 Podiel špecií arzenu As^{V} , niklu Ni^{II} a kobaltu Co^{II} na ich celkovom látkovom množstve vo vybraných vzorkách vody bane Manó – Gabriela.

Tab. 11 Arsenic As^{V} , nickel Ni^{II} and cobalt Co^{II} species in mine water samples from the Manó – Gabriela mine.

	% As-V z As-celk	HAsO_4^{2-}	H_2AsO_4^-	H_3AsO_4	Ni^{+2}	NiSO_4	$\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	NiHCO_3^+	Co^{2+}	CoSO_4	CoHCO_3^+
Min.	99,18	14,4	54,6	0,01	22,4	49,3	0,3	3,4	71,9	16,1	0,6
Priemer	99,87	22,9	77,1	0,03	30,1	62,5	2,2	5,1	79,0	19,9	1,0
Max.	100,00	45,3	85,6	0,05	44,4	69,0	4,5	6,4	83,1	26,1	2,0

DISKUSIA

Pri úvahách o spôsobe formovania chemického zloženia banskej vody, vytekajúcej zo šachty Gabriela, je potrebné zohľadniť hydrogeologické pomery bane. Banské diela sú na ložisku Manó – Gabriela vyrazené v horninovom prostredí paleozoických kryštallických vápencov a rudných karbonátov (siderit, ankerit) obklopených metamorfity (hlavne fylity) gemerika. Keďže ani v kryštallických vápencoch, ani v rudných karbonátoch, nedošlo ku vývoju krasových javov, dominuje v nich puklinový typ priepustnosti. Horninové prostredie tejto bane má teda charakter hydrogeologického masívu (v zmysle Jetela, in Hanzel 1990), ktorý je typický obehom podzemnej vody sústredeným hlavne v pripovrchovej zóne zvetranie a hlbšie len lokálne v puklinových zónach. Prítoky do baní, vyrazených v hydrogeologickom masíve, preto zväčša pochádzajú predovšetkým z pripovrchovej zóny masívu, dosiahnutej banskými dielami, prípadne infiltráciou zrážkovej alebo povrchovej vody cez závaly siahajúce na povrch alebo zónami gravitačných trhlín v ich nadloží. Relatívne nízka rozkolísanosť výdatnosti výtoku zo šachty Gabriela ($2,15 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ – $5,87 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ v období VII. 2023 – XII. 2024) však naznačuje, že podiel priameho priesaku povrchovej vody do bane na celkovom množstve banskej vody je veľmi malý, ak nie zanedbateľný. Veľkosť prítokov z hlbších častí masívu pod pripovrchovou zónou je malá, o čom svedčia záznamy o množstve čerpanej vody z horizontov,

z obdobia ťažby. Vody infiltrované do bane gravitačne zostupujú zónou jej prevzdušnenia (nenасыtenou zónou) na hladinu vody v jej насыtenej zóne, pričom sa obohacujú rozpúšťaním minerálov. O chemickom zložení týchto priesakov nie sú dostupné spoľahlivé údaje. V záverečnej správe s výpočtom zásob ložiska (Mihók, Jančura, 2000) sa napr. len stroho uvádza, že banské vody sú vcelku málo mineralizované. Podľa údajov o chemickom zložení podzemnej vody plytkého obehu získaných pri regionálnom hydrogeologickom výskume, do bane infiltruje predovšetkým pozemná voda pripovrchovej zóny masívu metamorfítov paleozoika s celkovou mineralizáciou vody do $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, s mierne zásaditou reakciou, Mg-Ca-HCO_3 chemickým typom a nízkou koncentráciou kovov a metaloidov, pohybujúcou sa v jednotkách $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, maximálne do prvých desiatok $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Scherer et al., 1999). Na základe týchto poznatkov je zrejmé, že k výraznému nárastu mineralizácie vody v hydrogeologickom systéme bane dochádza až v priestore jej dobývok v ložisku. Reprezentantom hydrogeologicky a geochemicky podobného prostredia v zóne aerácie je sideritová baňa Železník, z ktorej Dolnosírkovskou štôľňou vyteká mierne kyslá banská voda s pH 6,0 – 6,3, s celkovou mineralizáciou $2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $4,7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, koncentráciou síranov $1,7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $3,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, Fe $0,07 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,16 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a Mn $0,13 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, chemického typu Mg-Ca-SO_4 (Bajtoš, 2012). Lokálne – v prostredí čiernych bridlic s vysokou koncentráciou pyritu a arzenopyritu – sa

v zóne aerácie bane Manó – Gabriela mohla formovať voda podobného chemického zloženia ako v bani Smolník so stratiformným pyritovým ložiskom v metamorfitech paleozoika: s $\text{pH} = 2,0 - 4,0$, koncentráciou rozpustených látok $1,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} - 13,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, SO_4^{2-} $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} - 8,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, Fe $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} - 105 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, Mn $13 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} - 90 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Finta, Rozdobud'ková, 1987). Tá je výsledkom intenzívnej oxidácie sulfidov, v prostredí silikátových hornín bez karbonátových minerálov. V bani Manó – Gabriela teda ide o priestorovo značne geochemicky variabilné prostredie, umožňuje predpokladať i značne premenlivé chemické zloženie vody gravitačne zostupujúcich priesakov. Povaha prebiehajúcich geochemických procesov je značne odlišná vo vodou nenasýtenej a nasýtenej (zatopenej) časti bane – nenasýtenej zóne (zóne aerácie) a nasýtenej zóne.

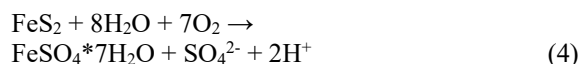
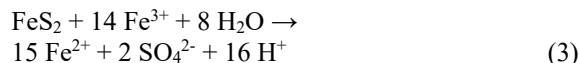
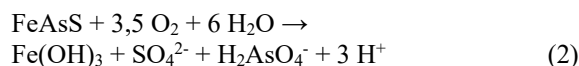
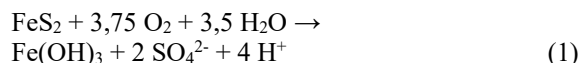
Rapidný nárast mineralizácie banskej vody po objavení sa výtoku po zatopení bane, v porovnaní s mineralizáciou vody čerpanej v období ťažby, možno označiť za typický jav. V literatúre je označovaný ako „first flush“. Je dokumentovaný i na iných rudných hlbinných baniach v Slovenskom rudohorí, i v zahraničí (napr. Bajtoš, 2009; 2024; Grmela, 1998; Wolkersdorfer, 2008). Zvýšená mineralizácia vytekajúcej vody zo zatopenej bane zväčša plynule klesá, pričom doba ustálenia chemického zloženia vody trvá niekoľko rokov alebo niekoľko desiatok rokov, niekedy až storočí (Younger, 1997; Demchak et al., 2004). Možno to vysvetliť postupným poklesom podielu pôvodne dlhodobo (počas zatápania bane) v banských priestoroch stagnujúcej, vysoko mineralizovanej vody, na celkovom množstve vody vytekajúcej z bane po jej zatopení. Zvýšená mineralizácia stagnujúcej banskej vody je pritom dôsledkom rozpúšťania ľahko rozpustných minerálnych fáz, ktoré sa vytvárali v období ťažby v aeróbných podmienkach, až do vysokého stavu nasýtenia voči týmto minerálom. Ďalším faktorom poklesu mineralizácie vody na výtoku z bane je postupné ubúdanie týchto ľahko rozpustných minerálnych fáz – zmenšovanie celkovej reakčnej plochy. Koncentrácia Fe , Mn , Al a As v banskej vode je ovplyvnená i prípadnou zmenou $\text{pH} - E_H$ podmienok, najmä poklesom E_H v zóne stagnujúcej banskej vody a následným vzostupom E_H v zóne prúdenia vytvorenej po zatopení bane.

