

Hydrogeochemické modelovanie zvetrávania vyťaženeho sideritového ložiska Železník, Slovenské rudohorie

PETER BAJTOŠ

Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, Markušovská cesta 1,
052 40 Spišská Nová Ves

Hydrogeochemical modeling of weathering at the exploited Železník siderite deposit, Slovak Ore Mts. (Western Carpathians)

The chemical weathering of the Železník siderite deposit (Slovak Ore Mts., eastern Slovakia) was studied, using hydrogeochemical methods. Three times repeated hydrometric measurements of the mine water discharge ($5\text{--}10\text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) combined with laboratory analyses of water chemistry show following daily rates of dissolved solids: 0.15–0.42 t Ca, 0.09–0.24 t Mg, 0.72–2.97 t SO_4 , 0.12–0.18 t HCO_3 , 0.02–0.14 t Fe and 0.03–0.24 t Mn. Using the PHREEQC computer code, modeling of chemical processes occurring in this underground abandoned mine was performed. The inverse modeling of the mine water chemistry evolution from the initial solution evaluates rates of both weathered and precipitated minerals, together with consumed/released gas phases. As inverse modeling calculations use only mineral stoichiometry, its results were checked by two manners of forward modeling (batch-reaction calculations), which involve thermodynamic constraints. Seasonal variation of weathering rates is assumed, controlled by the precipitation regime and snow melting at deposit area. The modeling estimates that dissolution of 0.5–7.5 t siderite ($\text{Ca}_{0.039}\text{Fe}_{0.709}\text{Mg}_{0.153}\text{Mn}_{0.099}\text{CO}_3$) together with 0.7–4.1 t ankerite $\text{Ca}_{1.05}(\text{Fe}_{0.27}\text{Mg}_{0.65}\text{Mn}_{0.03})(\text{CO}_3)_2$ per day release 0.5–2.4 t CO_2 . Fe-rich carbonate dissolution is enhanced by products of 0.3–3.0 t pyrite oxidation, consuming 0.5–3.4 t of atmospheric O_2 . At the same time, 0.7–6.4 t of amorphous $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitate, together with variable amount of gypsum and small amounts of calcite and dolomite.

Key words: siderite, ankerite, pyrite, carbon dioxide, Fe-ochre, mine waters, weathering

Úvod

Banské vody opustených rudných baní sú médiom prenosu látok uvoľňovaných z rudných telies a ich geochemických aureol do širšieho okolia. Väčšina z nich je zdrojom kontaminácie povrchových tokov v mnohých lokalitách Slovenska. Regiónom s najvyššou početnosťou takýchto lokalít je Slovenské rudohorie, typické výskytom metamorfo-hydrotermálnej mineralizácie žilného alebo stratiformne metasomatického typu (Grecula et al., 1995). Banské vody spomínaných ložísk majú variabilné chemické zloženie, ktoré je priamo závislé od minerálneho zloženia ložiskovej výplne. Ide hlavne o premenlivosť podielu karbonátov, sulfidov a kremeňa, ale aj o zastúpenie karbonátov (kalcit, ankerit, dolomit, siderit). Ďalším faktorom, ktorý ovplyvňuje zloženie banskej vody v tomto prostredí, je typ obehu vody v bani, určujúci jeho oxidačno-redukčné podmienky (Bajtoš, 2004). Skúmanie spôsobu formovania chemického zloženia banských vôd takýchto ložísk je preto značne obtiažne.

Doterajšie hydrogeochemické hodnotenie banských vôd Slovenského rudohoria bolo zamerané hlavne na posúdenie ich zloženia z hľadiska vhodnosti na praktické využitie, na posúdenie miery ovplyvnenia kvalitatívneho

stavu povrchových tokov a podzemnej vody alebo na skúmanie ich genézy. Dosiaľ tu chýbajú kvantitatívne hodnotenia predstavujúce hmotovú bilanciu reagujúcich minerálnych fáz a plynov. Z nich sa získava informácia o intenzite a spôsobe chemického zvetrávania pôvodnej minerálnej výplne ložísk a o množstve vznikajúcich tuhých a plyných zložiek. Z environmentálneho hľadiska je zaujímavý „železitý oker“ a oxid uhličitý. Oker sa často usádza v banských dielach a jeho akumulácia v odvodňovacích štôlniach môže spôsobovať dočasné utesňovanie odtokových ciest a vznik prievalov kalu na povrch. Najmä v intravilánoch sídiel môžu byť takéto prievaly rizikové z hľadiska bezpečnosti obyvateľov a škôd na ich majetku. Navyše, okrový sediment často obsahuje vysoké koncentrácie Mn, As, Sb, Co, Ni a iných zložiek, ktoré v prípade spomínaných prievalov môžu lokálne kontaminovať pôdny horizont. Stanovenie bilancie plyného oxidu uhličitého zúčastňujúceho sa na zvetrávaní ložísk prispieva k lepšiemu poznaniu dôležitosti geologických procesov pri bilancii atmosférického CO_2 .

Cieľom tejto štúdie je pomocou programu PHREEQC analyzovať a modelovať formovanie chemického zloženia banskej vody sideritového ložiska, identifikovať prevažujúce formy prvkov rozpustených vo vode (špécie) a zostaviť

hmotovú bilanciu reagujúcich minerálnych a plyných fáz. Ako typové sme zvolili opustené sideritové ložisko Železník. Hlavným dôvodom tohto výberu sú jednoduché a stabilizované hydrogeochemické pomery ložiska a neustála tvorba železitého okra pred ústím štôlne, ktorá už spôsobila problémy miestnym obyvateľom.

Charakteristika študovanej lokality

Sideritové ložisko Železník je súčasťou rudného poľa Železník – Rákoš – Hrádok a predstavuje metamorfno-hydrotermálny typ zrudnenia (Radvanec et al., 2004). Nachádza sa v Revúckej vrchovine, 10 km západne od Jelšavy, pri obci Sirk. Železná ruda sa na ňom začala ťažiť pravdepodobne v 13. storočí. Ťažba kulminovala v rokoch 1882 – 1921 a v roku 1960 bola po vyčerpaní ekonomicky dobývateľnej zásoby ukončená (Grecula et al., 1995).

Kryštalické vápence – zmenené na siderit a ankerit – tvoria na povrchu pruh tiahnuci sa od obce Sirk severným úbočím vrchu Železník (814 m n. m.) východným smerom asi 4 km po dolinu potoka Turčok. Ich podložie tvoria v západnej časti laminované chloriticko-sericitické a grafiticko-sericitické fylity, vo východnej časti jemno- až strednozrnné metaryolitové tufity. V nadloží karbonátovej polohy je vyvinutá poloha metalyditov, nad ňou prevažne nezvrstvené, zriedka laminované sericiticko-chloritické fylity (Grecula et al., 1995). Uvedené horninové súvrstvia patria drnavskému súvrstviu staršieho paleozoika gemerika (spodný devón).

Ložiskové súvrstvie karbonatických hornín v čiernych bridliciach je strmo sklonené k juhu. V ňom sú vyvinuté rudné telesá tvaru nepravidelných pretiahnutých šošoviek s hrúbkou 2 – 3 m, ojedinele do 8 m. Zrudnenie v západnej časti siaha do hĺbky asi 550 m, vo východnej rýchle vyklinuje. Ložisko je rozfárané v úseku od banskej kolónie Ladislav po kótu Železník, pričom podzemné dobývky miestami siahajú až tesne pod povrch. Obeh podzemnej vody v študovanej lokalite je tvorený infiltráciou miestnych atmosférických zrážok a je sústredený do pripovrchovej

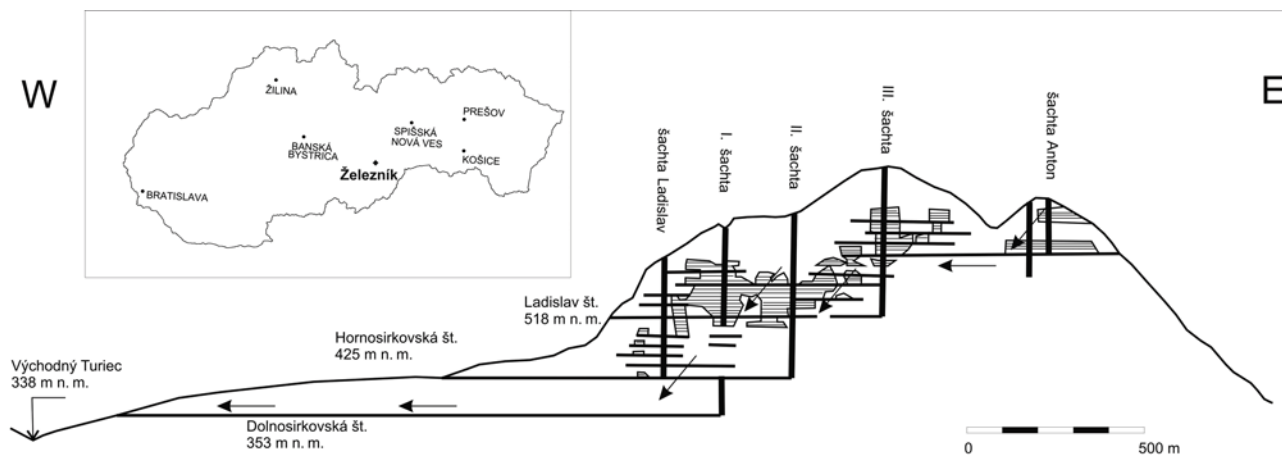
zóny horninového masívu. Smer prúdenia vody v pripovrchovej zóne zvyčajne kopíruje spádnicu povrchu terénu. Banské diela drénujú podzemnú vodu a odvádzajú ju do nižšie položených častí bane. Jej odtok sa sústreďuje do Dolnosirkovskej štôlne, ktorá je hlavným odvodňovacím dielom bane (obr. 1). Ústie tejto štôlne sa nachádza na ľavom brehu potoka Východný Turiec, v areáli bývalého ťažobného závodu, v nadmorskej výške 355 m n. m. (zemepisné súradnice ústia v sieti WGS84: N 48°37'01,0", E 20°06'06,2").

V primárnej časti ložiska bola vyčlenená metasomatická a hydrotermálno-žilná paragenéza a v nej boli zistené tieto minerály (Hak et al., 1969): dve generácie Fe-dolomitu (ankeritu), sideritu a pyritu, chalkopyrit, arzenopyrit, sfalerit, tetraedrit, markazit, kremeň, gersdorffit, chamosit, turmalín, muskovit a kaolín. V paleosóme karbonátov sa okrem toho nachádza klastický kremeň, sericit, turmalín, apatit, zirkón a ďalšie akcesórie. Okrem nich je známy chalkozín, bornit, covellín a millerit (Grenár, 1960), ktoré sú častejšie v cementačnej zóne, a pyrotín. V oxidačnej zóne siahajúcej až do hĺbky 200 m je veľmi pestrá paragenéza, ktorá nebola podrobnejšie skúmaná (Grecula et al., 1995). Okre z gosanu obsahovali Fe_2O_3 do 64 %, Mn 1,1 %, SiO_2 18,5 %, CaO 1,46 %, MgO 0,45 %, Al_2O_3 3,01 % a H_2O 10,6 %. Ťažená limonitová ruda obsahovala 50 – 65 % Fe, 2 – 20 % Mn_2O_3 , 5 – 21 % SiO_2 , 2 – 3 % Al_2O_3 , do 1,3 % CaO a do 0,07 % MgO.

