

## Úloha geochemického modelovania pri prognóze vývoja kvality kyslých bankských vôd

Andrea Šlesárová<sup>1</sup>

### *The Role of Geochemical Modeling in Predicting Quality Evolution of Acid Mine Drainage*

*In recent years the massive reduction of raw materials production brings a wide scale of problems. Among the most frequent exposes of mining activities belong besides old spoil heaps and sludge lagoons, also the drainage of acidic and highly mineralized mine waters known as "the Acid Mine Drainage" (thereinafter AMD) from old mine workings. The acid mine drainage presents to the surrounding environment a massive problem. These waters are toxic to the plant and animal life, including fishes and aquatic insects. The primary control of the drainage pH and the metal content is the exposure of sulphide minerals to weathering, the availability of atmospheric oxygen, and the sensitivity of non-sulphide minerals to buffer acidity. A geochemical modeling software is increasingly used to solve evolution of the complex chemical systems such as the interaction of acid mine drainage with wall rocks, migration of AMD components. Beyond the better computer facilities it allows to study of thermodynamic properties substances and to enlarge thermodynamic databases. A model is a simplified version of reality based on its observation and experiments. A goal of the modeling process is the tendency to better understand processes taking place inside of the system, the attempt to assume the system's behaviour in the future or to predict the effect of changed conditions in the system's environment on the system itself.*

**Key words:** Acid mine drainage, geochemical modeling

### Geochemické modelovanie

Model, ako zjednodušený obraz reality je založený na jej pozorovaní a experimentoch. Ideálny model stopercentne sa blížiaci sa k realite v podstate neexistuje, ale existujú modely, ktoré najlepšie vyhovujú potrebám konkrétnej situácie.

Počiatky geochemického modelovania súvisia rovnako ako vývoj mnohých ďalších vedných odborov s rozvojom vojenskej a raketovej techniky v 50. rokoch. Vedci sa snažili namodelovať, aké množstvo paliva je potrebného k vytvoreniu potrebnej ťahovej sily. Zistili, že ak poznajú zloženie paliva, teplotu pri jeho horení a tlak pri výstupe z trysiek, môžu ľahko vypočítať požadovaný parameter. Podobné výpočty sa čoskoro objavili aj v geochémii, v snahe definovať rovnovážny stav systému o známom zložení, teplote a tlaku. Rýchly vývoj geochemického modelovania nasledoval v 60. rokoch, kedy sa objavili prvé pokusy určiť koncentrácie rozpustených látok v morskej vode. Teoretické modely umožňujú odhadovať výsledky experimentov bez toho, aby bolo na ich vykonanie vynaložené veľké množstvo peňazí a času. Rozvoj PC techniky so sebou priniesol kvantitatívny prístup k riešeniu geochemických systémov s využitím termodynamických a kinetických zákonitostí. Umožnil riešiť i zložité systémy, obsahujúce niekoľko desiatok rozpustených látok, plynov či minerálov, definovať rovnovážne stavy systému za rôznych teplôt a tlakov, zisťovať rozpustnosť a mobilitu rôznych prvkov vrátane kontaminantov, modelovať kinetiku procesov, sorpciu na povrchu minerálov, frakcionáciu izotopov, zmeny v dôsledku diagenézy, pufračné mechanizmy (Bethke, 1996, Kopřiva, 2001).

V súčasnej dobe je bežným užívateľom k dispozícii celá rada geochemických modelovacích programov, využitelných pri riešení problémov v oblasti geochémie vodného prostredia, environmentálnej geochémie, oblasti remediácie, ropného priemyslu i ložiskovej geológie. K najčastejšie používaným napríklad patria: CHES (van der Lee, 1993), CHILLER (Reed, 1982), EQ3/EQ6 (Wolery, 1992), GEOCHEM-PC (Parker et. al., 1995), MINTQUA2 (Allison, 1991), PHREEQC (Pakrhus, 1995), SOILCHEM (Sposito and Coves, 1995), The Geochemist's Workbench (Bethke, 1994, 1996) a mnoho ďalších.