Dominantné hydrochemické procesy formujúce makrochemické zloženie banskej vody v štandardných podmienkach nenasýtenej zóny bane Manó – Gabriela

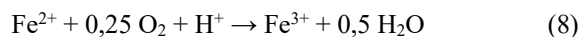
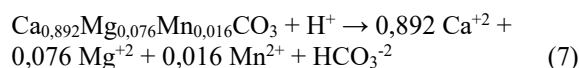
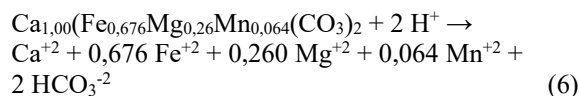
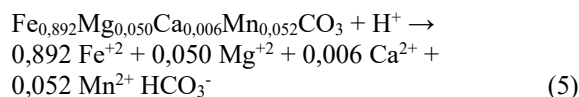
Hydrogeochemické pomery bane Manó – Gabriela a dokumentované chemické zloženie jej banskej vody svedčia o tom, že hlavným geochemickým procesom prebiehajúcim v jej zóne aerácie, je rozpúšťanie Fe-karbonátov ložiska v kombinácii s oxidáciou sulfidov, najmä pyritu a arzenopyritu. Pyrit je rozptýlený jednak

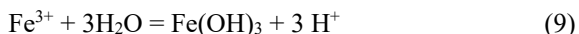
v samotných Fe-karbonátoch, ale i v sprievodných fylitoch. Intenzitu rozpúšťania karbonátov významne ovplyvňujú protóny uvoľňované pri oxidácii sulfidov.

V nenasýtenej časti bane – v pásme aerácie – prebiehajúca oxidácia pyritu vo vode rozpusteným O_2 a následnou precipitáciou ferrihydritu produkuje 4 protóny (reakcia 1), obdobná oxidácia arzenopyritu (reakcia 2) 3 protóny, na 1 mol sulfidu. Rýchlosť oxidácie arzenopyritu kyslíkom je o niečo nižšia ako u pyritu (Mok, Wai, 1994). V podmienkach vysokej evaporácie môže byť produktom oxidácie pyritu melanterit (rovnica 4). Proces oxidácie sulfidov môže značne urýchliť mikrobiálna aktivita, pri rozklade molekuly sulfidu a následnej oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} (rovnica 6). Keďže je podmienená prítomnosťou kyslíka, je obmedzená na aeróbnе prostredie (Nordstrom, Southam, 1997; Nordstrom, Alpers, 1999). Oxidácia pyritu železitým iónom Fe^{3+} (rovnica 3) začína prevažovať nad oxidáciou kyslíkom v kyslom prostredí, pri $\text{pH} < 4$ (Singer, Stumm, 1970; rovnica 3), keď Fe^{3+} je stabilný v roztoku.



Protóny uvoľnené do roztoku oxidáciou sulfidických minerálov kyslíkom (reakcie 1 – 2), prípadne i kationom Fe^{3+} (rovnica 3) môžu byť neutralizované rozpúšťaním Fe-karbonátov ložiskovej polohy, napr. sideritu-B (rovnica 5, obdobné rovnice platia pre siderit-V a siderit-BS), ankeritu-B (rovnica 6) a kalcitu-B (rovnica 7). Pri rozpúšťaní ankeritu a sideritu sa teda do roztoku uvoľňuje Mg , Ca , Fe a HCO_3^- , v malom množstve i Mn . Uvoľnené ióny Fe^{2+} v nenasýtenej časti bane oxidujú na Fe^{3+} (rovnica 8), ktoré pri pH roztoku vyššom ako 4 precipitujú (rovnica 9) z roztoku za uvoľnenie protónov (Moses et al., 1987; Ehrlich, 1996; Nordstrom et al., 1997).





V nenasýtenej časti bane teda dochádza k permanentnej precipitácii železitého okru (ferrihydrit – goethit). V dobe ťažobnej prevádzky, keď bola baňa odvodňovaná čerpaním, šlo o celý priestor bane, od povrchu po najhlbšie horizonty.

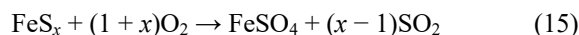
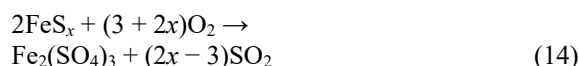
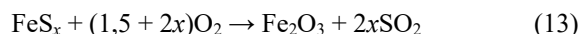
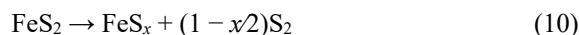
Intenzita oxidácie pyritu je ovplyvnená jeho mineralogickou charakteristikou a externými chemickými, fyzikálnymi a biologickými faktormi. Mineralogická charakteristika zahŕňa veľkosť častíc, pórovitosť, veľkosť plochy, kryštalografia a koncentrácia stopových prvkov. Externými faktormi sú prítomnosť iných sulfidov, prítomnosť mikroorganizmov, koncentrácia kyslíka a oxidu uhličitého, teplota, pH a pomer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ reagujúceho rozoku (Lottermoser, 2010). Nepriamym ukazovateľom intenzity oxidácie pyritu v zóne aerácie bane za absencie významného množstva síranových minerálov je koncentrácia síranov v banskej vode. Takéto údaje nie sú z bane Manó – Gabriela dostupné. Na základe analógie so sideritovou baňou v Sirku a pyritovou baňou v Smolníku (oveľa vyššia koncentrácia pyritu a absencia karbonátov so silným neutralizačným účinkom) možno očakávať, že koncentrácia síranov v banskej vode nenasýtenej zóny bane Manó – Gabriela so štandardnými atmosférickými podmienkami, by sa mala pohybovať od niekoľkých $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, do maximálne $5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Vplyv samovoľného zahrievania závalov v čiernych fylitoch na makrochemické zloženie banskej vody

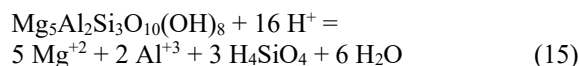
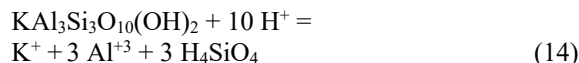
Okrem prítomnosti vzdušného kyslíka lokálne výrazne ovplyvňovalo geochemické procesy, prebiehajúce v zóne prevzdušnenia bane, samovoľné zahrievanie (self-heating) závalov v čiernych fylitoch s vysokými koncentraciami pyritu a grafitu. Horúce závaly tu vznikali, obdobne ako na ložiskách uhlia, v dôsledku oxidácie a samovoľného zahrievania pyritu. Na bani Manó – Gabriela sa takéto horúce závaly vyskytovali v centrálnej časti ložiska Manó na IX. a X. horizonte od roku 1985, kedy boli indikované vysokou koncentraciou SO_2 v banskom ovzduší (Mihók, 1997b). Napriek snahe ťažiaru sa ich nepodarilo úplne zlikvidovať ani do ukončenia ťažby.