Metódy

Hydrogeochemické modelovanie chemického zvetrávania ložiska Železník vychádza zo známych údajov o geologickej stavbe ložiska a o mineralogickom zložení, doplnených novými hydrometrickými, vzorkovacími a laboratornými prácami.

Odber vzoriek banskej vody z Dolnosirkovskej štôlne bol vykonaný v troch termínoch: 16. 7. 2004, 8. 12. 2008 a 14. 7. 2011 (Bajtoš et al., 2011). Pri odbere týchto vzoriek bola odmeraná teplota vody a jej merná elektrická vodivosť



Obr. 1. Schematický pozdĺžny rez vyťaženým sideritovým ložiskom Železník. Banské diela sú vyznačené líniami a vydobyté časti ložiska sú vyznačené šrafo. Generálny smer prúdenia banskej vody je vyznačený šípkami.

Fig. 1. Schematic longitudinal cross-section through the exploited parts of the Železník siderite deposit. Lines represent mine workings and hatched planes show exploited parts of deposit. Arrows indicate general direction of the mine water flow.

Tab. 1
Chemické zloženie vôd ložiska Železník
Chemical composition of waters at the Železník deposit

Vzorka	Dátum	Q	T	pH	M	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Sr	Fe	Mn	Al	Cl	NO ₂	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	SiO ₂	O ₂	ORP _{Ag/AgCl}
		l · s ⁻¹	°C										mg · l ⁻¹									mV
GA17855	24. 9. 2004	8,23	10	6,55	77,9	1,61	0,39	8,02	5,84	<0,05	0,02	0,11	0,11	0,02	1,42	–	<0,5	12,97	37,22	7,86	7,6	
DS1	16. 7. 2004	8,23	14,8	6,23	2 545	4,90	4,90	355	176	0,27	0,25	40,4	84,8	<0,03	6,00	<0,01	<1	1 719	250	12,8		
DS2	8. 12. 2008	4,85	14,6	6,41	2 699	6,54	4,76	364	203	0,09	0,29	37,1	70,8	<0,02	5,22	0,01	<1	1 710	275	15,9	7,1	2
DS3	14. 7. 2011	10,4	15,2	6,24	4 190	5,92	7,37	472	269	0,32	0,32	156	263	<0,02	4,15	0,01	1,7	3 300	176	18,5	6,4	20

GA17855 – vzorka č. 17855 z databázy Geochemického atlasu SR – časť Podzemné vody (Rapant et al., 1995), odobraná zo suťového prameňa v nadloží ložiska; DS1 – DS3: banská voda Dolnosirokovskej štôlne (Bajtoš et al., 2011).

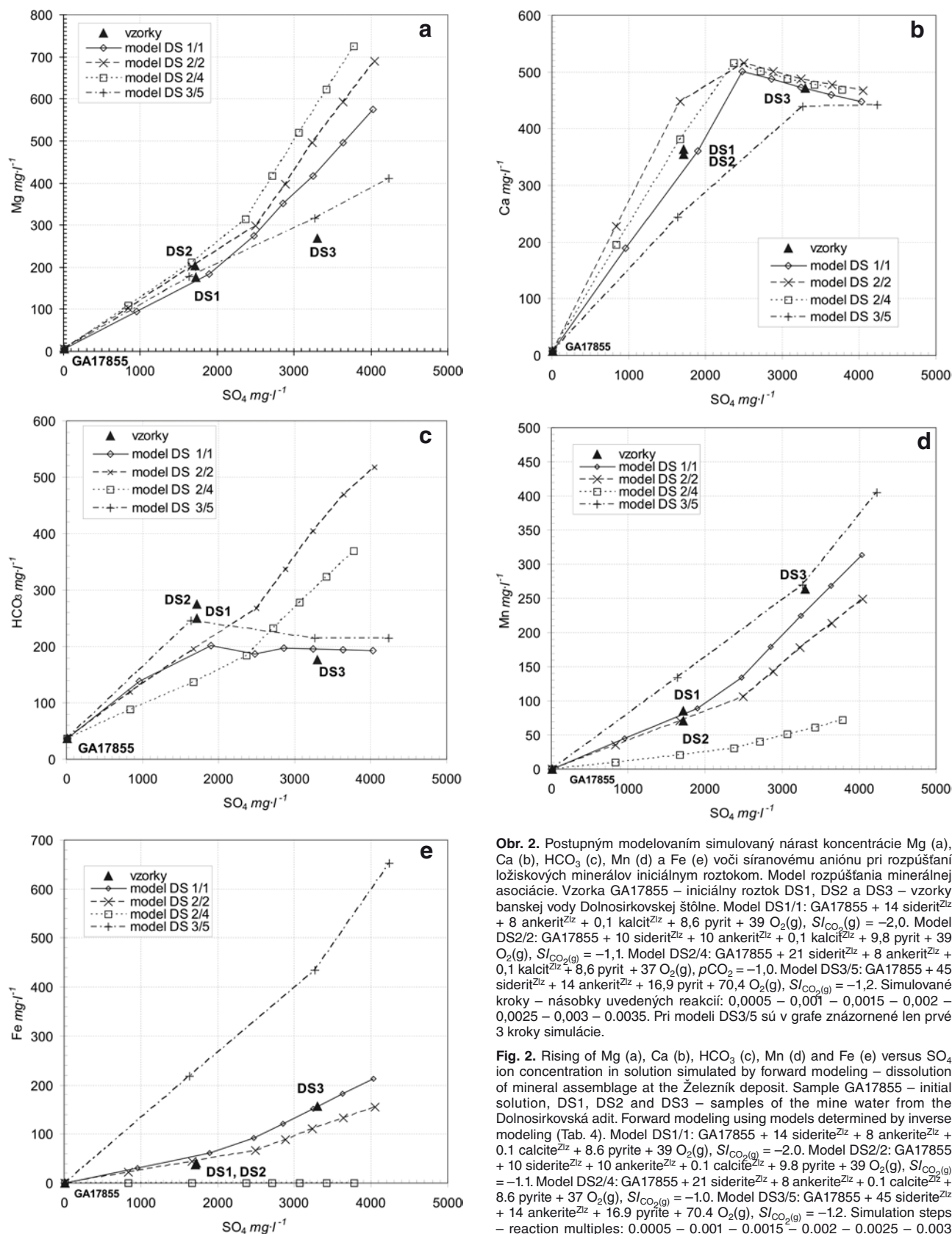
GA17855 – sample No. 17855 in the database of the Geochemical atlas of SR – part Groundwater (Rapant et al., 1995), taken from the spring located above deposit; DS1 – DS3: mine water of the Dolnosirokovská adit (Bajtoš et al., 2011).

EC (prístroj WTW LF 340), hodnota *pH* (WTW pH 330) a obsah rozpusteného kyslíka O₂ (prístroj WTW Oxi 320). Redox potenciál *E_H* sme merali Pt-Ag/AgCl elektródou Metler Toledo pripojenou k prístroju WTW pH 330. Nameraný údaj *E_H* bol prepočítaný na štandardnú vodíkovú elektródu. Pri všetkých odberoch vzoriek sa pomocou hydrometrického krídla A.OTT C₂ odmerala aj okamžitá výdatnosť výtoku banskej vody.

Vzorky banskej vody boli odobraté do polyetylénových fliaš v mieste výtoku banskej vody zo štôlne na povrch. Vzorky na stanovenie stopových prvkov sme filtrovali pri odbere cez papierové filtre (1 µm), následne v laboratóriu cez membránové filtre (0,45 µm) a konzervovali sme ich koncentrovanou HNO₃ (0,5 ml/100 ml). Všetky vzorky boli analyzované štandardnými laboratórnymi postupmi v Geoanalytickom laboratóriu ŠGÚDŠ, RC Spišská Nová Ves. Pomocou prístroja Liberty 200 AES-ICP boli stanovené koncentrácie Na, K, Ca, Mg, Ba, Mn, Fe, Al, SiO₂, Ni, Cu, Pb, Cd, Co a Cr. Spektrofotometrom SPEKOL 11 boli stanovené koncentrácie NH₄, NO₂, PO₄. Prístrojom DX-120 IC bola zmeraná koncentrácia Cl, F, NO₃, SO₄ a prístrojom SPECTRAA-20 AAS-GH obsah As, Sb, Se. Obsah HCO₃⁻ a CO₃²⁻ sa určil výpočtom z titračne stanovených ukazovateľov ZNK_{8,3} a KNK_{4,5}. Titrácia bola vykonaná v laboratóriu do 24 hodín od odberu vzorky.

Chemické zloženie podzemnej vody plytkého obehu v lokalite Železník dokumentuje vzorka z prameňa označeného GA 17855. Táto vzorka bola odobratá a laboratórne spracovaná pri zostavovaní Geochemického atlasu SR – časť podzemné vody (Rapant et al., 1995). Tento prameň je situovaný nad rozfáraným ložiskom 900 m západne od kóty Železník (jeho zemepisné súradnice v sieti WGS84: N 48°37'12,8", E 20°07'00,9") v prevažne nezvrstvených, zriedka laminovaných sericiticko-chloritických fylitoch drnavského súvrstvia (gelnická skupina – starší devón).

Pri hydrogeochemickom modelovaní bol použitý počítačový program PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999), zostavený pre širokú škálu hydrogeochemických výpočtov – simulácií chemických reakcií a transportu látok v nízкотеплотnom vodnom roztoku. Pomocou neho sme vypočítali indexy nasýtenia vodného roztoku v porovnaní s vybranými minerálmi a plynmi, identifikovali sme špecie prítomné vo vodnom roztoku a stanovili látkovú bilanciu minerálov a plynov aktívnych pri zvetrávaní ložiska. Prvé dva druhy výpočtov, nazývané aj špeciálne výpočty, sú riešené v programovom bloku SOLUTION. Z výsledkov chemických analýz vody sa v ňom na základe modelu iónovej asociácie počítajú látkové množstvá špecií a hodnoty indexov nasýtenia (*SI*) vody oproti minerálom a plynom. Hodnoty *SI* indikujú stav nasýtenia roztoku oproti minerálu: hodnoty *SI* blízke nule indikujú rovnovážny stav, záporné hodnoty nedosýtenie roztoku v porovnaní s minerálom a kladné hodnoty jeho presýtenie. Vzhľadom na súčasné poznatky o variabilite chemického zloženia karbonátov študovaného ložiska (Hak et al., 1969) sa uvažuje o priemernom zložení sideritu [(Ca_{0,039}Fe_{0,709}Mg_{0,153}Mn_{0,099})CO₃] (v ďalšom texte siderit^{Zl2}), ankeritu [Ca_{1,05}(Fe_{0,27}Mg_{0,65}Mn_{0,03})(CO₃)₂] (ankerit^{Zl2}) a kalcitu



Obr. 2. Postupným modelovaním simulovaný nárast koncentrácie Mg (a), Ca (b), HCO_3^- (c), Mn (d) a Fe (e) voči síranovému aniónu pri rozpúšťaní ložiskových minerálov iniciálnym roztokom. Model rozpúšťania minerálnej asociácie. Vzorka GA17855 – iniciálny roztok DS1, DS2 a DS3 – vzorky banskej vody Dolnosírkovskej štôľne. Model DS1/1: GA17855 + 14 siderit^{Zl} + 8 ankerit^{Zl} + 0,1 kalcit^{Zl} + 8,6 pyrit + 39 $\text{O}_2(\text{g})$, $S_{\text{CO}_2(\text{g})} = -2,0$. Model DS2/2: GA17855 + 10 siderit^{Zl} + 10 ankerit^{Zl} + 0,1 kalcit^{Zl} + 9,8 pyrit + 39 $\text{O}_2(\text{g})$, $S_{\text{CO}_2(\text{g})} = -1,1$. Model DS2/4: GA17855 + 21 siderit^{Zl} + 8 ankerit^{Zl} + 0,1 kalcit^{Zl} + 8,6 pyrit + 37 $\text{O}_2(\text{g})$, $p\text{CO}_2 = -1,0$. Model DS3/5: GA17855 + 45 siderit^{Zl} + 14 ankerit^{Zl} + 16,9 pyrit + 70,4 $\text{O}_2(\text{g})$, $S_{\text{CO}_2(\text{g})} = -1,2$. Simulované kroky – násobky uvedených reakcií: 0,0005 – 0,001 – 0,0015 – 0,002 – 0,0025 – 0,003 – 0,0035. Pri modeli DS3/5 sú v grafe znázornené len prvé 3 kroky simulácie.