### Kyslé bankské vody

Výrazné obmedzenie ťažby nerastných surovín v posledných rokoch prináša so sebou celú škálu problémov. Medzi najčastejšie negatívne prejavy banskej činnosti patria okrem starých hald a odkalísk aj výtoky kyslých, vysoko mineralizovaných bankských vôd, tzv. „Acid Mine Drainage“ (skrátene AMD) zo starých bankských diel. Obvyklými zdrojmi AMD sú hlbinné, alebo povrchové bankské diela, haldy po ťažbe rudných surovín, odpad po úprave sulfidických rúd. Vznik týchto vôd je možné pozorovať takmer u všetkých typov ložísk s obsahom sulfidov, ako sú ložiská farebných kovov, uránovej mineralizácie, alebo uhľohéne ložiská. V prípade tvorby AMD sa jedná o zložitý proces, ktorý v sebe zahŕňa celý rad reakcií. Hlavnou príčinou vzniku AMD je však oxidácia sulfidických minerálov, hlavne pyritu. Tento minerál sa aspoň v akcesorických

<sup>1</sup> Ing. Andrea Šlesárová, Ústav Geotechniky SAV, Watsonova 45, Košice, [aslesar@saske.sk](mailto:aslesar@saske.sk)  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 9.12.2004)

množstvách vyskytuje vo veľkom množstve hornín. Oxidáciu pyritu možno vyjadriť rovnicou (Postgase, 1959, Karavajko, 1972):



Produktom oxidácie pyritu sú vysoké koncentrácie síranov spôsobujúcich vysokú mineralizáciu. Ďalším produktom reakcie sú aj ióny  $\text{H}^+$  spôsobujúcich výrazné okyslenie vôd, pričom pH môže dosahovať hodnoty až 2-3, vid'. Šobov, Smolník (Križáni et al., 1994, Jaško et al., 1998). Medzi hlavné faktory ovplyvňujúce pH patrí predovšetkým dostupnosť sulfidických minerálov pre zvetrávanie, dostupnosť atmosférického kyslíka a schopnosť nesulfidických minerálov (napr. karbonátov) pufrovať systém (Bethke, 1996). Prostredníctvom oxidácie pyritu, prípadne ďalších sulfidov, vzrastá v MAD koncentrácia Fe a prvkov ako Mn, Ni, Zn, Al, Cu, Co, As, U, Pb, atď. Vplyv banskej činnosti na životné prostredie sa z dlhodobého hľadiska prejavuje predovšetkým na kvalite povrchových a taktiež aj na kvalite vôd hlbšieho obehu (Kontopoulos, 1998).

Jedným z dôležitých faktorov, ktoré treba pri oxidácii sulfidov zohľadniť, je aj činnosť baktérií. Podstata biogénnej katalýzy oxidácie sulfidov spočíva v aktívnej činnosti autochtónnych, acidofilných, chemolitotrófnych baktérií druhu *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* prípadne *Leptospirillum ferrooxidans*. Poznáme dva mechanizmy, pri ktorých je oxidácia sulfidov sprostredkovaná baktériami. Pri priamom mechanizme (biologicko-chemickom) dochádza k atakovaniu železa alebo síry v štruktúre sulfidu enzýmami. Baktérie sprostredkovávajú prenos uvoľneného elektrónu v procese oxidácie od donora, ktorým je sulfid k akceptoru, ktorým je kyslík. Pri nepriamom - chemickom mechanizme (metabolická katalýza) sú sulfidy oxidované produktmi metabolizmu baktérií *Acidithiobacillus ferrooxidans* vznikajúcich v prítomnosti sulfidov a to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Kušnierová a Fečko, 2001). Výsledkom takejto aktívnej činnosti špecifických druhov acidofilných baktérií je až 200 000 násobné zvýšenie rýchlosti oxidácie  $\text{Fe}^{2+}$  (Karavajko, 1972).

V rámci tvorby geochemických modelov sa prístup k problematike činnosti baktérií v oxidačnom procese strieda od jej kompletneho vylúčenia až po zahrnutie tejto problematiky ako hlavnej formy reakčnej kinetiky. Acidofilné baktérie zohrávajú v rámci oxidačného procesu sulfidov veľmi dôležitú úlohu, ako to potvrdzuje rad autorov a mnohé priemyselné aplikácie (Bruynesteyn et al., 1986, Kušnierová a Fečko, 2001, Andráš a Križáni, 1992), teda ich činnosť je treba zohľadniť aj v rámci modelovania kinetiky reakčného procesu.