Samovoľné zahrievanie pyritu prebieha v troch fázach (Rosenblum et al., 2001). Prvá prebieha pri teplote do $100\text{ }^\circ\text{C}$ a v zjednodušenej forme ju vyjadruje exotermická reakcia 1. Druhú fázu charakterizuje rozsah teploty $100\text{ }^\circ\text{C} - 350\text{ }^\circ\text{C}$, v ktorom pokračuje oxidácia pyritu za tvorby FeOOH , začína termický rozklad pyritu za vzniku pyrotitu $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ (kde $x = 0 - 0,17$) a následne i elementárnej síry. V prítomnosti kyslíka táto síra oxiduje na plyn SO_2 a zároveň sa, okrem vodnej pary, v hornine s koncentraciou organického uhlíka, uvoľňuje i CO_2 . Ak je prítomný siderit, oxiduje na FeO a CO_2 . Okrem oxidácie pyritu sú v tejto fáze zdrojom tepla

i oxidácia uhlíka, oxidácia CO na CO_2 a oxidácia S na SO_2 (Rimstidt, Vaughan, 2003; Lowson, 1982). V tretej fáze, pri teplote nad $350\text{ }^\circ\text{C}$, prebieha intenzívnejšia oxidácia pyritu za vzniku Fe_2O_3 za produkcie SO_2 a oxidáciou organického uhlíka vzniká CO_2 . V tejto fáze už môže dôjsť k samovznieteniu (spontaneous combustion) pyritu, resp. organického uhlíka. Najintenzívnejší rozklad pyritu nastáva pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ a do $900\text{ }^\circ\text{C}$ prebieha podľa reakcií (Li et al., 2019):



Okrem síranov železa (rovnica 12 a 13) tu možno predpokladať i vznik iných síranov, ako CaSO_4 alebo MgSO_4 , pri termickom rozklade rudných karbonátov. Termický rozklad sideritu nastáva pri teplote $350\text{ }^\circ\text{C} - 550\text{ }^\circ\text{C}$, rozkladovú teplotu ankeritu ovplyvňuje pomer Ca , Mg a Fe v kryštalickej mriežke a pohybuje sa od 500 do $700\text{ }^\circ\text{C}$. Termický rozklad kalcitu nastáva pri teplote $825\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$, v atmosfére CO_2 ešte vyššej. Plyným produktom termického rozkladu karbonátov je CO_2 . Vo vlhkom prostredí mohli plyny uvoľňované pri horení po kondenzácii zvyšovať kyslosť roztokov, čo mohlo zvyšovať intenzitu rozpúšťania prítomných karbonátov (rovnice 3 – 5) a silikátových minerálov, oproti štandardným atmosférickým podmienkam. Zo silikátových minerálov je v čiernych fylitoch prítomná hlavne odroda muskovitu – sericit (rovnica 14) a chlorit (rovnica 15). Pri následnej evaporácii roztokov, sformovaných účinkom kyslých kondenzátov na rudné karbonáty, muskovit alebo chlorit, mohol precipitovať melanterit, epsomit, sadrovec, rodochrozit, jarosit a prípadne i ďalšie síranové minerály.



Okrem vyššie uvedených procesov mohli k zvýšeniu mineralizácie banskej vody prispieť i zvýšenie mikrobiálnej aktivity, spôsobené zvýšením teploty – do oblasti jej optima, vo vhodných zónach okolia ohnisk horenia. Intenzita oxidácie vzrastá takmer dvojnásobne na zvýšenie teploty o $10\text{ }^\circ\text{C}$ (Smith et al. 1992 in Lottermoser, 2010), pričom teplotné optima pre rozmnožovanie mezofilných mikroorganizmov (napr.

Acidithiobacillus ferrooxidans, *Leptospirillum ferrooxidans*) je približne 25 °C – 35 °C, pre mierne termofilné druhy (napr. *Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum ferriphilum*) 40 °C – 50 °C a termofilné až extrémne termofilné druhy (napr. *Sulfolobus metallicus*, *Metallosphaera sedula*) 65 °C – 80 °C.

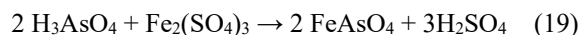
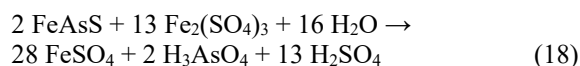
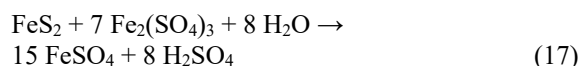
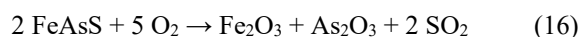
Dominantné hydrochemické procesy formujúce makrochemické zloženie banskej vody v podmienkach nasýtenej zóny bane Manó – Gabriela

V období zatápania bane, počas pozvoľného stúpania hladiny, trvajúceho od augusta 2011 do februára 2022, narastal objem zatopených banských priestorov a tým i reakčnej plochy ľahko rozpustných síranov a ďalších sekundárnych minerálov, vytvorených v dobe prevádzky bane. V dôsledku ich rozpúšťania, ako aj rozpúšťania karbonátov ložiska kyslou banskou vodou do dosiahnutia karbonátovej rovnováhy, sa zvyšovala mineralizácia akumulovanej banskej vody, hlavne nárastom koncentrácie síranov, železa, horčíka a vápnika. Oxidácia sulfidov v takýchto anaeróbných podmienkach vo významnej miere neprebiehala. Vzhľadom na prítomnosť lokálneho ohriatia horninového masívu, ako dôsledku dlhodobého horenia pyritu, zrejme nešlo o statické podmienky, ale o cirkuláciu banskej vody podmienenú termoliftom. Koncentrácia vápnika rozpusteného vo vode bane Manó – Gabriela je pravdepodobne kontrolovaná precipitáciou sadrovca (tab. 7). Horčík dosahuje značne vyššie koncentrácie ako kalcit, čo naznačuje, že vo významnom množstve neprecipituje – banská voda pri výtoku na povrch zostáva značne nedosýtená voči dolomitu i nesquehonitu (tab. 7). Relatívne vysoká koncentrácia draslíka v banskej vode, ako produktu rozpúšťania sericitu, indikuje význam prostredia čiernych fylitov pri formovaní jej chemického zloženia.

Dokumentovaná koncentrácia síranov, rozpustených v banskej vode šachty Gabriela, vysoko (5- až 8- násobne) prevyšuje maximálnu úroveň (pozri vyššie), ktorú možno predpokladať pre podmienky nenasýtenej zóny tejto bane. Pri prakticky zanedbateľnej intenzite oxidácie pyritu v zóne nasýtenia, za zdroj vysokej koncentrácie SO_4^{2-} vo vode možno označiť síranové minerály, prítomné v zatopených banských dielach a dobývkach. Samovoľné zahrievanie a horenie pyritu, ktoré prebiehalo počas ťažby a zatápania bane, viedlo k zintenzívneniu precipitácie sekundárnych síranov i oxidácie pyritu. Vyššiu mineralizáciu, oproti štandardným atmosférickým podmienkam, mala preto už banská voda z nenasýtenej zóny, vyplňajúca baňu počas jej zatápania. Tento rozdiel bol ešte zvýraznený po zatopení bane, koncentrujúci väčší objem a teda i reakčnú plochu sekundárnych minerálov.

Pôvod arzénu a niklu v banskej vode

Za primárny hlavný zdroj arzénu v banskej vode možno považovať oxidáciu sulfidov v aeróbných podmienkach. Z nich sú dominantné arzenopyrit a pyrit s izomorfným zastúpením arzénu (rovnice 1 a 2). Pri horení arzenopyritu (rovnica 16) mohli do banského ovzdušia unikáť arzénové výpary a SO_2 . Tie potom v prítomnosti vody hydrolyzovali na kyselinu arzenitú H_3AsO_3 , ktorá disociuje na protóny H^+ a arzenitanové ióny. Produkty horenia teda predstavujú sekundárny zdroj arzénu, prítomného v rozpustenej forme v banskej vode. Pri mokrej oxidácii pyritu a arzenopyritu v acidných podmienkach môžu prebiehať i ďalšie reakcie (17 – 19), produkujúce aciditu a rozpustené formy arzénu (Kim et al., 2024).