Fig. 2. Rising of Mg (a), Ca (b), HCO_3^- (c), Mn (d) and Fe (e) versus SO_4 ion concentration in solution simulated by forward modeling – dissolution of mineral assemblage at the Železník deposit. Sample GA17855 – initial solution, DS1, DS2 and DS3 – samples of the mine water from the Dolnosírkovská adit. Forward modeling using models determined by inverse modeling (Tab. 4). Model DS1/1: GA17855 + 14 siderite^{Zl} + 8 ankerite^{Zl} + 0.1 calcite^{Zl} + 8.6 pyrite + 39 $\text{O}_2(\text{g})$, $S_{\text{CO}_2(\text{g})} = -2.0$. Model DS2/2: GA17855 + 10 siderite^{Zl} + 10 ankerite^{Zl} + 0.1 calcite^{Zl} + 9.8 pyrite + 39 $\text{O}_2(\text{g})$, $S_{\text{CO}_2(\text{g})} = -1.1$. Model DS2/4: GA17855 + 21 siderite^{Zl} + 8 ankerite^{Zl} + 0.1 calcite^{Zl} + 8.6 pyrite + 37 $\text{O}_2(\text{g})$, $p\text{CO}_2 = -1.0$. Model DS3/5: GA17855 + 45 siderite^{Zl} + 14 ankerite^{Zl} + 16.9 pyrite + 70.4 $\text{O}_2(\text{g})$, $S_{\text{CO}_2(\text{g})} = -1.2$. Simulation steps – reaction multiples: 0.0005 – 0.001 – 0.0015 – 0.002 – 0.0025 – 0.003 – 0.0035. For model DS3/5 only first 3 steps of simulation are shown in the graph.

$[(\text{Ca}_{0.971}\text{Fe}_{0.012}\text{Mg}_{0.015}\text{Mn}_{0.002})\text{CO}_3]$ (kalcit^{Zl}). Modelovanie stavu nasýtenia roztoku oproti týmto minerálom je komplikované vzhľadom na chýbajúce termodynamické údaje pre karbonáty uvedeného zloženia. Napr. pre ankerit so zložením $[\text{Ca}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})(\text{CO}_3)_2]$ uvádza Al et al. (2000) súčin rozpustnosti $\log K = -17,4$ pre teplotu 25 °C. V literatúre sú dostupné údaje len pre siderit s chemickým vzorcom FeCO_3 . V tejto štúdii sme pre karbonátové minerály ložiska použili nasledujúce hodnoty: $\log K = -10,3$ pre siderit^{Zl}, $-17,07$ pre ankerit^{Zl} a $-8,50$ pre kalcit^{Zl}. Ide o odhady založené na zjednodušujúcom predpoklade, že uvedené minerály sú tuhým roztokom štyroch fáz so známymi termodynamickými charakteristikami (databáza minteq v4 – PHREEQC): kalcit CaCO_3 ($\log K = -8,48$), magnezit MgCO_3 ($-7,52$), siderit FeCO_3 ($-10,89$) a rodochrozit MnCO_3 ($-11,13$).

Látková bilancia minerálov a plynov aktívnych pri zvetrávaní ložiska Železník sa robí tzv. inverzným modelovaním (inverse modeling). Z výsledkov najmenej dvoch laboratórnych analýz, reprezentujúcich chemické zloženie vody v rôznych miestach dráhy prúdenia vody v kolektore, sa počítajú modely mólovej bilancie (MMB). MMB je súbor mólových transferov reagujúcich zložiek, ktoré vysvetľujú zmenu chemického zloženia vody v kolektore s definovaným zložením. Okrem výsledkov analýz vody sa teda ako vstupné údaje modelu určia minerálne a plynne fázy, ktoré v danom prípade vystupujú ako reaktanty. Pri tomto inverznom modelovaní sú ako vstupné údaje použité vlastné laboratórne analýzy banskej vody Dolnosirkovskej štôlne (Bajtoš et al., 2011) a prevzatá analýza prameňa GA17855 (Rapant et al., 1995), údaje sú uvedené v tab. 1. V modeli sa počíta s rozpúšťaním pôvodných minerálov ložiska (siderit^{Zl}, ankerit^{Zl}, kalcit^{Zl} a pyrit), s precipitáciou nových minerálnych fáz (amorfný $\text{Fe}(\text{OH})_3$, manganit, sadrovec a kalcit CaCO_3) a s účasťou plynov (CO_2 a O_2). Výsledkom modelových výpočtov je kvantifikácia reagujúcich zložiek. Vypočítané hodnoty množstva reagujúcich minerálov a plynov zodpovedajú ich interakcii s 1 l roztoku, preto sú vyjadrené v mol . l⁻¹ alebo mg . l⁻¹ (tab. 5). Po zohľadnení množstva otekajúcej banskej vody sa určuje hmotnostný prietok zložiek v kg . d⁻¹ (tab. 5).

Postupným modelovaním (forward modeling) sa testuje pravdepodobný vývoj chemického zloženia iniciálneho roztoku (prameň GA17855) pri reakcii s minerálmi ložiska Železník, pri definovanom parciálnom tlaku CO_2 . Výsledky modelovania sú porovnávané s reálne zistenými koncentraciami chemických zložiek vo vode Dolnosirkovskej štôlne. Postupné modelovanie je robené v dvoch alternatívach. Prvou je simulácia zmeny chemického zloženia iniciálneho roztoku v prostredí asociácie minerálov s definovaným pomerom ich reagujúceho množstva. Druhou alternatívou je simulácia zmeny zloženia iniciálneho roztoku v kontakte s určitým karbonátovým minerálom s prímiesou pyritu a následné miešanie týchto roztokov v určitom pomere.

V prvej alternatíve (model rozpúšťania minerálnej asociácie) sa simuluje zmena chemického zloženia iniciálneho roztoku pre 4 modelové prípady (obr. 2) – rôzne pomery reagujúcich ložiskových minerálov a atmosférického kyslíka.

Tieto pomery sú výsledkom inverzného modelovania a sú uvedené v tab. 5. Keďže sa pri výpočtoch inverzného modelovania počíta len so stechiometriou reagujúcich fáz, zaradenie alternatívy postupného modelovania predstavuje kontrolu termodynamickej reálnosti modelov inverzného modelovania. Pri postupnom modelovaní sa totiž uvažuje o stave nasýtenia roztokov oproti prítomným fázam. V druhej alternatíve (model miešania roztokov) sa v prvom kroku modeluje zvlášť rozpúšťanie sideritu^{Zl} a zvlášť rozpúšťanie ankeritu^{Zl}. Oxidácia pyritu sa v oboch prípadoch simuluje (programový blok REACTION) pridávaním produktov jeho rozkladu do roztoku v rôznych množstvách, ale v zachovanom molárnom pomere: na každý mól reakcie sú do roztoku pridané 2 móly H^+ , 2 móly SO_4^{2-} a 0,5 mólu Fe^{2+} . Tento pomer reprezentuje oxidáciu pyritu s výnimkou Fe – tu sa predpokladá, že 50 % uvoľneného množstva nezostáva v roztoku, ale je fixovaných v pevnej fáze tvorbou Fe -oxihydroxidov v oxidickej zóne. Na základe výsledkov inverzného modelovania sa vplyv rozpúšťania kalcitu^{Zl} zanedbal. K precipitácii $\text{Fe}(\text{OH})_3$, manganitu, kalcitu, dolomit, sadrovca alebo melanteritu v modeli dochádza, ak roztok dosiahne presýtenosť v porovnaní

Tab. 2
Percentuálne zastúpenie špecií vápnika, horčíka, železa, mangánu a síry vo vzorkách vôd
Percentual portion of Ca, Mg, Fe^{III}, Mn^{II} and S^{VI} species in the water samples

Ca	Ca ²⁺	[CaSO ₄] ⁰	[CaHCO ₃] ⁺	[CaCO ₃] ⁰	[CaHSO ₄] ⁺
GA17855	98,00	1,55	0,47	0,01	0,00
DS1	66,36	32,42	1,22	0,01	0,00
DS2	67,12	31,52	1,34	0,01	0,00
DS3	58,41	41,02	0,58	0,00	0,00
Mg	Mg ²⁺	[MgSO ₄] ⁰	[MgHCO ₃] ⁺	[MgCO ₃] ⁰	[MgOH] ⁺
GA17855	98,04	1,41	0,57	0,00	0,00
DS1	66,00	32,64	1,35	0,00	0,00
DS2	66,79	31,64	1,48	0,01	0,00
DS3	57,64	41,68	0,63	0,00	0,00
Fe ^{III}	[Fe(OH) ₂] ⁺	[Fe(OH) ₃ (aq)] ⁰	[Fe(OH)] ²⁺	[Fe(OH) ₄] ⁻	Fe ³⁺
GA17855	81,80	18,00	0,14	0,03	0,00
DS1	89,51	10,05	0,43	0,01	0,00
DS2	85,36	14,34	0,27	0,03	0,00
DS3	89,45	10,04	0,45	0,01	0,00
Mn ^{II}	Mn ²⁺	[MnHCO ₃] ⁺	[MnSO ₄] ⁰	[MnCO ₃] ⁰	[MnCl] ⁺
GA17855	94,11	4,32	1,14	0,43	0,01
DS1	63,78	10,21	25,55	0,47	0,02
DS2	63,66	11,10	24,47	0,76	0,02
DS3	59,88	5,12	34,74	0,23	0,01
S ^{VI}	SO ₄ ²⁻	[CaSO ₄] ⁰	[MgSO ₄] ⁰	[MnSO ₄] ⁰	[NaSO ₄] ⁻
GA17855	95,19	2,30	2,51	0,02	0,03
DS1	68,51	16,05	13,21	2,19	0,03
DS2	67,23	16,08	14,84	1,77	0,04
DS3	67,60	14,06	13,43	4,84	0,03

Poznámka: Vysvetlivky ako pri tab. 1.
Note: Explanations as in Tab. 1.