### Modelovanie geochemického vývoja kvality kyslých banských vôd

Kyslé banské vody v dôsledku nadlimitných obsahov ťažkých a toxických kovov pôsobia negatívne voči rastlinám, živočíchom, rybám a vodnému hmyzu. Korytá tokov ovplyvnených činnosťou týchto vôd sú pokryté žltými a červenými precipitátmi oxy-hydroxidových minerálov. V niektorých prípadoch, ťažké kovy obsiahnuté v AMD ohrozujú zásoby pitnej vody a predstavujú určité riziko v rámci transferu ťažkých a toxických kovov do potravinového reťazca cez zavlážovacie systémy. V oblastiach s výskytom kyslých banských vôd sú náklady na ich remediáciu značne vysoké.

Pri prognóze vývoja kvality kyslých banských vôd je možné pomocou vhodného modelovacieho programu skonštruovať niekoľko modelov, ako napr.: geochemický model posúdenia vplyvu dostupnosti kyslíka na zmenu pH a zloženie AMD, model zhodnotenia pufrovacej schopnosti okolitých hornín (konkrétne karbonátov) na zmenu pH a zloženie AMD, posúdenie migračnej schopnosti jednotlivých komponentov (napr. Fe, Mn, U, Cu, atď.), alebo model utlmovania koncentrácie ťažkých kovov (Bethke, 1996).

### Posúdenie migračnej schopnosti železa

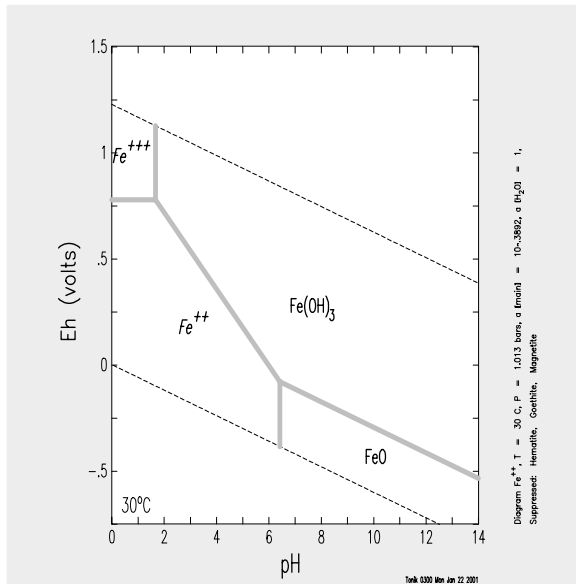
Ako už bolo spomenuté, kyslé banské vody často obsahujú veľmi vysoké koncentrácie kovov ako Fe, Mn, Al, Zn, Cu, As, U, Pb a iné. Pre posúdenie ich migračnej schopnosti sa s použitím vhodného modelovacieho programu (napr. the Geochemist's Workbench) najčastejšie používajú nasledujúce typy stabilitných diagramov: diagram prevládajúcej stability Eh-pH pre konkrétne zloženie systému, stabilitný diagram závislosti obsahu konkrétnej zložky (napr.  $\text{Fe}^{2+}$ ) na pH pre určité zastúpenie ostatných látok (síran, uhličitan, atď.) a ak máme k dispozícii, tak aj pre určitú hodnotu Eh (Kopřiva, 2001).

Ako príklad nám môže slúžiť posúdenie migračnej schopnosti železa na ložisku Rožná, ktoré je súčasťou Uránových baní Dolní Rožínka, podľa Kopřivu (2001). Využitý bol geochemický modelovací softvér The Geochemist's Workbench (Bethke 1994, 1996). Cieľom modelovania bolo zistiť základné geochemické chovanie sa a možnosti migrácie Fe v rôznych Eh-pH podmienkach, zistiť stabilitu vyzrážaných fáz a určiť, ktoré hlavné zložky majú vplyv na jeho rozpustnosť.