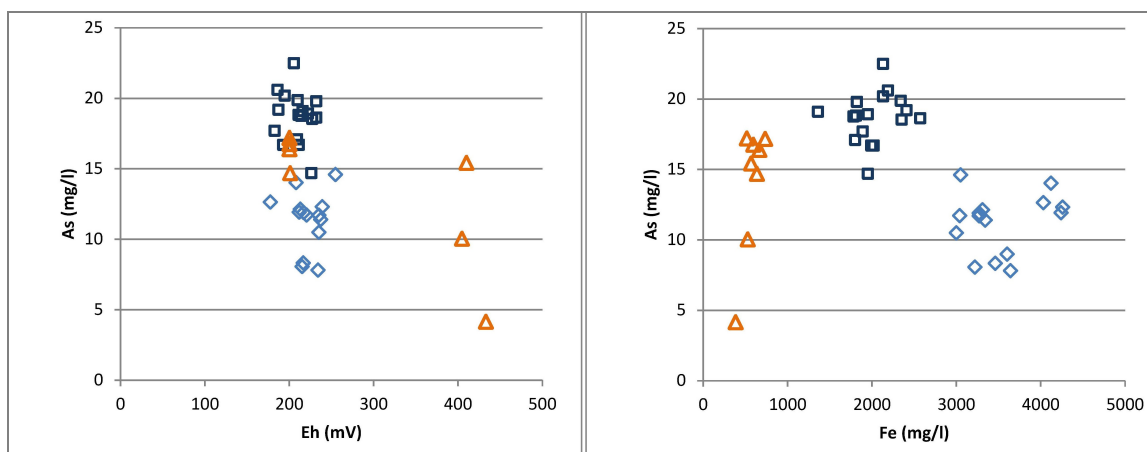
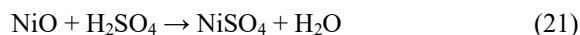


Arzén uvoľnený do roztoku sa v nenasýtenej časti bane môže postupne viazať na železité okre, vznikajúce a akumulujúce sa v banských dielach. Vysoká schopnosť amorfných i kryštalických Fe^{III} oxyhydroxidov prijímať do ich štruktúry metaloidy adsorpciou alebo koprecipitáciou je dobre známa (Pitter, 1999; Dixit, Hering, 2003; Leuz et al., 2006). Pri vyšších úrovniach E_{H} (od +200 do +500 mV) adsorbuje arzén na ferrihydrit dominantne ako As^{V} , keďže As^{III} v týchto podmienkach adsorbuje slabšie (Pierce, Moore, 1982). Navyše, komplex $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-As}^{\text{III}}$ je lepšie rozpustný ako $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-As}^{\text{V}}$ komplex (Gulens et al., 1973). Pri postupnom poklese redox potenciálu (nedostatok kyslíka), je As^{V} redukovaný na As^{III} (Masscheleyn, Patrick, 1994), čo vedie k uvoľneniu časti sorbovaného As, kvôli slabšej väzbe As^{III} na ferrihydrite. Pri poklese E_{H} pod +100 mV dochádza k rozpúšťaniu ferrihydritu, za uvoľnenia sorbciou a koprecipitáciou viazaného arzénu (Masscheleyn, Patrick, 1994; Deutsch, 1997). K tomuto procesu mohlo dochádzať počas zatápania bane, spotrebovaním kyslíka rozpusteného v banskej vode nasýtenej zóny, počas oxidácie sulfidov a Fe^{2+} . Dokumentované hodnoty E_{H} vo vzorkách vody z nej vytekajúcej sú zväčša z intervalu +180 až +240 mV (obr. 11). Absenciu vplyvu rozpúšťania ferrihydritu na kolísanie koncentrácie As v banskej vode indikuje i graf závislosti koncentrácie As od Fe (obr. 12 – chýba pre takýto prípad predpokladaná kladná korelácia). Miera sorpcie As na ferrihydrit je závislá i od pH roztoku – predpokladá sa uvoľňovanie As do roztoku pri raste pH (Welch et al., 1988; Robertson, 1989; Smedley et al.,

2003). Dokumentované hodnoty pH sú však z pomerne tesného intervalu 5,02 – 5,56 – čo naznačuje ich zanedbateľný vplyv na zmeny koncentrácie As v banskej vode jamy Gabriela.

Primárnym zdrojom niklu v banskej vode je oxidácia sulfidických minerálov, ktorých prítomnosť bola na ložisku potvrdená (Grecula et al., 1995): gersdorfit (NiAsS), ullmanit (NiSbS), pentlandit ($\text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_{4,5}\text{S}_8$), millerit (NiS), violarit (FeNi_2S_4). Z nich najhojnejší je gersdorfit, ktorý sa termicky rozkladá na plyný SO_3 ,

arzenové pary a tuhý NiO . Vo vlhkom prostredí pri teplotách $300\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ môže vznikáť reakciou NiO s kyslou banskou vodou (reakcia 21) síran nikelnatý, ktorý je sekundárnym zdrojom niklu v banskej vode. Pri horení pentlanditu a violarit možno analogicky predpokladať tvorbu NiSO_4 a FeSO_4 . Ullmanit nie je významným zdrojom Ni, o čom svedčí nízka koncentrácia Sb v banskej vode.



Obr. 11 (vľavo) Koncentrácia As a hodnoty EH v banskej vode šachty Gabriela.

Vysvetlivky: trojuholníky – vzorky z obdobia II. 2022 – VI. 2022, štvorce – vzorky z obdobia VI. 2022 – VII. 2023, kosoštvorce – vzorky z obdobia VIII. 2023 – XII. 2024.

Obr. 12 (vpravo) Koncentrácia As a Fe v banskej vode šachty Gabriela.

Vysvetlivky: trojuholníky – vzorky z obdobia II. 2022 – VI. 2022, štvorce – vzorky z obdobia VI. 2022 – VII. 2023, kosoštvorce – vzorky z obdobia VIII. 2023 – XII. 2024.

Konceptuálny model vzniku anomálneho chemického zloženia vody v bani Manó – Gabriela

Na základe získaných údajov a ich interpretácie možno pre vysvetlenie vzniku extrémne vysoko mineralizovanej vody v sideritovej bani Manó – Gabriela navrhnúť nasledovný konceptuálny model, členený do troch období vývoja:

- 1) obdobie prevádzky bane, keď celý jej priestor bol nenasýtenou zónou: dominantným geochemickým procesom v celom priestore bane je kombinácia rozpúšťania ankeritu, sideritu a kalcitu s oxidáciou pyritu a lokálne i arzenopyritu kyslíkom (rovnice 1 – 7) za precipitácie oxyhydroxidov železa (rovnica 9), lokálne v miestach výskytu čiernych fylitov však mohla dominovať oxidácia pyritu a arzenopyritu s formovaním kyslej banskej vody AMD (rovnice 1 – 3), pričom spontánne zahrievanie/horenie ich hald pod závalmi stropu dobývok produkovalo síranové minerály Fe, Mg a Ca a plyny SO_3 a CO_2 , ktoré po kondenzácii lokálne zvyšovali aciditu prostredia (rovnice 8 – 13) s následným intenzív-

nejším rozpúšťaním karbonátov a taktiež ohriatím okolitého horninového masívu na vysokú teplotu, pričom zvýšená teplota v okolí mohla zintenzívniť aktivitu mikroorganizmov pri oxidácii pyritu,

- 2) obdobie zatápania bane, keď sa postupne jej čoraz väčšia časť dostávala pod vodnú hladinu do nasýtenej zóny: dominantnými geochemickými procesmi v nasýtenej časti bane boli rozpúšťanie sekundárnych síranov (efflorescent salts – efloreskujúce soli) a rozpúšťanie rudných karbonátov kontrolované parciálnym tlakom CO_2 a pH roztoku, v podmienkach cirkulácie vody generovanej termoliftom spôsobeným lokálnymi miestami preteplenia masívu po horení závalov,
- 3) obdobie po zatopení bane a vzniku výtoky šachtou Gabriela: v nasýtenej i nenasýtenej časti bane naďalej prebiehajú procesy opísané vyššie, pričom v nasýtenej zóne postupne ubúda množstvo sekundárnych síranov ich rozpúšťaním a odnosom rozpustených zložiek a formuje sa režim obehu banskej vody v nasýtenej zóne vplyvom hydraulických, termických faktorov (pretrvávajú

termolift generovaný miestami preteplenia masívu po horení závalov) i vplyvom rozdielnej hustoty banskej vody ako dôsledku výrazných rozdielov jej mineralizácie v rôznych častiach bane.