Tab. 3
Indexy nasýtenia vzoriek vody (SI) voči vybraným minerálnym a plynným fázam
Saturation indexes (SI) of water samples with respect to chosen mineral and gas phases

Minerál/plyn Mineral/gas phase	Chemický vzorec Formula	GA17855	DS1	DS2	DS3
Ankerit ^{Zl}	$\text{Ca}_{1,05}(\text{Fe}_{0,27}\text{Mg}_{0,65}\text{Mn}_{0,03})(\text{CO}_3)_2$	-6,03	-3,99	-3,56	-4,19
Aragonit	CaCO_3	-2,70	-0,99	-0,76	-1,19
Artinit	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-12,19	-9,87	-9,18	-9,89
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-8,50	-7,72	-7,31	-7,60
Kalcit	CaCO_3	-2,54	-0,84	-0,61	-1,04
Kalcit ^{Zl}	$(\text{Ca}_{0,971}\text{Fe}_{0,012}\text{Mg}_{0,015}\text{Mn}_{0,002})\text{CO}_3$	-2,51	-0,88	-0,65	-1,08
CO_2 (g)	CO_2	-2,05	-0,99	-1,13	-1,23
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-5,10	-1,77	-1,27	-2,11
Dolomit(neuspor.)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-5,71	-2,37	-1,86	-2,70
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-5,59	-2,87	-2,81	-2,58
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (a)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,18	4,18	4,31	4,75
Goethit	FeOOH	7,51	9,70	9,82	10,28
H-Jarosit	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-2,96	8,48	8,10	10,62
Hexahydrit	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-5,86	-3,12	-3,07	-2,84
Huntit	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$	-14,60	-8,02	-6,95	-8,62
Hydromagnezit	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-25,33	-18,80	-17,25	-19,28
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-7,54	-4,75	-4,70	-4,46
Leonhardit	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-6,78	-3,99	-3,94	-3,70
Magnezit	MgCO_3	-3,35	-1,83	-1,55	-1,97
Manganit	MnOOH	-2,49	5,28	5,58	5,67
Melanterit	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-9,74	-11,50	-11,75	-10,71
MnSO_4	MnSO_4	-12,94	-8,55	-8,65	-7,90
Nesquehonit	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5,25	-3,73	-3,45	-3,87
O_2 (g)	O_2	-0,86	-0,84	-0,84	-0,87
Pentahydrit	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-6,38	-3,59	-3,54	-3,30
Pyrochroit	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-7,90	-6,06	-5,78	-5,63
Rodochroit	MnCO_3	-1,89	1,05	1,19	1,25
Sadrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3,15	-0,21	-0,21	0,02
Siderit ^{Zl}	$(\text{Ca}_{0,039}\text{Fe}_{0,709}\text{Mg}_{0,153}\text{Mn}_{0,099})\text{CO}_3$	-3,96	-5,47	-5,42	-5,23

Poznámka: Vysvetlivky ako pri tab. 1.

Note: Explanations as in Tab. 1.

s uvedenými minerálmi. Zadaný parciálny tlak CO_2 zodpovedá zisteným podmienkam v lokalite. V druhom kroku sa modelový roztok z prostredia sideritu^{Zl} mieša s roztokom z prostredia ankeritu^{Zl} v pomeroch 0,5 : 0,5; 0,75 : 0,25 a 0,25 : 0,75 a dosiahnuté výsledky sa porovnávajú s nameranými údajmi (obr. 4).

Výsledky

Okamžitý prietok banskej vody vytekajúcej z ústia Dolnosirkovskej štôlne dosahoval dňa 16. 7. 2004 $8,23 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, 8. 12. 2008 $4,85 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ a 14. 7. 2011 $10,40 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. V prvých dvoch termínoch odberu vzoriek boli zistené malé rozdiely hodnôt teploty vody, pH, mernej elektrickej vodivosti (tab. 1) a prakticky zhodné chemické zloženie vody. Vzorka z tretieho odberu sa od nich odlišuje výrazne vyššou mineralizáciou.

Banská voda Dolnosirkovskej štôlne má mierne kyslú reakciu, vysokú mineralizáciu a Ca-Mg- SO_4 typ vody (tab. 1). Podľa Gazdovej klasifikácie ide o výrazný základný $\text{S}_2(\text{SO}_4)$ typ vody, pričom obsah síranového aniónu dosahuje 88 – 96 mol. % sumy aniónov. Obsah Fe a Mn dosahuje 10 – 28 mol. % podielu zo sumy kationtov. Zo stopových prvkov merateľné koncentrácie dosahujú As, Co, Ni, Zn.

Pri odbere vzorky DS2 bola zistená hodnota redox potenciálu $E_H = 216 \text{ mV}$. Z nej sme odvodili hodnotu logaritmu relatívnej aktivity elektrónov $pe = 3,6$. Z nameraných koncentrácií redox páru NH_4/NO_2 bol stanovený potenciál $E_H = 400 \text{ mV}$, čo zodpovedá $pe = 7,02$. Hodnota $pe = 10,56$ sa pre túto vzorku odvodila z nameranej koncentrácie rozpusteného kyslíka (podľa rovnice $pe = 14,9 - \text{pH} + 0,5 \log p\text{O}_2$, odvodená Frevertom, 1984). Pre vzorku DS3 bola z terénneho merania E_H vypočítaná hodnota $pe = 4,26$ a z nameraných koncentrácií redox párov sa stanovili nasledujúce hodnoty: $pe = 7,12$ pre NH_4/NO_2 , $pe = 7,72$ pre NH_4/NO_3 a $pe = 9,54$ pre NO_2/NO_3 . Z nameranej koncentrácie rozpusteného kyslíka sme určili hodnotu $pe = 10,71$.

Špeciálnym modelovaním sme identifikovali špecie, ktoré sú pravdepodobne zastúpené vo vzorkových roztokoch, a kvantifikovali sme ich podiel na laboratórne zmeranej koncentrácii príslušného prvku (tab. 2). Vápnik sa v banskej vode vyskytuje prevažne ako jednoduchý kation Ca^{2+} (58 – 67 mol. % z celkovej koncentrácie Ca), vysoké zastúpenie (31 – 41 mol. %) má aj komplex $[\text{CaSO}_4]^0$. Podiel komplexov $[\text{CaHCO}_3]^+$, $[\text{CaCO}_3]^0$, $[\text{CaHSO}_4]^+$ a ďalších je nižší ako 1 mol. %. Horčík je zastúpený takmer výhradne dvoma špeciemi – jednoduchým iónom Mg^{2+} (58 – 67 mol. %) a komplexom $[\text{MgSO}_4]^0$ (32 – 42 mol. %).

Tab. 4

Látkové množstvá minerálnych a plyných fáz zodpovedajúce interakcii minerálnej asociácie ložiska Železník s 1 l iniciálneho roztoku (mmol · l⁻¹). Inverzné modelovanie – pravdepodobne možné riešenia pre vzorky DS1 DS2 a DS3, vzorka GA17855 uvažovaná ako iniciálny roztok

Molar concentrations of phases consumed/released by an interaction of mineral assemblage at the Železník deposit with 1 L of initial solution (mmol · L⁻¹). The possible resolutions for samples DS1, DS2 and DS3, GA17855 considered as an initial solution

Chemický vzorec Chemical formula	Proces Process	Vzorka/sample Fáza/Phase Model č./Model No.	DS1 1	2	DS2 3	4	DS3 5
(Ca _{0,039} Fe _{0,709} Mg _{0,153} Mn _{0,099})CO ₃	rozpúšťanie	Siderit ^{Zl}	13,59	9,8	9,8	20,9	45,0
Ca _{1,05} (Fe _{0,27} Mg _{0,65} Mn _{0,03})(CO ₃) ₂	rozpúšťanie	Ankerit ^{Zl}	7,93	10,5	10,5	7,9	14,7
(Ca _{0,971} Fe _{0,012} Mg _{0,015} Mn _{0,002})CO ₃	rozpúšťanie	Kalcit ^{Zl}	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
CaCO ₃	zrážanie	Kalcit	0,0	0,0	-2,3	0,0	0,0
CaMg(HCO ₃) ₂	zrážanie	Dolomit	–	–	–	–	-5,4
Fe(OH) ₃ (amorfný)	zrážanie	Fe(OH) ₃ (a)	-18,2	-18,9	-17,8	-24,9	-45,7
CO ₂ (plyn)	uvolnenie	CO ₂ (g)	-22,2	-24,2	-21,9	-30,0	-59,4
O ₂ (plyn)	spotreba	O ₂ (g)	35,1	39,0	34,7	36,7	70,4
FeS ₂	rozpúšťanie	Pyrit	8,6	9,8	8,6	8,6	16,9
CaSO ₄ ·2H ₂ O	zrážanie	Sadrovec	0,0	-2,3	0,0	0,0	0,0
MnOOH	zrážanie	Manganit	-0,7	0,0	-1,4	-1,0	0,0

Železo je v banskej vode prítomné s oxidačným stupňom III (Fe^{III}), pričom kationový komplex [Fe(OH)₂]⁺ výrazne dominuje (85 – 90 mol. %) nad neutrálnym komplexom [Fe(OH)₃]⁰. Mn^{II} je prítomný ako jednoduchý kation Mn²⁺ (60 – 64 mol. %), neutrálny komplex [MnSO₄]⁰ (24 – 35 mol. %) a kationový komplex [MnHCO₃]⁺. Síra je prítomná s oxidačným stupňom VI (S^{VI}) ako anión SO₄²⁻ (67 – 69 mol. %) alebo ako neutrálny síranový komplex s vápnikom, horčíkom a mangánom.

V tab. 3 uvádzame prehľad hodnôt indexov nasýtenia SI, odvodených pre vzorku iniciálneho roztoku a vzorky banskej vody Dolnosirkovskej štôlne. Hodnotené vzorky banskej vody sú v porovnaní s hlavnými karbonátovými minerálmi ložiska – ankeritom^{Zl}, sideritom^{Zl} a kalcitom^{Zl} – nedosýtené. Nedosýtené sú aj oproti sideritu FeCO₃, ankeritu Ca(Fe_{0,5}Mg_{0,5})(CO₃)₂ a kalcitu CaCO₃ a ďalším

karbonátovým minerálom – aragonitu, dolomitu, magnezitu, nesquehonitu, hydromagnezitu, huntitu. Oproti rodochrofitu sú však presýtené. V porovnaní so sadrovcom sú mierne nedosýtené, prípadne až v rovnováhe. Oproti ďalším síranovým minerálom, vrátane epsomitu (a ďalších hydrátov MgSO₄), melanteritu a MnSO₄, sú nedosýtené. V porovnaní s amorfným Fe(OH)₃, goethitom a manganitom sú presýtené. Rovnováhu oproti silikátovým minerálom nemožno hodnotiť, keďže koncentrácie hliníka sú vo všetkých vzorkách pod medzou stanovenia laboratórnej metódy. Nasýtenie vody CO₂ je pomerne vysoké (pCO₂ = 0,008 – 0,014 MPa) a mierne prevyšuje charakteristické hodnoty pre pôdnu atmosféru. Nasýtenie O₂ je nižšie ako v atmosférických podmienkach.