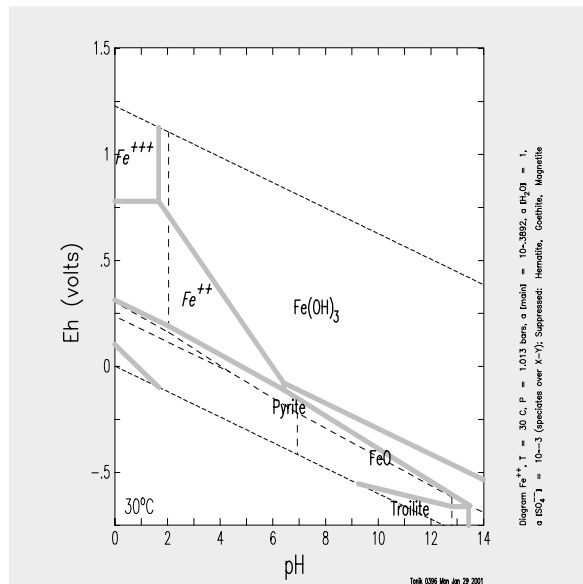
Vo vodnom roztoku, ktorý obsahuje výhradne Fe, má v oxidačných podmienkach a širokom spektre pH najväčšiu stabilitu trojmocné železo viazané vo forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (obr.1). Hydroxid železitý možno z termodynamického hľadiska zameniť za hematit, ktorý však v bežných podmienkach nevzniká, prípadne za limonit, ktorý však nie je možné termodynamicky definovať. V praxi to znamená, že dvojmocné železo bude v oxidačných podmienkach oxidované na trojmocné a to sa vyzráža vo forme hrdzavých povlakov limonitu.

Pri 10x väčšej koncentrácii Fe (28,33 mg/l) dochádza iba k nepatrnému rozšíreniu podľa stability  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  na úkor ostatných zložiek (obr. 2). V redukčných podmienkach bude Fe prítomné vo forme mobilného  $\text{Fe}^{2+}$ .

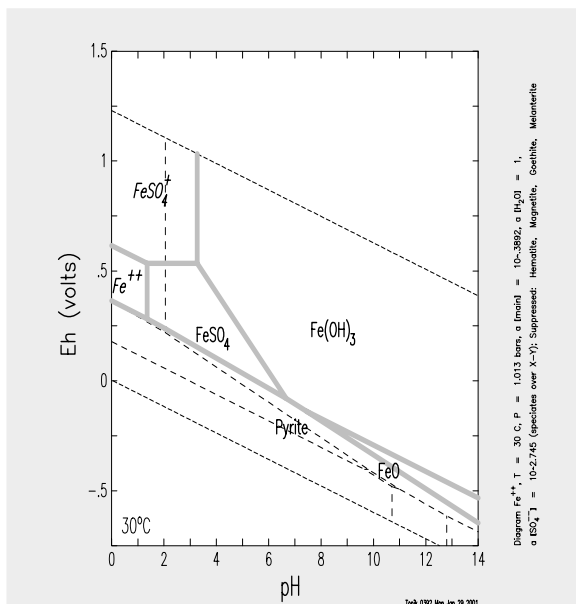
Keď do systému železo – voda pridáme sírany, už pri ich nízkych koncentráciách ( $10^{-3}$  mg/l) bude v silne redukčných podmienkach najstabilnejšou zložkou systému pyrit (obr. 3). Pri koncentráciách síranov 556 mg/l a vyšších sa stabilita jednotlivých zložiek prakticky nezmení, iba  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  vytvoria odpovedajúce síranové komplexy a nepatrne sa zväčší stabilné pole pyritu (obr.4). Prítomnosť karbonátovej zložky ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm) nemá podľa tohto modelu na chovanie železa vplyv.



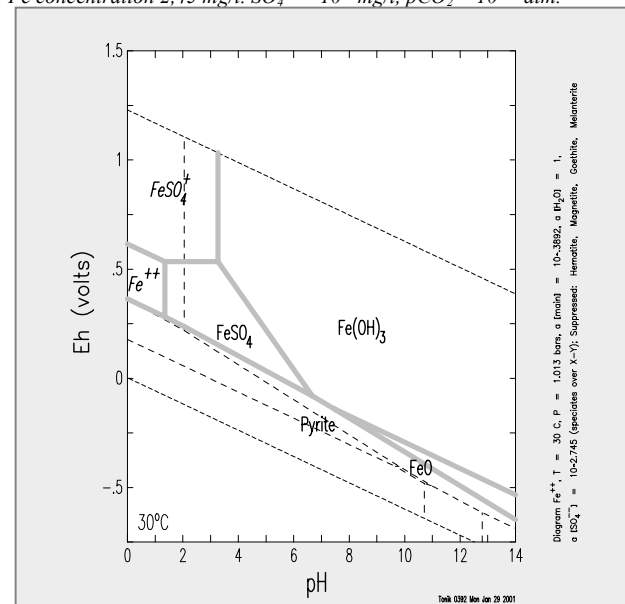
Obr. 1. Eh-pH diagram prevládajúcej stability Fe pre vodný roztok s koncentráciou Fe 2,45 mg/l.  
Fig. 1. Eh-pH diagram of dominant Fe stability for water solution with Fe concentration 2,45 mg/l