K výraznejšej stratifikácii banskej vody v nasýtenej zóne bane pravdepodobne dochádzalo len v častiach mimo dosahu termoliftu, generovaného zónami horninového masívu, ktoré boli v dobe aeróbnych podmienok ohriate horením závalov v čiernych fylitoch. Dokumentovaná vysoká teploty vody, vytekajúcej z bane šachtou Gabriela, značne prevyšuje na základe geotermického gradienta očakávanú teplotu $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Naznačuje i pretrvávajúci vplyv procesov spontánneho zahrievania pyritu na obeh a formovanie chemického zloženia vody bane Manó – Gabriela. Vzhľadom na priestorový rozsah dobývok je miestom ich možného výskytu priestor na podložínych blokoch ložisku Manó tesne nad hladinou vody (a v pásme jej sezónneho kolísania), východne od šachty Manó II. Všetky nadložné dobývky na ložisku Manó, ako aj dobývky na ložisku Gabriela, sa nachádzajú v priestore pod vodnou hladinou, kde sa nepredpokladá významný priebeh exotermických procesov. Pre lepšie vysvetlenie vysokej teploty vody vytekajúcej šachtou Gabriela je potrebné štúdium geotermických pomerov bane s modelovými výpočtami akumulácie tepla v horninách a ich výmeny s banskou vodou po zatopení horúcich hald, podporené vertikálnymi profilmi teploty vody v bani a meraním koncentrácie CO_2 a SO_2 v banskom ovzduší.

ZÁVER

Monitoringom chemického zloženia banskej vody vytekajúcej šachtou Gabriela zo sideritovej bane Manó – Gabriela, realizovaným s mesačnou frekvenciou vzorkovania v dobe prvých troch rokov po jej zatopení, bol dokumentovaný charakter časového vývoja koncentrácie environmentálne rizikových prvkov v nej rozpustených, ako aj jej makrochemického zloženia. Spočiatku nízko mineralizovaná voda s mierne zásaditou reakciou, ktorá začala vytekať prelivom zo šachty po zatopení bane, nadobudla v priebehu menej ako 10 dní charakter vysoko mineralizovanej (až $40\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), kyslej banskej vody s extrémne vysokou koncentráciou SO_4^{2-} , Mg, Fe, Mn, As, Ni, i vysokou koncentráciou Co, Al a Zn. Táto zmena bola prejavom vertikálnej stratifikácie vody, ktorá sa v šachte Gabriela vyvinula počas jej zatápania, vplyvom natekania nízko mineralizovanej podzemnej vody plytkého obehu zo štôlne Jozef. V nasledujúcom období došlo v bani k dvom významným zmenám v prúde vody, ktoré sa prejavili zmenou teploty a chemického zloženia vody vytekajúcej šachtou Gabriela. Prvá zmena súvisela s technickým zásahom pre zastavenie vtekania vody,

pritékajúcej z priestoru mimo bane Manó – Gabriela Kobeliarovským prekopom v množstve okolo $16\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, do jej centrálnej časti bezmenným komínom pri slepej šachte Manó II, v júni 2022. Druhá zmena bola pravdepodobne dôsledkom obnoveného natekania časti prítoku vody z Kobeliarovského prekopu v odhadovanom množstve okolo $2\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, do komína pri šachte Manó II, vplyvom netesnosti hrádze. V oboch prípadoch bola najvýraznejšou zmena teploty vody (pokles z $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ resp. vzostup z $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $34\text{ }^{\circ}\text{C}$), výrazné zmeny nastali i v koncentrácii SO_4^{2-} (pokles zo $40\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ na $26\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ resp. vzostup z $24\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ na $30\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) a Mg (pokles zo $6\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ na $5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ resp. vzostup z $5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ na $6\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Uvedené zmeny prúdenia vody v bani však nemali významný vplyv na koncentráciu Fe a Mn, ktoré vykazovali plynulý pokles so štatisticky významným exponenciálnym trendom, počas celého sledovaného obdobia. Štatisticky významný zostupný trend je v súlade s predpokladom (fenomén first flush) dokumentovaný pre časť sledovaného obdobia po druhej zmene prúdenia v bani pre celkovú mineralizáciu vody, koncentrácia SO_4^{2-} , Mg, Al a Zn. Koncentrácia Co a hodnota pH vykazovali v uvedenej časti sledovaného obdobia štatisticky významný vzostupný trend. Naproti tomu, koncentrácia arzénu je v čase značne premenlivá, čo je pravdepodobne odrazom vysokej priestorovej variability jeho zdrojových minerálov v bani.

Analýza hydrogeochemických podmienok a bansko-technologických faktorov bane Manó – Gabriela, podporená geochemickými výpočtami/modelovaním pomocou programu PREEQC ukazuje, že primárnym dominantným hydrogeochemickým procesom, formujúcim chemické zloženie banskej vody, je rozpúšťanie Fe-karbonátov ložiska v kombinácii s oxidáciou sulfidov, najmä pyritu a arsenopyritu. Intenzitu rozpúšťania karbonátov významne ovplyvňujú protóny uvoľňované pri oxidácii sulfidov, ako aj relatívne vysoký parciálny tlak CO_2 . Povaha týchto procesov je značne odlišná vo vodou nenasýtenej a nasýtenej (zatopenej) časti bane. Anomálne vysoké koncentrácie SO_4^{2-} , Mg, Fe, As a Ni v banskej vode, možno spájať s prítomnosťou čiernych fylitov v priamom nadloží sideritového ložiska. V prostredí hald tvorených čiernymi fylitmi, ktoré boli ponechávané v dobývkach, mohli vzniknúť kyslé roztoky (fenomén AMD resp. ARD), ktoré mohli intenzifikovať rozpúšťanie rudných karbonátov nad mieru obvyklú v sideritovej bani s rudou analogického genetického typu. Navyše tu dochádzalo k samovoľnému nahrievaniu až samovznieteniu pyritu, umocňovanému prítomnosťou organického uhlíka vo fylitoch. Vplyvom týchto tepelných procesov sa nad rámec štandardných atmosférických podmienok bane: 1) pri teplotách do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mohli vytvárať oblasti teplotného optima pre rast mikroorganizmov urýchľujúcich oxidáciu pyritu, 2)

zvyšovala sa acidita prostredia (kondenzáty termicky uvoľňovaných plynov SO_2 a CO_2 ďalej zvyšovali intenzitu rozpúšťania karbonátov), 3) zväčšoval sa objem sekundárnych síranov čo zvýšilo mineralizáciu vody po zatopení bane. Miera podielu týchto sekundárnych procesov na výške mineralizácie vody sa však na základe dostupných údajov nedá presnejšie kvantifikovať. Dôsledkom horenia čiernych fylitov bolo pravdepodobne i uvoľňovanie arzénových výparov, ktoré po kondenzácii prispievali k zvýšenej koncentrácii arzénu v banskej vode.