Výsledky inverzného modelovania chemického zloženia banskej vody Dolnosirkovskej štôlne – vzoriek DS1,

Tab. 5

Množstvá minerálov a plynov rozpúšťaných a vznikajúcich pri chemickom zvetrávaní ložiska Železník odhadnuté inverzným modelovaním

Rates of mineral and gas phases consumed or originated during chemical weathering of the Železník deposit, being accounted by the inverse modeling

Minerál, plyn Mineral, gas phase	Proces/Process	Reagujúce množstvo látky (mg) na 1 liter roztoku Rate of phase (mg) per 1 L of solution				Hmotnostný prietok kg · d ⁻¹ Mass flow rate kg · d ⁻¹			
		DS1/1	DS2/2	DS2/4	DS3/5	DS1/1	DS2/2	DS2/4	DS3/5
Siderit ^{Zl}	rozpúšťanie	1 494	1 077	2 297	4 946	1 062	451	963	4 445
Ankerit ^{Zl}	rozpúšťanie	1 545	2 045	1 543	2 863	1 098	857	645	2 573
Kalcit ^{Zl}	rozpúšťanie	54	54	0	–	39	39	0	–
Fe(OH) ₃	zrážanie	-2 819	-2 927	-3 861	-7 077	-2 004	-1 226	-1 616	-6 359
CO ₂ (g)	uvolnenie	-977	-1 065	-1 322	-2 614	-695	-446	-553	-2 349
O ₂ (g)	spotreba	1 123	1 248	1 175	2 253	799	523	492	2 024
Kalcit	zrážanie	0	0	0	0	0	0	0	0
Dolomit	zrážanie	–	–	–	996	–	–	–	895
Pyrit	rozpúšťanie	756	862	759	1 486	538	361	317	1 335
Sadrovec	zrážanie	0	-355	0	0	0	-149	0	0
Manganit	zrážanie	-62	0	-89	0	-44	-52	-37	0

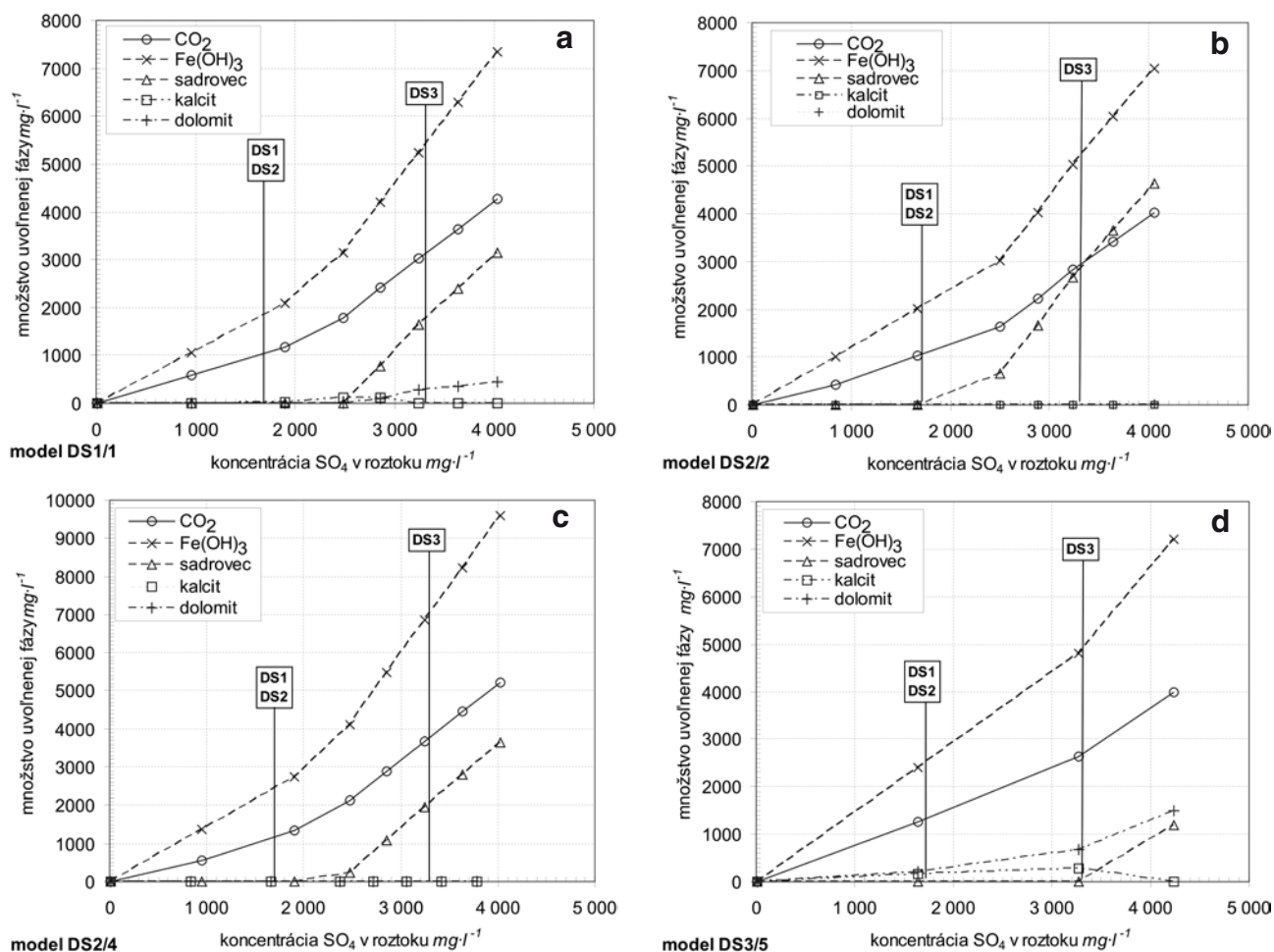
Poznámka: DS1/1 – vzorka DS1/model č. 1 z tab. 4.

Note: DS1/1 – sample DS1/model No. 1 from Tab. 4.

DS2 a DS3 v porovnaní s iniciálnym roztokom GA17855 – sú uvedené v tab. 4. Vyplýva z nich, že z ložiskových karbonátových minerálov ovplyvňuje výsledné chemické zloženie banskej vody predovšetkým rozpúšťanie sideritu^{Zl} a ankeritu^{Zl}. Podiel ich rozpusteného látkového množstva je vyrovnaný, prípadne mierne dominuje rozpúšťanie sideritu^{Zl}. Prevaha rozpúšťania sideritu^{Zl} je výraznejšia v modeloch č. 4 a 5. Vplyv kalcitu^{Zl} je nevýznamný. Množstvo pyritu oxidovaného v čase odberu vzoriek DS1 a DS2 je prakticky zhodné (cca $9 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$), avšak v čase odberu vzorky DS3 je zvýšené na dvojnásobok. Tomu zodpovedá aj približne dvojnásobné množstvo spotrebovaného kyslíka, uvoľňovaného plynného CO_2 a amorfného $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pravdepodobne precipituje aj malé množstvo sadrovca a manganitu. Výsledky inverzného modelovania naznačujú, že pri chemickom zvetrávaní ložiska Železník sa denne rozpúšťa 0,45 – 4,45 t sideritu^{Zl}, 0,65 – 2,57 t ankeritu^{Zl}, 0,32 – 1,33 t pyritu a spotrebuje sa

0,49 – 2,02 t kyslíka. Zároveň sa uvoľní 0,45 – 2,35 t oxidu uhličitého, 1,23 – 6,36 t amorfného $\text{Fe}(\text{OH})_3$, menej ako 0,15 t sadrovca a menej ako 0,05 t manganitu (tab. 5).

Postupným modelovaním (model rozpúšťania minerálnej asociácie) sa simulovalo rozpúšťanie ložiskových minerálov zastúpených v kvantitatívnom pomere odvodenom pomocou inverzného modelovania. Výsledky sú znázornené graficky na obr. 2. Simulácie pre 4 špecifické pomery reagujúcich fáz (modely DS1/1, DS2/2, DS2/4 a DS3/5 – pozri vysvetlivky obr. 2) boli urobené v 7 krokoch, pričom každý krok predstavuje nárast množstva rozpúšťaných minerálov o 0,005 násobku reakcie. Napríklad v prípade modelu DS1/1 je to nárast o 0,007 molu reagujúceho sideritu^{Zl}, 0,004 molu ankeritu^{Zl}, 0,05 molu kalcitu^{Zl}, 0,0043 molu pyritu a 0,0195 molu O_2 na 1 l vody. Modelové krivky pre obsah Mg v roztoku oproti koncentrácii síranového aniónu (obr. 2a) sa absolútne zhodujú s koncentráciami zistenými v príslušných vzorkách. Najvyššiu odchýlku (cca