Obr. 2. Eh-pH diagram prevládajúcej stability Fe pre vodný roztok s koncentráciou Fe 2,45 mg/l.  $\text{SO}_4^{2-} = 10^{-3}$  mg/l,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm.  
Fig. 2. Eh-pH diagram of dominant Fe stability for water solution with Fe concentration 2,45 mg/l.  $\text{SO}_4^{2-} = 10^{-3}$  mg/l,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm.



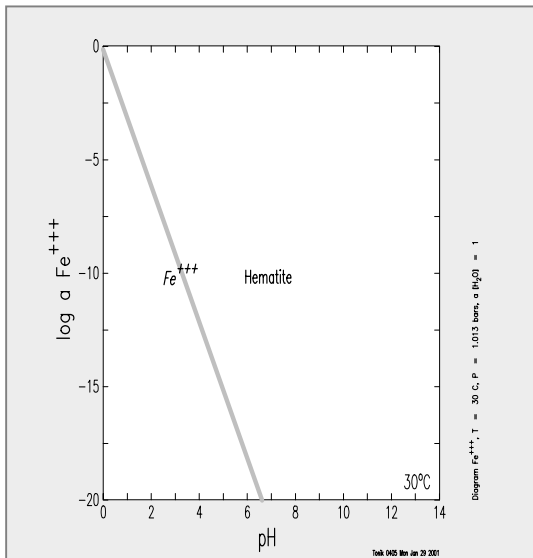
Obr. 3. Eh-pH diagram prevládajúcej stability Fe pre vodný roztok s koncentráciou Fe 2,45 mg/l.  $\text{SO}_4^{2-} = 556$  mg/l,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm.  
Fig. 3. Eh-pH diagram of dominant Fe stability for water solution with Fe concentration 2,45 mg/l.  $\text{SO}_4^{2-} = 556$  mg/l,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm.



Obr. 4. Eh-pH diagram prevládajúcej stability Fe pre vodný roztok s koncentráciou Fe 2,45 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-} = 556$  mg/l,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm. ( $T=30^\circ\text{C}$ ,  $p=1,013$  bar, potlačený: hematit, goethit a magnetit).  
Fig. 4. Eh-pH diagram of the main Fe stability for the water solution with the Fe concentration of 2.45 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-} = 556$  mg/l,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm ( $T=30^\circ\text{C}$ ,  $p=1.013$  bar, suppressed: hematite, goethite and magnetite).

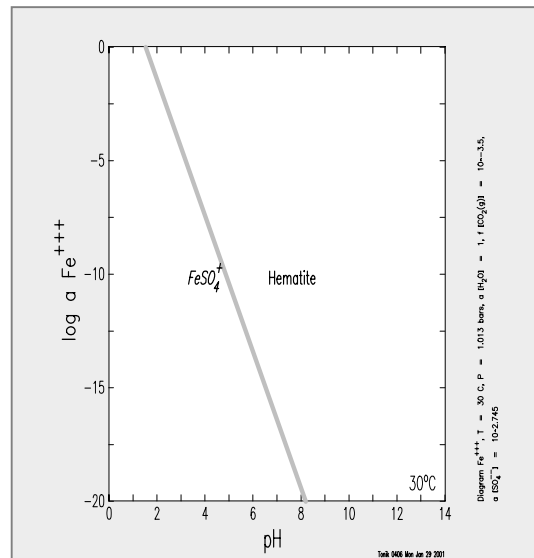
Čo sa týka rozpustnosti trojmocného železa (obr.5), tak to sa už od veľmi nízkych koncentrácií  $10^{-15}$  mg/l bude zrážať vo forme hematitu, resp. oxidov a hydroxidov  $Fe^{3+}$ . Čím bude vyššia koncentrácia  $Fe^{3+}$ , tým sa bude viac rozširovať stabilné pole hematitu. Podobná situácia je v systéme s 556 mg/l síranov a  $pCO_2 = 10^{-3,5}$  atm (obr.6), z ktorého je zrejmé, že na rozpustnosť  $Fe^{3+}$  nemajú sírany a karbonáty podľa tohto modelu zásadný vplyv.