Pre prognózu ďalšieho vývoja chemického zloženia banskej vody, vytekajúcej šachtou Gabriela do štôlne Marta a ňou potom na povrch po zmiešaní s vodou z Kobeliarovského prekopu, je dôležité zohľadňovať možný vplyv termoliftu na prúdenie vody v zatopenej (nasýtenej) časti bane. V dôsledku horenia závalov vzniknuté zóny preteplenia horninového masívu mohli generovať vzostupný prúd v centrálnej časti bane a podmieňujú hlbinnú cirkuláciu, ktorá neumožňuje vývoj stratifikácie vody s vrchnou stabilnou vrstvou nižšie mineralizovanej vody, ktorá by bola priaznivá z environmentálneho hľadiska. Časový horizont trvania tohto vplyvu a jeho presah do súčasnosti, zostáva zatiaľ bližšie nešpecifikovaný. Možný je však i až do súčasnosti pretrvávajúci vplyv procesov spontánneho

zahrievania pyritu na obeh a formovanie chemického zloženia vody bane Manó – Gabriela, v dobývkach tesne nad vodnou hladinou.

Pre bližšie poznanie hydrogeochemických procesov, prebiehajúcich v bani, je potrebné sledovať a priebežne vyhodnocovať i vertikálne zmeny chemického zloženia, redox podmienok a teploty banskej vody na dostupných miestach. Pre lepšie vysvetlenie vysokej teploty vody vytekajúcej šachtou Gabriela je potrebné štúdium geotermických pomerov bane s modelovými výpočtami akumulácie tepla v horninách a ich výmeny s banskou vodou po zatopení horúcich hald, podporené vertikálnymi profilmi teploty vody v bani a meraním koncentrácie CO_2 a SO_2 v banskom ovzduší.

V zásade je však možné predpokladať pre nasledujúce obdobie postupný pomalý pokles jej teploty, mineralizácie, i koncentrácie environmentálne rizikových prvkov, v nej rozpustených.

POĎAKOVANIE

Výsledky tejto štúdie boli získané vďaka projektu štátneho monitoringu „Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory“, koordinovaného Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky.

LITERATÚRA

- BAJANÍK, Š., IVANIČKA, J., MELLO, J., REICHWALDER, P., PRISTAŠ, J., SNOPO, L., VOZÁR, J., VOZÁROVÁ, A. 1984: *Geologická mapa Slovenského Rudohoria. Východná časť*. Bratislava, GÚDŠ.
- BAJTOŠ, P. 2009: Zmeny kvality vody vybraných tokov v Slovenskom rudohorí v priebehu ťažby rudných ložísk a po jej ukončení. In: *Rapantová, N., Grmela, A. (Eds.): Zborník 10. Česko-slovenského medzinárodného hydrogeologického kongresu, Ostrava, 31. 8. – 3. 9. 2009*. Ostrava, VŠB – Technická univerzita Ostrava, s. 205-208.
- BAJTOŠ, P. 2012a: Bilancia hmotnostného prítoku kontaminantov v horských oblastiach zaťažených banskou činnosťou na príklade Sb ložiska Dúbrava a Cu ložiska Slovinky. *Podzemná voda*, 18, 1, s. 110-122.
- BAJTOŠ, P. 2012b: Hydrogeochemické modelovanie zvetrávania vyťaženého sideritového ložiska Železník, Slovenské Rudohorie. *Mineralia Slovaca*, 44, 2, s. 199-212.
- BAJTOŠ, P. 2016: Mine Waters in the Slovak Part of the Western Carpathians – Distribution, Classification and Related Environmental Issues. *Slovak Geological Magazine*, 16, 1, s. 139-158.
- BAJTOŠ, P. 2022: Use of analysis of seasonal hydrochemical regime for better understanding of mine water genesis and more accurate estimate of its impact on stream water quality at flooded Rudňany ore mine (North-Gemic zone, Slovakia). *Mineralia Slovaca*, 54, 1, s. 47-68.
- BAJTOŠ, P. 2024: Nárast koncentrácie arzénu v banskej vode zatopenej Cu bane Slovinky – príčiny a dôsledky. *Podzemná voda*, 30, 1, s. 38-61.
- BAJTOŠ, P., MALÍK, P., ŠVASTA, J. 2013: Long-term impact of acid mine drainage on surface water chemistry at the Smolník Pyrite Mine. In: *Proceedings of the First International Conference on Mine Water Solutions in Extreme Environments, Lima, Peru*, p. 285-298.
- BAJTOŠ, P., MAŠLÁR, E., MAŠLÁROVÁ, I., SISKÁ, M. 2023: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Podsystem 04: Vplyv ťažby nerastov na životné prostredie. Správa za rok 2022. Dostupné na internete: <https://dionysos.geology.sk/cmsgf/>
- BAJTOŠ, P., MAŠLÁR, E., MAŠLÁROVÁ, I., SISKÁ, M. 2024: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Podsystem 04: Vplyv ťažby nerastov na životné prostredie. Správa za rok 2023. Dostupné na internete: <https://dionysos.geology.sk/cmsgf/>
- BAJTOŠ, P., MAŠLÁR, E., MAŠLÁROVÁ, I., SISKÁ, M. 2025: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Podsystem 04: Vplyv ťažby nerastov na životné prostredie. Správa za rok 2024. Dostupné na internete: <https://dionysos.geology.sk/cmsgf/>
- BALINTOVA, M., JUNAKOVA, N., CHERNISH, Y. 2023: The Influence of Acidic Mine Waters on Physico-Chemical Processes in the Aquatic Environment. *Engineering Proceeding*, 57, 1, <https://doi.org/10.3390/engproc2023057004>.