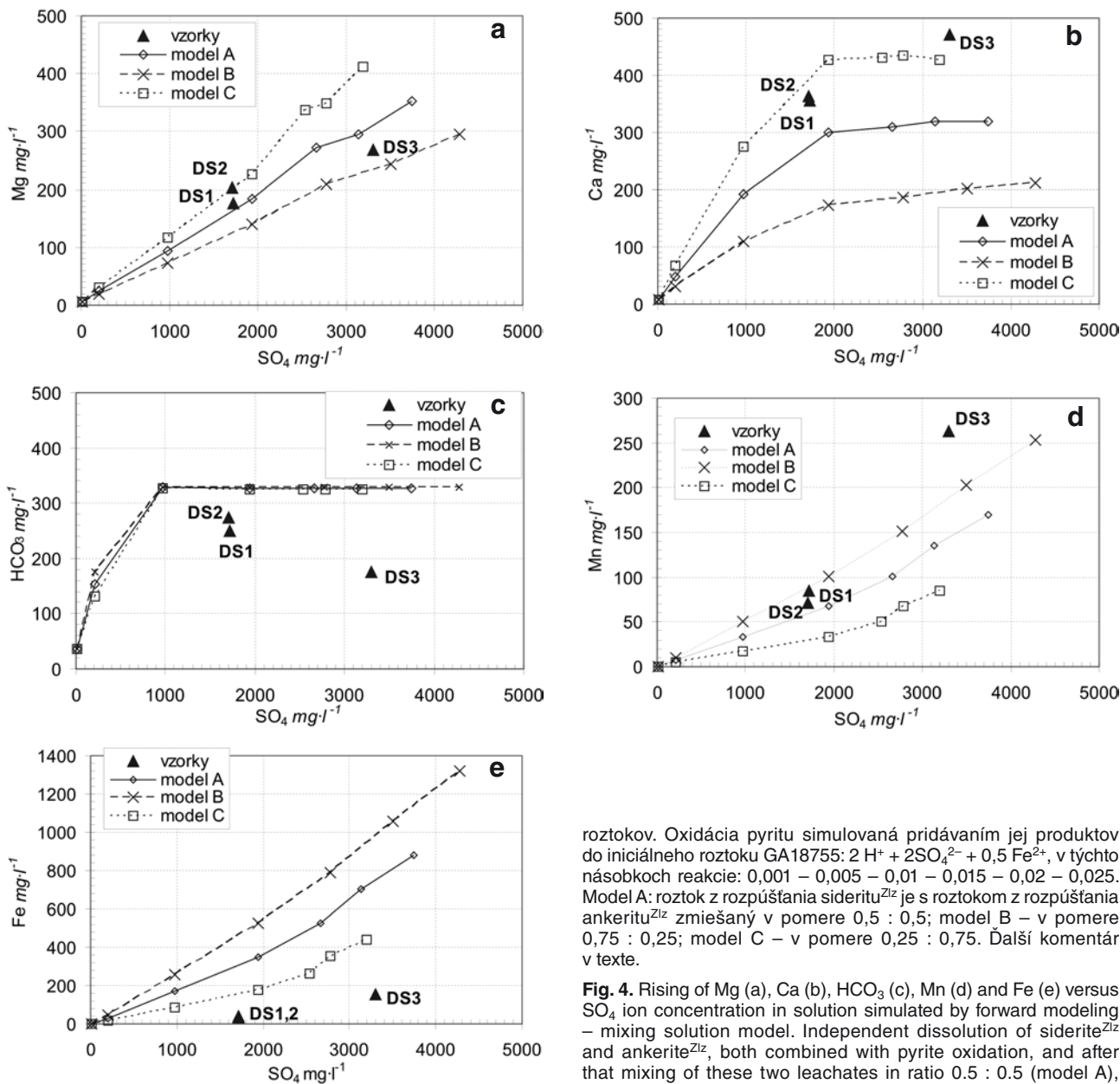


Obr. 3a–d. Množstvo CO_2 , amorfného $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sadrovca, kalcitu a dolomitu uvoľnených pri rozpúšťaní hlavných ložiskových minerálov v 1 l roztoku, zodpovedajúce koncentrácii síranového aniónu v tomto roztoku. Postupné modelovanie s využitím modelov DS1/1, DS2/2, DS2/4, DS3/5, odvodených inverzným modelovaním (tab. 4). V grafe je vyznačená koncentrácia iónu SO_4 zmeraná vo vzorkách banskej vody Dolnosírkovskej štôlne. Ďalšie vysvetlivky pri obr. 2.

Figs. 3a–d. Rate of CO_2 , amorphous $\text{Fe}(\text{OH})_3$, gypsum, calcite and dolomite released/precipitated during dissolution of deposit minerals in 1 L of solution, corresponding to SO_4 ion concentration in that solution. Forward modeling using models DS1/1, DS2/2, DS2/4, DS3/5 determined by inverse modeling (Tab. 4). SO_4 ion concentrations found in samples of mine water from the Dolnosírkovská adit are depicted in the graph. For further explanation see Fig. 2.

50 mg · l⁻¹) Mg od zmeranej koncentrácie (vzorka DS3) tu má modelová krivka DS3/5. Pre obsah Ca (obr. 2b) je presnosť modelov obdobná, vyššiu odchýlku (cca 100 mg · l⁻¹) Ca vykazuje len krivka DS2/2. V prípade HCO₃⁻ (obr. 2c) vykazuje najnižšiu presnosť (odchýlka 130 mg · l⁻¹ HCO₃⁻) modelová krivka DS2/4, zatiaľ čo ostatné sa neodchyľujú viac ako o 50 mg · l⁻¹ HCO₃⁻. Koncentráciu Mn úspešne simulujú všetky modely, avšak vzorku DS2 presnejšie simuluje model DS2/2 ako model DS2/4. V prípade Fe (obr. 2e) dosahujú uspokojivú presnosť modely DS1/1 a DS2/2. Reakciu vody lepšie predikujú modely

DS2/2 a DS2/4 (pH = 6,0 – 6,5) ako zvyšné dva modely (pH = 7,1 – 7,2). Z hľadiska nasýtenia roztokov oproti študovaným karbonátovým minerálom najlepšie vystihuje skutočnosť model DS2/4 s rozsahom hodnôt SI = -5,5 až -4,5 pre siderit^{Zl} a SI = -4,7 až -3,0 pre ankerit^{Zl}. Ostatné modely predpokladajú nasýtenie, resp. mierne nedosýtenie/presýtenie roztokov. Množstvá plynného CO₂ a minerálnych fáz, uvoľňovaných pri rozpúšťaní ložiskových minerálov, simulované jednotlivými modelmi, dokumentujú obr. 3a – 3d. Pre interval hodnôt obsahu síranového aniónu dokumentovaný vzorkami DS1, DS2 a DS3 predstavuje



Obr. 4. Postupným modelovaním simulovaný nárast koncentrácie Mg (a), Ca (b), iónu HCO₃⁻ (c), Mn (d) a Fe (e) oproti síranovému aniónu pri rozpúšťaní ložiskových minerálov iniciálnym roztokom. Model miešania roztokov – separátne rozpúšťanie sideritu^{Zl} a ankeritu^{Zl} za účasti oxidácie pyritu a následné miešanie týchto

roztokov. Oxidácia pyritu simulovaná prídávaním jej produktov do iniciálneho roztoku GA18755: $2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 0,5\text{Fe}^{2+}$, v týchto násobkoch reakcie: 0,001 – 0,005 – 0,01 – 0,015 – 0,02 – 0,025. Model A: roztok z rozpúšťania sideritu^{Zl} je s roztokom z rozpúšťania ankeritu^{Zl} zmiešaný v pomere 0,5 : 0,5; model B – v pomere 0,75 : 0,25; model C – v pomere 0,25 : 0,75. Ďalší komentár v texte.

Fig. 4. Rising of Mg (a), Ca (b), HCO₃⁻ (c), Mn (d) and Fe (e) versus SO₄ ion concentration in solution simulated by forward modeling – mixing solution model. Independent dissolution of siderite^{Zl} and ankerite^{Zl}, both combined with pyrite oxidation, and after that mixing of these two leachates in ratio 0.5 : 0.5 (model A), 0.75 : 0.25 (B) and 0.25 : 0.75 (C). Pyrite oxidation was simulated as a stepwise reaction such that for every mole of reaction added, 2.0 moles of H⁺, 2.0 moles of SO₄²⁻ and 0.5 moles of Fe²⁺ were added to the model system, in following multiples of reaction 0.001 – 0.005 – 0.01 – 0.015 – 0.02 – 0.025. For further explanation see the text.

uvolňované množstvo CO_2 odhadnuté jednotlivými modelmi na 0,7 – 1,9 t za deň precipitujúce množstvo približne 0,7 – 3,6 t amorfneho $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 0 – 2,0 t sadrovca, 0 – 0,2 t kalcitu a 0 – 0,5 t dolomitu. Odhadované množstvá zvetrávaných minerálov sú približne o 50 % vyššie v porovnaní s výsledkami inverzného modelovania.

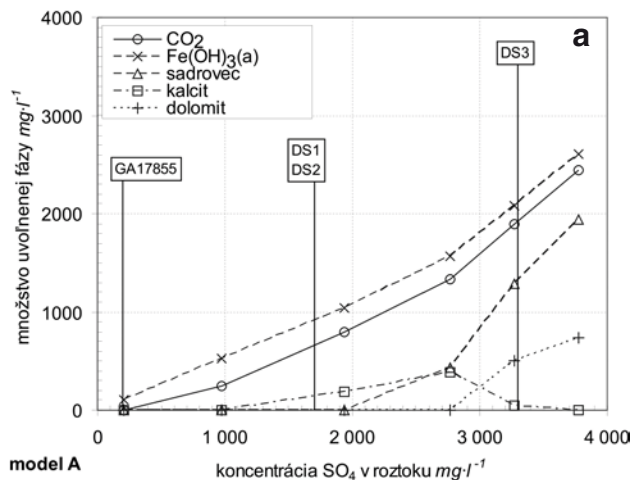
Druhým použitým spôsobom postupného modelovania (model miešania roztokov) je simulovanie rozpúšťania jednotlivých karbonátových minerálov v oxidačných podmienkach za prítomnosti pyritu a následné miešanie vzniknutých roztokov v rôznom pomere. V piatich krokoch sme

separátne simulovali tento proces pre siderit^{Zl} a ankerit^{Zl} a následne aj pre miešanie ich roztokov v pomeroch 0,5 : 0,5 (model A), 0,75 : 0,25 (B) a 0,25 : 0,75 (C). Takto simulovaný nárast koncentrácie horčíka, vápnika, hydrogénuhlíčanového aniónu, mangánu a železa oproti síranovému aniónu je zobrazený na obr. 4. Koncentrácie Mg, Ca, a Mn dokumentované vo vzorkách banskej vody sú v súlade s vymedzenou zónou ich predpokladaného výskytu. Laboratórne stanovené obsahy Ca vo vode najlepšie korešpondujú s modelom C (prevaha roztoku z rozpúšťania ankeritu). Modelové koncentrácie Mg

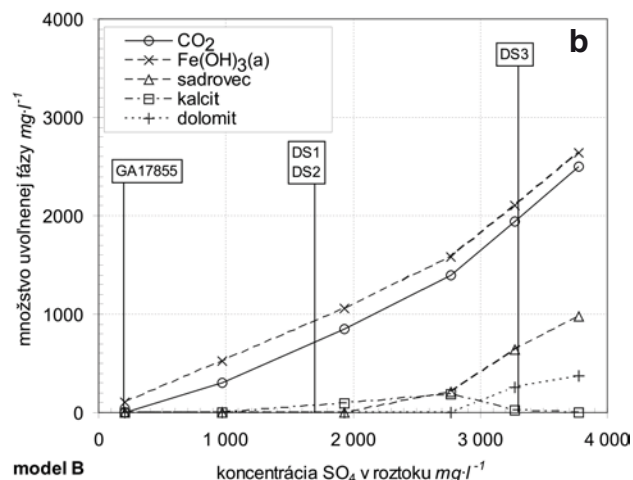
Tab. 6

Množstvá precipitovaných sekundárnych minerálov a uvoľňovaného CO_2 ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$) v ložisku Železník – výsledky postupného modelovania
Mass flow rate of precipitated secondary minerals and released CO_2 ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$) at the Železník deposit – results of forward modeling

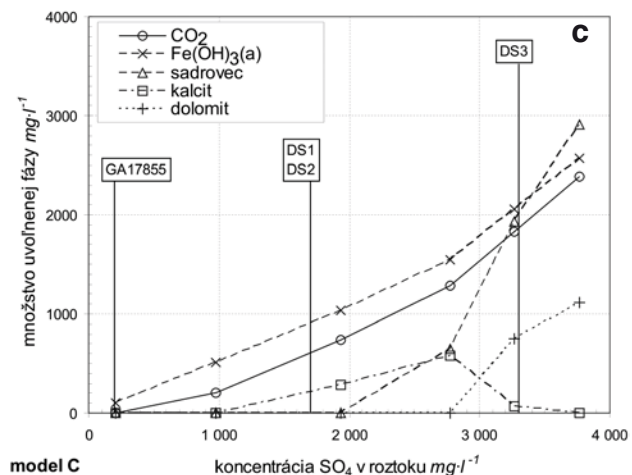
Fáza Phase	Model rozpúšťania minerálnej asociácie Mineral assemblage dissolution model				Model miešania roztokov Mixing solution model		
	DS1/1	DS2/2	DS2/4	DS3/5	A	B	C
CO_2 (g)	0,7	0,7	0,7	1,9	0,4 – 1,3	0,5 – 1,3	0,4 – 1,3
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amor.)	1,3	1,3	1,0	3,3	0,6 – 1,4	0,6 – 1,4	0,6 – 1,4
Sadrovec/gypsum	0 – 1,2	0 – 2,0	0 – 1,4	0 – 0,1	0 – 0,9	0 – 0,4	0 – 1,4
Kalcit/calcite	0	0	0	0,2	0,03 – 0,3	0,01 – 0,1	0,03 – 0,4
Dolomit/dolomite	0	0	0	0,5	0 – 0,3	0 – 0,2	0 – 0,5



model A



model B



model C

Obr. 5a–c. Simulované množstvo CO_2 , amorfneho $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sadrovca, kalcitu a dolomitu uvoľnených pri rozpúšťaní hlavných ložiskových minerálov v 1 l roztoku, zodpovedajúce koncentracii síranového aniónu v tomto roztoku. Postupné modelovanie separátneho rozpúšťania sideritu^{Zl} a ankeritu^{Zl} za účasti oxidácie pyritu a následného miešania týchto roztokov. V grafe sú vyznačené aj koncentrácie iónu SO_4 zmerané vo vzorkách banskej vody Dolnosirkovskej štôlne. Ďalšie vysvetlivky pri obr. 4.