Rovnako je vyjadrená aj rozpustnosť dvojmocného železa (obr. 7, 8). Zatiaľ čo sírany, podľa tohto modelu, stále nemajú na rozpustnosť  $Fe^{2+}$  zásadný vplyv, prítomnosť karbonátov môže pri dostatočnej koncentrácii Fe a  $pH > 6$  spôsobiť vyzrážanie Fe vo forme sideritu. S rastúcou koncentráciou  $Fe^{2+}$  stabilita sideritu rastie.



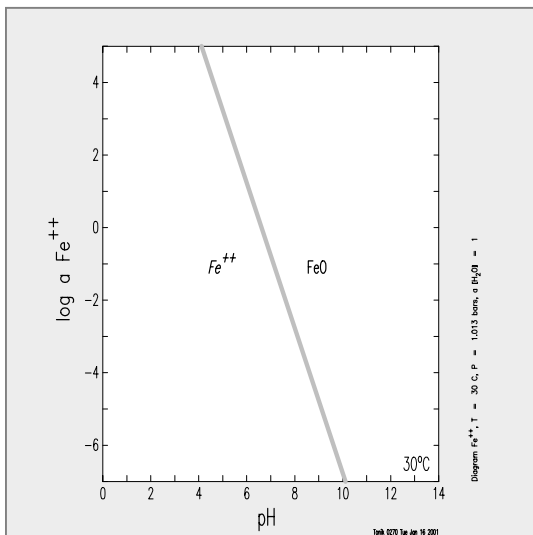
Obr. 5. Diagram závislosti rozpustnosti  $Fe^{3+}$  na pH ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1,013bar$ ).

Fig. 5. Diagram of the dependence of the  $Fe^{3+}$  solubility on pH ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1.013bar$ ).



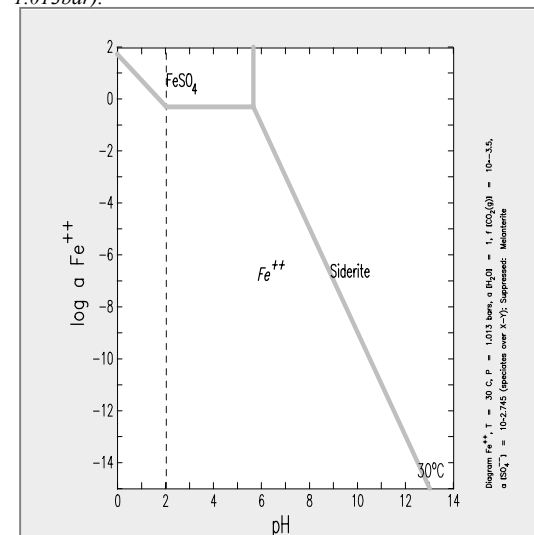
Obr. 6. Diagram závislosti rozpustnosti  $Fe^{3+}$  na pH, koncentrácia  $SO_4^{2-} = 556mg/l$ ,  $pCO_2=10^{-3,5}$  atm ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1,013bar$ ).

Fig. 6. Diagram of the dependence of the  $Fe^{3+}$  solubility on the pH concentration of  $SO_4^{2-} = 556mg/l$ ,  $pCO_2=10^{-3,5}$  atm ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1.013bar$ ).



Obr. 7. Diagram závislosti rozpustnosti  $Fe^{2+}$  na pH ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1,013bar$ ).

Fig. 7. Diagram of the dependence of the  $Fe^{2+}$  solubility on pH ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1.013bar$ ).



Obr. 8. Diagram závislosti rozpustnosti  $Fe^{2+}$  na pH, koncentrácia  $SO_4^{2-} = 556mg/l$ ,  $pCO_2=10^{-3,5}$  atm ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1,013bar$ ).

Fig. 8. Diagram of the dependence of the  $Fe^{2+}$  solubility on the pH concentration of  $SO_4^{2-} = 556mg/l$ ,  $pCO_2=10^{-3,5}$  atm ( $T=30^{\circ}C$ ,  $p=1.013bar$ ).