- BHATTACHARYA, A.B. MUKHERJEE, J. BUNDSCHUH, R. ZEVENHOVEN, R.H. LOEPPERT (Eds.) 2007: Arsenic in Soil and Groundwater Environment. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, p. 441-472.
- DEMCHAK, J., SKOUSEN, J.G., MCDONALD, L.M. 2004: Longevity of Acid Discharges from Underground Mines Located above the Regional Water Table. *Journal of Environmental Quality*, 33, 2, p. 656-668.
- DEUTSCH, W.J. 1997: *Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination*. Boca Raton, CRC Press, 232 p.
- DIXIT S, HERING J.G. 2003: Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Sciences & Technology*, 37, 18, p. 4182-4189.
- EHRlich, H.L. 1996: *Geomicrobiology*. 3. vyd. New York, Marcel Dekker, 719 p.
- FINTA, B., ROZDOBUĐKOVÁ, N. 1987: Zníženie negatívneho vplyvu ŽB Smolník na vodné recipienty. Záverečná etapová správa úlohy hospodárskeho plánu RVT K 0199-65-05-03. Manuskript – Ústav pro výskum rud Mníšek pod Brdy, pobočka Košice.
- GRECULA (Ed.), ABONYI, A., ABONYIOVÁ, M., ANTAŠ, J., BARTALSKÝ, B., BARTALSKÝ, J., DIANIŠKA, I., DRNDZÍK, E., ĎUĐA, R., GARGULÁK, M., GAZDAČKO, Ľ., HUDÁČEK, J., KOBULSKÝ, J., LÖRINCZ, L., MACKO, J., NÁVESNÁK, D., NÉMETH, Z., NOVOTNÝ, L., RADVANEC, M., ROJKOVIČ, I., ROZLOŽNÍK, L., ROZLOŽNÍK, O., VARČEK, C., ZLOCHA, J. 1995: *Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria*. Zväzok 1. Mineral deposits of the Slovak Ore Mountains. Bratislava, Mineralia Slovaca – Monografia, 834 s.
- GRECULA, P., KOBULSKÝ, J., GAZDAČKO, Ľ., NÉMETH, Z., HRAŠKO, Ľ., NOVOTNÝ, L., MAGLAY, J., PRAMUKA, S., RADVANEC, M., KUCHARIČ, Ľ., BAJTOŠ, P., ZÁHOROVÁ, Ľ. 2011: *Výsvetlivky ku geologickej mape Spišsko-gemerského rudohoria 1 : 50 000*. Bratislava, ŠGÚDŠ, 308 s.
- GRECULA, P., KOBULSKÝ, J., GAZDAČKO, Ľ., NÉMETH, Z., HRAŠKO, Ľ., NOVOTNÝ, J., MAGLAY, J. 2009: *Geologická mapa Spišsko-gemerského rudohoria v mierke 1 : 50 000*. Bratislava, ŠGÚDŠ.
- GRMELA, A. 1998: Problematika vysokých koncentrácií železa v dŕlných vodách likvidovaných dolů dolnoslezské uhoľné pánve. In: *Zborník konferencie Transport anorganických polutantů v podzemních vodách*. Ostrava, VŠB-TU Ostrava.
- HANZEL, V. (Ed.) 1998: Geologický slovník. Hydrogeológia. Bratislava, Vydavateľstvo Dionýza Štúra, 301 s.
- HOMOLA, V. KLÍR, S. 1975: *Hydrogeologie ČSSR III. Hydrogeologie ložísek nerostných surovín*. Praha, ACADEMIA, 426 s.
- JELEŇ, M., LÖRINCZ, L., BACHNÁK, M., PALČO, A. 1993: Kobeliarovo – dopravný prekop – dokumentácia. Záverečná správa. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.
- JETEL, J. 1982: Určování hydraulických parametrů hornin hydrodynamickými zkouškami ve vrtech. Knih. ÚÚG, 58, Praha, 248 s.
- KIM, CH.S., HAN, U.CH., SIN, H., HWANG, S.R., WANG, J.M. 2024: Thermodynamic Behavior of Pyrite and Arsenopyrite in Preoxidation for Chlorination Leaching of Refractory Gold Concentrate. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2024, Article ID 2671023, 9 p.
- KUPKA, D., PÁLLOVÁ, Z., HORŇÁKOVÁ, A., ACHIMOVICHOVÁ, M., KAVEČANSKÝ, V. 2012: Effluent water quality and the ochre deposit characteristics of the abandoned Smolník mine, East Slovakia. *Acta Montanistica Slovaca*, 17, 1, p. 56-64.
- LI, X., JIN, Z., BAI, G., WANG, J., GAO, F., LINGHU, J. 2020: Experimental study on the influence of water immersion on spontaneous combustion of anthracite with high concentrations of sulfur-bearing minerals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 141, p. 893-903.
- LINTNEROVÁ, O., ŠOTTNÍK, P., ŠOLTÉS, S. 2008: Abandoned Smolník mine (Slovakia) a catchment area affected by mining activities. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 57, 2, p. 104-110.
- LOTTERMOSER, B.G. 2010: *Mine Wastes*. 3. vyd. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 404 p.
- LÖRINCZ, L., ŠVANTNEROVÁ, E., ŠČUKA, J., MIHALÍK, F., STUPÁK, J., ÚJPÁL, J., JELEŇ, M., LEŠKA, S. 1989: Nižná Slaná – okolie, metasomatický siderit. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, 169 s.
- LEUZ A.K., MÖNCH H., JOHNSON C.A. 2006: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Sciences & Technology*, 40, 23, p. 7277-7282.
- LUKÁČ, S. 2002: Surovinová základňa a stav bansko-úpravárenskej techniky v závode Siderit Nižná Slaná. *Acta Montanistica Slovaca*, 7, 4, s. 227-230.
- MASSCHELEYN, P.H., PATRICK, W.H. Jr. 1994: Selenium, arsenic and chromium redox chemistry in wetland soils and sediments. *Environmental Geochemistry and Health*, 16, Special issue, p. 615-625.
- MIHÓK, J. 1994: Preklasifikácia zásob Nižná Slaná. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava.
- MIHÓK, J. 1997a: Geológia ložiska Nižná Slaná a jeho okolia. In: *Zborník prác 9. medzinárodnej banickej konferencie*. Košice, s. 61-67.
- MIHÓK, J. 1997b: Banský-úpravárenský závod SIDERIT Nižná Slaná. *Acta Montanistica Slovaca*, 2, 2, s. 125-136.
- MIHÓK, J., JANČURA, M. 2000: Záverečná správa a výpočet zásob geologicko – prieskumnej úlohy „Nižná Slaná – ložisko Mano – Gabriela, XII.obzor, etapa PoP“. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava.
- MIKLÓS, L., HRNČIAROVÁ, T. (Eds.) 2002: Atlas krajiny Slovenskej republiky. 1. vyd. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR, Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia, 344 s.
- MOK, W.M., WAI, C.M. 1994: Mobilisation of arsenic in contaminated river waters. In: *Nriagu, J.O. (Ed.): Arsenic in the environment. Part I. Cycling and characterisation*. New York, John Wiley Int., p. 99-108.
- MOSES, C.O., NORDSTROM, D.K., HERMAN, J.S., MILLS, A.L. 1987: Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 6, p. 1561-1571.
- NORDSTROM, D.K., ALPERS, C.N. 1999: *Geochemistry of acid mine waters*. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds): *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Reviews in Economic Geology 6A*, Society of Economic Geologists, p. 133-160.

- NORDSTROM, D.K., SOUTHAM, G. 1997: *Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation*. In: Banfield, J.F., Nealson, K.H. (Eds.): *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. Reviews in Mineralogy, 35, p. 361-390.
- ONIFADE, M., GENC, B. 2019: Spontaneous combustion liability of coal and coal-shale: a review of prediction methods. *International Journal of Coal Sciences & Technology*, 6, 2, p. 151-168.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. 2013: *Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.
- PIERCE, M.L., MOORE, C.B. 1982: Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16, 7, p. 1247-1253.
- PITTER, P. 1999: *Hydrochemie*. 3 vyd. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická, 568 s.
- ROBERTSON, F.N. 1989: Arsenic in ground-water under oxidising conditions, south-western United States. *Environmental Geochemistry and Health*, 11, p. 171-185.
- ROSENBLUM, F., NESSET, J., SPIRA, P. 2001: Evaluation and control of self-heating in sulphide concentrates. *CIM Bulletin*, 94, p. 92-99.
- SCHERER S., MALÍK, P., BAJTOŠ, P., GEDEON, M., KORDÍK, J. 1999: Hydrogeologická a hydrogeochemická mapa severnej časti Spišsko-gemerského rudohoria v mierke 1 : 50 000. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava.
- SINGER, P.C., STUMM, W. 1970: Acide Mine Drainage – Rate-Determining Step. *Science*, 167, p. 1121-1123.
- SMEDLEY, P.L., ZHANG, M., ZHANG, G., LOU, Z. 2003: Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers in the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Applied Geochemistry*, 18, 9, p. 1453-1477.
- Smernica Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 28.januára 2015 č. 1/2015 – 7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.
- STRÍČEK, I., JANKULÁR, M., KORDÍK, J., KONEČNÝ, P. 2022: Vplyv vytekajúcich banských vôd na sedimenty rieky Slaná. In: Jurkovič, L., Kordík, J., Čičáková, C. (Eds.): *Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochemia 2022, Piešťany 30.11.–2.12.2022*. Bratislava, ŠGÚDŠ, s. 98-101.
- STRÍČEK, I., JANKULÁR, M., KORDÍK, J., GYÖRÖG, I. 2024: Monitoring vplyvu vytekajúcich banských vôd na sedimenty rieky Slaná. Jurkovič, L., Kordík, J., Čičáková, C. (Eds.): *Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochemia 2024, Bratislava, 10.4.–11.4.2024*. Bratislava, ŠGÚDŠ, s. 160-161.
- SUCHÁR, A., ZBORŇÁK, V. 1962: Nižná Slaná – Fe, ZS a VZ. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava.
- SUCHÁR, A., ZBORŇÁK, V. 1966: Nižná Slaná – Fe (Manó-Gabriela), ZS a VZ. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava.
- TOMETZ, L., KYSELOVÁ, K. 2009: Množstvo a kvalita podzemných vôd bane Mária a ich vzťah k revitalizácii ťažby nerastných surovín. *Podzemná voda*, 15, 2, s. 162-173.
- TURAN, J., TURANOVÁ, L. 1993: Uhlíkatá mineralizácia ložiska Nižná Slaná. *Západné Karpaty. Série Mineralógia, petrografia, geochemia, metalogenéza*, 16, s. 147-167.
- TURANOVÁ, L., KHUN, M., TURAN, J. 1995a: Geochemia čiernych bridlíc vybraných oblastí. *Geologické práce, Správy*, 100, s. 105-115.
- TURANOVÁ, L., KHUN, M., TURAN, J., ČELKOVÁ, A. 1995b: Ťažké kovy v čiernych bridlicach ložiskových oblastí Západných Karpát a ich vplyv na životné prostredie. *Mineralia Slovaca*, 27, 2, p. 99-105.
- TURANOVÁ, L., TURAN, J., DEPTA, M. 1992: The Accessories in the "Black Shales" of the Siderite Deposits from the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. In: Křek, B. (Ed.): *Metallogeny and anoxic Environments*, Prague, p. 51-54.
- WIESE, R.G., POWELL, M.A., FYFE, W.S. 1987: Spontaneous formation of hydrated iron sulfates on laboratory samples of pyrite- and marcasite-bearing coals. *Chemical Geology*, 63, 1-2, p. 29-38.
- WELCH, A.H., LICO, M.S. 1998: Factors controlling As and U in shallow groundwater, southern Carson Desert, Nevada. *Applied Geochemistry*, 13, 4, p. 521-539.
- WOLKERSDORFER, CH. 2008: *Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines. Fundamentals, Tracer Tests, Modeling, Water Treatment*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 465 p.
- YOUNGER, P.L. 1997: The longevity of minewater pollution – a basis for decision-making. *Science of the Total Environment*, 194-195, p. 457-466.