Fig. 5a–c. Rate of CO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, gypsum, calcite and dolomite released/precipitated during dissolution of deposit minerals in 1 L of solution, corresponding to SO_4 ion concentration in that solution. SO_4 ion concentrations found in samples of mine water from the Dolnosirkovská adit are depicted in the graph. Forward modeling, mixing solution model. For further explanation see Fig. 4 and text.

tvoria užšie vymedzenú zónu ako Ca, zistené údaje však jednoznačne neidentifikujú ani jeden z modelov ako univerzálny. Dokumentované koncentrácie HCO_3^- a Fe sú nižšie oproti modelovým. Simulované hodnoty pH 6,1 až 6,6 sú v súlade s nameranými údajmi. Množstvá plynného CO_2 a sekundárnych minerálnych fáz, uvoľňovaných pri rozpúšťaní ložiskových minerálov, simulované modelmi A – C, dokumentujú obr. 5a – 5c.

Model miešania roztokov predpokladá, že ak pomer roztoku z rozpúšťania sideritu^{Zl} k roztoku z rozpúšťania ankeritu^{Zl} v banskom kolektore je 0,5 : 0,5 (model A), denne sa rozpúšťa v závislosti od zrážkovo-klimatickej situácie 0,9 až 1,8 t sideritu^{Zl} a 1,1 – 2,1 t ankeritu^{Zl}. Ak tento pomer je 0,75 : 0,25 (model B), chemicky zvetráva 1,4 – 2,7 t sideritu^{Zl} a 0,5 – 1,1 t ankeritu^{Zl}, pre pomer 0,25 : 0,75 (model C) sa predpokladá rozpúšťanie 0,5 – 0,9 t sideritu^{Zl} a 1,6 – 3,3 t ankeritu^{Zl} denne. Odhadovaný hmotnostný prietok uvoľňovaného CO_2 a vyzerajúcich sekundárnych minerálov je uvedený v tab. 6. Množstvo uvoľňovaného CO_2 je pre rôzne pomery reagujúceho sideritu^{Zl} a ankeritu^{Zl} (modely A, B a C) prakticky zhodné a kolíše v intervale 0,4 – 1,3 t denne. Množstvo uvoľňovaného $\text{Fe}(\text{OH})_3$ je pre tieto modelové alternatívy zhodné – v rozmedzí 0,6 – 1,4 t denne. Množstvá precipitovaného sadrovca, kalcitu a dolomitu sa v modelových alternatívach odlišujú, menšie množstvo týchto minerálov precipituje pri prevahe rozpúšťania sideritu^{Zl} (model B) v porovnaní s modelmi A a C. Intenzita oxidácie pyritu zodpovedá spotrebe kyslíka 35 – 70 molov, resp. 1,12 – 2,24 g na liter reagujúceho roztoku.

Diskusia

Porovnanie modelových kriviek odvodených postupným modelovaním chemického zloženia banskej vody ložíška Železník so zistenými koncentraciami Mg, Ca, SO_4^{2-} , HCO_3^- a Mn ukazuje – pri zohľadnení zložitosti modelovaného systému a rozsahu disponibilných vstupných údajov – pomerne dobrú zhodu (obr. 2, 4). Najväčšia odchýlka je pri koncentrácii železa, čo je spôsobené intenzívnou precipitáciou železitého okra počas odtoku vody Dolnosirkovskou štôľňou. Výsledky modelovania naznačujú, že pomer a množstvo reagujúcich minerálov sa v ložísku v čase menia. Vzhľadom na hydrogeologické pomery ložíška možno predpokladať, že ide o odraz aktuálnej zrážkovo-odtokovej situácie v lokalite. V bez-zrážkových obdobiach baňa drénuje len podzemnú vodu pripovrchovej zóny masívu, infiltrovanú v spádovej oblasti ložíška. Ide o obehové cesty stabilných prítokov, kde sú dobre rozpustné minerály už sčasti alebo úplne vylúhované. V zrážkových obdobiach sa dočasne stávajú zvodnenými aj spodné časti zóny aerácie a zároveň je celá táto zóna „premývaná“ infiltrujúcimi zrážkami. V tej dobe sa rozsah zvodnených priestorov zväčšuje aj v samotnej bani. Voda tu vtedy prúdi priestormi po väčšinu roka suchými, v podmienkach blízkyh atmosférických. V týchto občasných obehových cestách je vyššia pravdepodobnosť zastúpenia rozpustných minerálov (síranov, karbonátov) vďaka menšej miere vylúhovania.

Okrem vyššie uvedených sezónnych zrážkovo-klimatických zmien a variability dostupnosti atmosférického kyslíka v banskom kolektore ovplyvňuje presnosť hydrogeochemického modelovania najmä pestrosť mineralogického zloženia ložíška. V našom prípade ide najmä o premenlivosť pomeru zastúpenia karbonátových minerálov v priestore ložíška a variabilitu obsahu pyritu. V prípade karbonátov zohráva dôležitú úlohu aj premenlivosť ich chemického zloženia. Mieru neistoty tu zvyšuje fakt, že obehové cesty prítokov v bani sú nepravidelne rozmiestnené a ich priemerné mineralogické zloženie nemusí zodpovedať priemernému zloženiu ložíška. Výsledok modelovania ovplyvňuje taktiež presnosť dostupných hodnôt súčinu rozpustnosti *K* pre reagujúce minerálne fázy, čo je zvlášť problematické v prípade karbonátov.

Zastúpenie zložiek citlivých na oxidačno-redukčné podmienky indikuje hodnota redox potenciálu E_H , resp. potenciálu *pe*. Hodnoty *pe*, ktoré boli určené pomocou programu PHREEQC z nameraných koncentrácií redox párov NH_4/NO_2 , NH_4/NO_3 , NO_2/NO_3 a z koncentrácie rozpusteného kyslíka vo vzorkách banskej vody z Dolnosirkovskej štôľne, sú z intervalu 7,02 – 10,71. *In situ* sú v týchto vzorkách zmerané hodnoty potenciálu *pe* 3,8 a 4,3 (pravdepodobne sú kontrolované redox párom $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$). Vysoký rozptyl zistených hodnôt *pe* ukazuje, že zložky v banskej vode nie sú v rovnováhe. Je to spôsobené rozdielnou reakčnou rýchlosťou jednotlivých zložiek a pomerne rýchlym obehom vody v bani.

Rozdielne prístupy postupného modelovania (rozpúšťanie asociácie minerálov versus miešanie roztokov) vedú k veľmi podobným výsledkom odhadu množstiev vznikajúcich sekundárnych minerálov a množstva uvoľňovaného CO_2 (tab. 6). Reálny proces tvorby chemického zloženia banskej vody je pravdepodobne kombináciou vyššie uvedených modelových prístupov. V určitých partiách ložíška môže prevažovať rozpúšťanie zmesi karbonátových minerálov s ich premenlivým zastúpením (model minerálnej asociácie), v iných zas rozpúšťanie dominantného minerálu a miešanie roztokov. V oboch prípadoch závisí intenzita rozpúšťania karbonátov od parciálneho tlaku CO_2 a od intenzity oxidácie pyritu v ložísku. Oxidáciu pyritu ovplyvňuje predovšetkým dostupnosť atmosférického kyslíka.

Záver

Kombináciou hydrometrických meraní výtoku banskej vody z Dolnosirkovskej štôľne a jej laboratórnych analýz sme zistili, že pri chemickom zvetrávaní sideritového ložíška Železník sa denne uvoľňuje v rozpustenej forme 0,15 – 0,42 t vápnika, 0,09 – 0,24 t horčíka, 0,72 – 2,97 t síranového aniónu, 0,12 – 0,18 t hydrogénuhlíčanového aniónu, 0,02 – 0,14 t železa a 0,03 – 0,24 t mangánu. Zistené laboratórne údaje boli použité pri hydrogeochemickom modelovaní formovania chemického zloženia banskej vody a intenzity chemického zvetrávania sideritového ložíška. Pri modelovaní sme použili program PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999). Špeciálnym modelovaním sme odvodili formy prvkov rozpustených v banskej vode

(špécie). Ca, Mg, S^{VI} a Mn^{II} sa vyskytujú prevažne ako jednoduché ióny Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} a Mn^{2+} , avšak približne 30 – 40 % podielu ich množstva tvoria komplexy, ktoré sú v prevahe neutrálne: $[CaSO_4]^0$, $[MgSO_4]^0$, $[MnSO_4]^0$. Vypočítané indexy nasýtenia banskej vody v porovnaní s vybranými minerálmi ukazujú, že voda je nedosýtená oproti karbonátovým minerálom ložiska, že je v rovnováhe so sadrovcom a zároveň je nedosýtená oproti iným síranovým minerálom. Inverzným hydrogeochemickým modelovaním boli odhadnuté množstvá reagujúcich minerálov a plynných fáz a zistené výsledky boli kontrolované dvoma odlišnými postupmi pomocou postupného modelovania. Zistilo sa, že množstvo reagujúcich minerálov je premenlivé v čase a odvíja sa od aktuálnej zrážkovo-klimatickej situácie v lokalite. Pri rozpúšťaní 0,5 až 7,5 t sideritu^{Zl} a 0,7 – 4,1 t ankeritu^{Zl} sa denne uvoľňuje významné množstvo plynného CO_2 – od 0,5 do 2,4 t. Okrem plynného CO_2 zrýchľuje rozpúšťanie karbonátov ložiska aj oxidácia 0,3 – 3,0 t pyritu, pričom sa spotrebuje 0,5 – 3,4 t atmosférického kyslíka. Zároveň dochádza k precipitácii 0,7 až 6,4 t železitého okra, premenlivého množstva sadrovca a menšieho množstva kalcitu, dolomitu a manganitu.