## Záver

Negatívne prejavy pôsobenia kyslých banských vôd je možné vidieť aj na území našej republiky. Jedná sa hlavne o staré banské záťaže po ťažbe sulfidických rúd a surovín obsahujúcich sulfidy (Smolník, Šobov, Hodruša, Pezinok a iné).

Pri systémoch poškodzujúcich životné prostredie, medzi ktoré kyslé banské vody určite patria je snaha zistiť, ako sa daný systém bude správať v budúcnosti, za akých podmienok dosiahne rovnováhu so svojim okolím, prípadne za akých podmienok môže dôjsť k zhoršeniu situácie na lokalite. Jednu z metód ako to dosiahnuť predstavuje geochemické modelovanie. Jeho cieľom je práve snaha o lepšie porozumenie procesov priebehu reakcií vo vnútri systému, pokúsiť sa predpokladať ako sa bude systém vyvíjať v budúcnosti, alebo predpokladať účinok zmenených podmienok v okolí systému na samotný systém (zmena pH, zmena mineralizácie, hypergénne zmeny v priestore ložiska). Na základe výsledkov modelovania je potom možné navrhnúť odpovedajúce metódy remediácie.

*Táto práca vznikla v rámci riešenia štátnej objednávky 2003, MF SR: „Nové materiály a súčiastky v submikrónovej technológii“ a grantovej úlohy č. 2 2106 22 grantovej agentúry VEGA.*

## Literatúra - References

- Allison, J., D., et al.: MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press, USA 1991.*
- Andráš, P., Križáni, I.: Príspevok k technologickej mineralógii produktov procesu úpravy zlatonosných rúd na ložisku Pezinok – Kolársky vrch, *Rudné bane š.p., Banská Bystrica, manuskript 1992.*
- Bethke, C., M.: The Geochemist's Workbench, *Geochemical modeling software for PC Version 2.0., University of Illinois, USA 1994.*
- Bethke, C., M.: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press, USA 1996.*
- Bruynesteyn, A., Hackl, R., P., Wright, F.: Extractive Metallurgy of Gold, Gold 100, *Proceedings of the International Conference on Gold, Johannesburg 1986, Volume 2, s.353.*
- Jaško, V., Cicmanová, S., Bokšanská, K., Gajdoš, V., Rozimant, K., KUŠNIEROVÁ, M.: Smolník-Monitoring vývoja kvality vôd ložiska CU-S rúd 1998, *Aquipur a.s.*
- Karavajko, G., I., Kuznecov, S., I., Golomzik, A., I.: Roľ mikroorganizmov v vyščelačivanií metlov iz rud, *Nauka, Moskva 1972.*
- Kontopoulos, A.: Acid Mine Drainage Control, Effluent Treatment *In The Mining Industry 1998, s.57-65.*
- Kopřiva, A.: Předpokládaný vliv zatopení dolu Rožná na hydrogeochemii ložiskové oblasti, *Diplomová práce 2001, PF MU Brno.*
- Kopřiva, A.: Modelování geochemického vývoje důlních vod po ukončení těžby, *Geochémia 2002, s.75-78.*
- Kušnierová, M., Fečko, P.: Minerálne biotechnológie I. v ťažbe a úprave sulfidických ložísk. *ES VŠB-Technická Univerzita Ostrava 2001, ISBN 80-248-0114-0, s. 11-54.*
- Križáni, I., Kušnierová, M., Andráš, P., Jeleň, S.: Šobovská halda – spontánný geobioreaktor, *In: Biohydrometallurgia III. 1994, SBS pri ÚGT SAV Košice, s.56-61.*
- Parker, D.R., et al.: GEOCHEM-PC, a chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press 1995, USA.*
- Parkhurst, D., L.: User's guide to PHREEQC, a computer model for speciation, reaction path, advective transport and inverse geochemical calculations. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press 1995, USA.*
- Posgase, J.: Sulfate reduction by bacteria, *Ann. Rev. Microbiology 1959, 13, s.505.*
- Reed, M., H. : Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press 1982, USA.*
- Sposito, G., Coves, J.: SOILCHEM on the Macintosh. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press 1995, USA.*
- Van der Lee, J.: CHESS, another speciation and complexation computer code. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press 1993, USA.*
- Wolery, T., J.: EQ3/EQ6, a software package for geochemical modeling of aqueous system, package overview and installation guide. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press 1992, USA.*