SUMMARY

The chemical composition and discharge rate of mine water flowing from the Manó-Gabriela siderite mine (Slovak Ore Mountains, eastern Slovakia) were monitored from the complete flooding of the mine in February 2022 until the end of 2024. The initially low-mineralized, slightly alkaline water that began to overflow from the shaft after mine flooding acquired, within less than ten days, the character of highly mineralized (40 g·L⁻¹), acidic mine water with extremely high concentrations of sulphates, Mg, Fe, Mn, As, Ni, as well as elevated levels of Co, Al and Zn (Tables 4 and 5; Figs. 3-8). This change reflected vertical stratification of water that developed in the Gabriela shaft during the flooding as a result of inflow of low-mineralized shallow-circulation groundwater from the Jozef adit.

During the subsequent period, two major changes in flow conditions occurred in the mine, each reflected in changes in the temperature and chemical composition of water discharging from the Gabriela shaft. The first change was related to a technical intervention undertaken in June 2022 to stop the inflow – about 16 L·s⁻¹ – of water flowing from

the Kobeliarovský corridor and entering the central part of the mine Manó-Gabriela through the blind raise by shaft Manó II. The second change was probably the result of renewed inflow, due to seepage through a dam, of a portion of the stream flowing through the Kobeliarovský corridor - estimated at about $2 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ - into blind raise by the Manó II shaft. In both cases, the most significant change was in water temperature (a decrease from 36°C to 17°C and an increase from 18°C to 34°C , respectively). Pronounced changes also occurred in the concentrations of sulphates (a decrease from $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and an increase from $24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Mg (a decrease from $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and an increase from $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figs. 3 and 4). These changes in mine-water flow, however, had no significant effect on Fe and Mn concentrations, which exhibited a steady decrease with a statistically significant exponential trend throughout the entire monitoring period (Fig. 5). A statistically significant downward trend - consistent with the expected first-flush behaviour - was also documented for total mineralization, sulphates, Mg, Al and Zn during the part of the monitoring period following the second flow regime change. In this interval, Co concentrations and pH showed statistically significant upward trends. Arsenic concentrations were highly variable over time, likely reflecting pronounced spatial variability in the source minerals within the mine (Fig. 7). The quantities of Fe, Mn, As and Ni present in this water cause severe contamination of the surface water of the Slaná River, which receives the mine discharge, even though the Gabriela shaft water mixes with clean water from the Kobeliarovský crosscut prior to reaching the surface. Evaluation of the magnitude of this impact is beyond the scope of this paper.

Geochemical calculations using PHREEQC (Tables 7-9; Fig. 10), interpreted in the context of current knowledge of the studied system and site conditions, indicate that the dominant hydrogeochemical processes controlling the chemical composition of the mine water are dissolution of Fe carbonates in the ore body combined with oxidation of sulfides, particularly pyrite and arsenopyrite (Eqs. 1-9). The intensity of carbonate dissolution is strongly influenced by protons generated during sulfide oxidation and by the relatively high partial pressure of CO_2 ($0.29 - 0.98 \text{ atm}$, as indicated by saturation indices in the samples - Table 8; Fig. 10). The nature of these processes differs markedly between the unsaturated and water-saturated (flooded) parts of the mine.

In the environment of waste piles composed of black phyllites left inside the workings, acidic solutions (AMD/ARD) could have formed, intensifying dissolution of ore carbonates beyond the levels typical for a siderite mine of analogous genetic type. In addition, spontaneous heating to combustion of pyrite occurred here, enhanced by the presence of organic carbon in the phyllites. These thermal processes could, beyond ordinary atmospheric conditions in the mine: (1) create, at temperatures up to 80°C , local temperature optima for microorganisms that accelerate pyrite oxidation; (2) increase acidity (condensates of thermally released SO_2 and CO_2 further intensified carbonate dissolution); and (3) increase the amount of secondary sulfates, thereby raising water mineralization after mine flooding. The combustion of black phyllites likely also released arsenic vapors, whose condensation contributed to elevated arsenic concentrations in the mine water. The extent to which these processes contribute to the high mineralization of the water, however, cannot be quantified more precisely with the available data.

Speciation calculations for arsenic in the mine water of Manó-Gabriela show that it occurs almost exclusively in oxidation state +5, with H_2AsO_4^- dominating over HAsO_4^{2-} , while the neutral complex H_3AsO_4 is negligible and the anion AsO_4^{3-} is absent (Tab. 10). Nickel in the Gabriela shaft water occurs predominantly as the neutral complex NiSO_4 ($49 - 69\%$), followed by Ni^{2+} ($22 - 44\%$), and the complexes NiHCO_3^+ ($3 - 6\%$) and $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ($0.3 - 4.5\%$) (Table 11).

For the prognosis of further development of the chemical composition of the mine water flowing through the Gabriela shaft, it is important to consider the possible influence of the thermolift on the flow of water in the flooded (saturated) part of the mine. The zones of overheated rock mass created as a result of the burning of the collapses could generate an upward current in the central part of the mine and condition the deep circulation, which does not allow the development of water stratification with an upper stable layer of lower mineralized water, which would be favorable from an environmental point of view. The time horizon of the duration of this impact and its extension to the present day remains unspecified. However, it is also possible that the ongoing influence of the processes of spontaneous heating of pyrite, taking place in mining areas just above the water surface, on the circulation and formation of the chemical composition of the water of the Manó - Gabriela mine, continues to this day.

For a closer understanding of the hydrogeochemical processes taking place in the mine, it is necessary to monitor and continuously evaluate vertical changes in the chemical composition, redox conditions and temperature of the mine water at accessible locations. To better explain the high temperature of the water flowing out of the Gabriela shaft, it is necessary to study the geothermal conditions of the mine with model calculations of heat accumulation in rocks and their exchange with mine water after flooding of hot heaps, supported by vertical profiles of the water temperature in the mine and measurements of the CO_2 and SO_2 content in the mine air. In principle, however, it is possible to assume a gradual slow decrease in its temperature, mineralization and the content of environmentally hazardous elements dissolved in it for the following period.