Zistené výsledky ukazujú, že napriek zložitosti modelovaných procesov možno naznačeným spôsobom zo známeho makrochemického zloženia banskej vody hodnoverne odhadnúť intenzitu chemického zvetrávania sideritového ložiska. Mierou tejto intenzity je množstvo rozpúšťaných pôvodných minerálov, množstvo vznikajúcich nových tuhých látok a množstvo spotrebovaných alebo uvoľňovaných plynov. Zistené výsledky je možné upresniť na základe podrobnejšieho sledovania sezónnych zmien chemického zloženia banskej vody a iniciálneho roztoku a ďalšieho vývoja techniky modelovania.

Ložisko Železník patrí v rámci Slovenského rudohoria k väčším ložiskám so sideritovo-sulfidickou mineralizáciou. Toto ložisko počas chemického zvetrávania uvoľní okolo 0,5 kt CO_2 ročne. V Slovenskom rudohorí sa nachádza asi 100 podobných ložísk, spolu s ďalšími stovkami menších ložísk (Grecula et al., 1995). Ich výskyt naznačuje, že v tomto regióne môže chemické zvetrávanie karbonátovo-sulfidických ložísk uvoľňovať nezanedbateľné množstvo CO_2 , rádovo v desiatkach až prvých stovkách kt ročne, a preto môže ovplyvňovať bilanciú atmosférického CO_2 . Naopak, chemické zvetrávanie karbonátových hornín v krasových terénoch viaže plynný CO_2 prechodom do formy HCO_3^- rozpusteného v krasových vodách. Doterajšie štúdie

ukazujú, že podcenenie geologických procesov môže byť kľúčovým faktorom nepresnosti v bilancií atmosférického CO_2 (Zhang, 2011).

References

- AL, T. A., MARTIN, Ch. J., & BLOWES, D. W., 2000: Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochim. cosmochim. Acta*, 64, 23, 3 933 – 3 948.
- BAJTOŠ, P., 2004: Mine Water Issues in Slovakia. In: *Wolkersdorfer, Ch., & Bowel, R. (eds.): Contemporary Reviews of Mine Water Studies in Europe. Mine Water and the Environment*, 23, 4, 170 – 173.
- BAJTOŠ, P., CICMANOVÁ, S., BALÁŽ, P., STUPÁK, J., PRAMUKA, S., MICHALKO, J., & ŠESTÁK, P., 2011: Banské vody Slovenska vo vzťahu k horninovému prostrediu a ložiskám nerastných surovín. *Manuskript. Bratislava, archív Geofond*, 234 s.
- GRECULA, P. (ed.), ABONYI, A., ABONYIOVÁ, M., ANTAŠ, J., BARTALSKÝ, B., BARTALSKÝ, J., DIANIŠKA, I., DRNZÍK, E., ĎUĐA, R., GARGULÁK, M., GAZDAČKO, L., 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. Zv 1. *Bratislava, Miner. Slov. – Monogr.*, 834 s.
- FREVERT, T., 1984: Can the redox conditions in natural waters be predicted by a single parameter. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 46, 2, 269 – 290.
- GRENÁR, A., 1960: Príspevek k mineralogii, petrografii a paragenesi niektorých rudných ložísk v západní časti SGR. *Geol. Práce, Zpr.*, 18, 49 – 64.
- HAK, J., KVAČEK, M., & PFEIFFEROVÁ, A., 1969: Mineralogicko-geochemický a genetický výskum ložiska Železník. *Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem.*, 9, 131 – 159.
- PARKHURST, D. L., & APPELO, C. A. J., 1999: User's guide to PHREEQC (version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U. S. G. S. *Wat. Resour. Investigations Report*, 99-4259, 312.
- RADVANEC, M., GRECULA, P., & ŽÁK, K., 2004: Siderite mineralisation of the Gemericum uperunit (Western Carpathians, Slovakia): review and revised genetic model. *Ore Geol. Reviews*, 24, 241 – 266.
- RAPANT, S., BODIŠ, D., & VRANA, K., 1995: Geochemical atlas of Slovakia. Groundwater. *Bratislava, Geological Survey of Slovak Republic*, 127 p.
- ZHANG, Ch., 2011: Carbonate rock dissolution rates in different landuses and their carbon sink effect. *Chinese Science Bulletin. Special Topic: Geological Processes in Carbon Cycle Geochemistry*. www.springer.com/scp

Rukopis doručený 15. 4. 2012

Revidovaná verzia doručená 22. 5. 2012

Rukopis akceptovaný red. radou 16. 4. 2012

Hydrogeochemical modeling of weathering at the exploited Železník siderite deposit, Slovak Ore Mts. (Western Carpathians)

The mine waters of many abandoned ore mines in the Slovak Ore Mts. (eastern Slovakia region) bear such a high concentration of chemical elements, leached from the mineral deposits, that they pollute stream waters and sediments. Among various types of ore deposits, the siderite-sulphidic mineralization prevails there (Grecula et al., 1995). Hundreds of such deposits occur in the Slovak Ore Mts., with total mine water discharge approximately of $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Bajtoš, 2004). Understanding of processes, governing the mine water chemistry evolution is needed for pollution management. Our study is objected on the Železník siderite deposit, abandoned in 1960 after the ore removal. Deposit has E–W direction and length approximately 2 km, reaching in inclination the depth 550 m (Grecula et al., 1995). Steeply inclined, 2–3 m thick ore body is a part of a big carbonatic interbed. Mineral assemblage (metasomatic and hydrothermal-vein parageneses) comprise of siderite and ankerite as main minerals (Hak et al., 1969). Pyrite prevails among sulphidic minerals, dispersed in the carbonate ore. Deposit lies in the low metamorphosed rocks of the Paleozoic age – mainly phyllites and porphyroids. Oxidation zone of deposit reaches to 200 m under the land surface. Ore body together with surrounding rocks is drained by mine works and all drained water is concentrated into the Dolnosirkovská adit. Measured mine water discharge from this adit varies between $5\text{--}10 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Chemical weathering of the Železník deposit, as well as evolution of its mine water chemistry was studied. Three times repeated hydrometric measurements of the mine water discharge, combined with laboratory analyses of the water chemistry, allowed to determine following daily rates of dissolved solids: $0.15\text{--}0.42 \text{ t Ca}$, $0.09\text{--}0.24 \text{ t Mg}$, $0.72\text{--}2.97 \text{ t SO}_4$, $0.12\text{--}0.18 \text{ t HCO}_3$, $0.02\text{--}0.14 \text{ t Fe}$ and $0.03\text{--}0.24 \text{ t Mn}$. Using the PHREEQC computer code (Parkhurst and Appelo, 1999), modeling of chemical processes occurring in this underground abandoned mine was performed. Speciation modeling indicates that simple ions of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} prevail in the mine water, but its neutral sulphate complexes $[\text{CaSO}_4]^0$, $[\text{MgSO}_4]^0$, $[\text{MnSO}_4]^0$ occur in relatively high portion between 30 and 40 % (Tab. 2). Equilibrium modeling showed undersaturation of the mine water with respect to carbonate minerals and its saturation with respect to gypsum (Tab. 3). Inverse modeling was used to deduce the geochemical reactions that account for the change in chemical composition of the water along flow through the mine. Mole-balance models (Tab. 4) were calculated from chemical composition of both initial solution and mine water, using present knowledge on mineralogy of deposit. These models evaluate amounts of both weathered and precipitated minerals, together with consumed/released gas phases (Tab. 5). As inverse modeling calculations use only mineral stoichiometry, its results were checked by two manners of forward modeling (batch-reaction calculations), which involve

thermodynamic constraints. The first one, named “mineral assemblage dissolution model”, simulate dissolution of a group of minerals in chosen proportion of quantity. The phase assemblage $\text{siderite}^{\text{Zl}} + \text{ankerite}^{\text{Zl}} + \text{calcite}^{\text{Zl}} + \text{pyrite} + \text{atmospheric O}_2$ was allowed to react with the initial solution in four sets of quantity (see explanation of Fig. 2), obtained by inverse modeling (Tab. 4) as models DS1/1, DS2/2, DS2/4 and DS3/5. Simulation curves of these models show predicted element concentrations in the leachate (Figs. 2–6) and can be compared with measured ones. Simulated amounts of precipitated secondary mineral phases and CO_2 release, depicted versus corresponding SO_4 concentration in solution (Figs. 7a–d), allow to compare results of this models with results of inverse modeling (Tab. 5). Second manner of forward modeling – “mixing solution model” – assumes independent dissolution of siderite and ankerite, both combined with pyrite oxidation, and after that mixing of these leachates in various ratios. Pyrite oxidation was simulated as a stepwise reaction such that for every mole of reaction added, 2.0 moles of H^+ , 2.0 moles of SO_4 , and 0.5 moles of Fe were added to the model system. This stoichiometry involves an assumption that 50 % of Fe released by pyrite oxidation is attenuated by the formation of Fe oxihydroxide minerals. Concentrations of elements in the final solution are compared to measured data (Figs. 8–11). Predicted precipitation of secondary minerals and CO_2 release is depicted versus corresponding SO_4 concentration in solution (Figs. 13a–c). The results of forward modeling suggest that model reactions derived by inverse modeling are thermodynamically viable. Also weathered minerals, precipitates, consumed atmospheric O_2 and released CO_2 evaluated by different simulations procedures, are comparable in amounts (Tab. 6). Real process of mine water chemical composition genesis probably encompass both modeling approaches – dissolution of mineral assemblage and mixing of solutions. In some parts of deposit, the dissolution of carbonate mineral assemblage of variable composition can prevail. In other parts, dissolution of single carbonate mineral can dominate. In both cases, rate of carbonate mineral dissolution depends on partial pressure of CO_2 in mine atmosphere and on rate of pyrite oxidation. Accessibility of atmospheric oxygen governs rate of pyrite oxidation, together with microbial activity in mine.

Seasonal fluctuation of weathered minerals rate at study deposit is predicted, controlled probably by the precipitation regime/snow melting at the deposit area. Hydrogeochemical modeling estimates that dissolution of $0.5\text{--}7.5 \text{ t siderite (Ca}_{0.039}\text{Fe}_{0.709}\text{Mg}_{0.153}\text{Mn}_{0.099})\text{CO}_3$ together with $0.7\text{--}4.1 \text{ t ankerite Ca}_{1.05}(\text{Fe}_{0.27}\text{Mg}_{0.65}\text{Mn}_{0.03})(\text{CO}_3)_2$ per day release $0.5\text{--}2.4 \text{ t CO}_2$. Carbonate dissolution is enhanced by oxidation of $0.3\text{--}3.0 \text{ t pyrite}$, consuming $0.5\text{--}3.4 \text{ t of atmospheric O}_2$. At the same time, $0.7\text{--}6.4 \text{ t of amorphous Fe(OH)}_3$ precipitate, together with variable amount of gypsum and small amounts of calcite and dolomite. Taking into account the number of carbonate-

-sulphidic deposits, occurring in the Slovak Ore Mts., CO₂ mass flow rate due to its weathering can be assumed, reaching tens or first hundreds of kt CO₂ annually.

Results of this study show that despite of complexity of modeled processes, rate of chemical weathering of siderite deposit can be reliably modeled from chemical

composition of mine water. Mass flow rate of dissolved primary minerals, precipitated secondary minerals, released or consumed gases is the measure of weathering rate. Results presented in this study can be refined on the base of further monitoring of mine water outflow, using more sophisticated modeling approach.