



# Zmiany geochemiczne kwaśnych odcieków z kopalni Smolník (Karpaty Zachodnie, Słowacja)

## Geochemical evolution of acid mine drainage quality at the locality of Smolník (Western Carpathians, Slovakia)

Andrea ŠLESÁROVÁ <sup>1)</sup>, Josef ZEMAN <sup>2)</sup>, Mária KUŠNIEROVÁ <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovakia;

<sup>2)</sup> Institute of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University in Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

RECENZENCI: Prof. Ing. Peter FEČKO, CSc; Dr Elżbieta KONOPKA

### Streszczenie

W Kwaśne odcieki z kopalń (AMD) są zaliczane do największych zagrożeń środowiskowych. Powstają one w wyniku naturalnego utleniania minerałów siarczkowych – głównie pirytu – narażonych na równoczesne działanie wody i tlenu, i negatywnie wpływają na ekologię środowiska wodnego. Artykuł przedstawia wyniki monitoringu odwadniania kopalni Smolník od roku 1986 do 2004 oraz analizę zjawisk geochemicznych występujących w trakcie odwadniania.

Słowa kluczowe: Kwaśny odciek z kopalni, metale ciężkie, trendy zmian, procesy geochemiczne

### Summary

Acid mine drainage is considered among the worst environmental problems associated with mining activity. AMD originates as a result of the natural oxidation of sulphide minerals, mainly pyrite when exposed to the combined action of water and oxygen and negative affects the whole ecology of aquatic environment. The article presents the results of the monitoring of acid mine drainage quality's evolution at the locality of Smolník from year 1986 till 2004 and the assumed geochemical processes occurred within the generation of acid mine drainage.

Key words: Acid mine drainage, heavy metals, evolution trend, geochemical processes

### Wstęp

Przemysł wydobywczy ma na Słowacji setki lat tradycji. Działalność górnicza wywołuje poważne problemy ekologiczne szczególnie związane z zanieczyszczeniem wód. Ograniczanie działalności górniczej na Słowacji spowodowało zamykanie kopalń, a w efekcie zmian rozplywu wód. Z tego powodu zaistniały odpowiednie warunki dla powstania kwaśnych, wysokozmineralizowanych wód kopalnianych, nazywanych kwaśnymi odciekami z kopalni (AMD), które negatywnie wpływają na otaczające środowisko poprzez zwiększoną zawartość metali ciężkich i toksycznych.

Negatywny wpływ kwaśnych odcieków z kopalń może być zaobserwowany na Słowacji w starych kopalniach wydobywających rudy siarczkowe lub kopaliny zawierające siarczki (Smolník, Šobov, Hodruša, Pezinok, itd.). Złoże Smolník stanowi, z punktu widzenia odwadniania kopalni, przypadek klasyczny. Odciek w tej okolicy charakteryzuje się wysokimi zawartościami metali takich, jak: Fe, Mn, Cu, Zn, Al – i negatywnie wpływa głównie na wody potoku Smolník. Szczegółowy monitoring odwadniania kopalni Smolník jest ważnym krokiem w przewidywaniu długoterminowych zmian charakteru odcieków

### Introduction

Mining activity belongs among the worst environmental problems markedly affecting the water quality. Mining activity has in Slovakia hundreds of years old tradition. The attenuation of mining activity in Slovakia gave rise to extensive closing of deposits using wet conversion i.e. their flooding. Thereby were formed the suitable conditions for generation of acidic, high mineralized mining waters known as Acid Mine Drainage – AMD, which in consequence negatively affects the surrounding environment by increased contents of heavy and toxic metals.

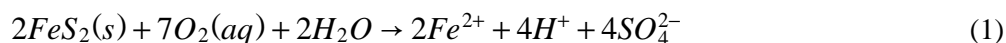
Negative results of acid mine drainage's activity can be observed in Slovakia at the localities with the old mine loadings after the mining of sulphide ores and raw materials containing sulphides (Smolník, Šobov, Hodruša, Pezinok, etc.). The deposit of Smolník represents from the point of occurrence and generation of acid mine drainage the classical example. AMD at this locality contains the high contents of metals such as Fe, Mn, Cu, Zn, Al, and negative affects mainly the water body of the stream Smolník. Detailed monitoring of acid mine drainage's quality discharges from the mine Smolník is important step within the prediction of long-time

w celu zapobiegania ich negatywnym wpływom na otaczające środowisko.

### Powstawanie kwaśnych odcieków

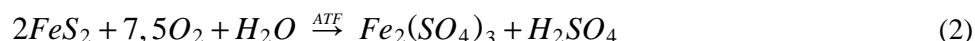
Kwaśny odciek z odwadniania kopalni (AMD) jest pojęciem używanym do opisu procesu odwadniania, podczas którego – w wyniku naturalnego utleniania siarczków obecnych w skałach na skutek połączonego działania wody i tlenu atmosferycznego – następuje zakwaszenie środowiska wodnego. Najczęstszym źródłem AMD są roboty górnicze: podziemne lub odkrywkowe, składowiska odpadów górniczych, składowiska odpadów flotacyjnych oraz tymczasowe lub stałe składowiska koncentratów siarczkowych, szczególnie pirytowych. Te źródła mogą pozostać aktywne przez dekady i stulecia po zakończeniu eksploatacji. Powstawanie AMD jest obserwowane przy wszystkich rodzajach złóż związanych z górnictwem węgla i polimetalicznych rud siarczkowych. Odciek ma typowy brązowo-czerwony kolor wynikający z obecności jonów  $Fe^{3+}$  i ma zdecydowanie niekorzystny wpływ na otaczające środowisko (Kontopoulos, 1998).

Główną przyczyną powstawania kwaśnych odcieków jest utlenianie minerałów siarczkowych, zwłaszcza pirytu ( $FeS_2$ ). Normalnie pirit jest minerałem nierozpuszczalnym w wodzie tak długo, jak nie dochodzi do kontaktu z powietrzem i wodą. W wyniku działalności górniczej następuje jego częściowe rozpuszczanie. Mechanizm chemicznego utleniania pirytu jest opisany następującym równaniem (Kontopoulos, 1998; Postgase, 1959):



Jednym z najważniejszych czynników, które wpływają na utlenianie siarczków jest obecność bakterii w środowisku. Proces utleniania obecnych w złożu siarczków *in situ* jest zazwyczaj katalizowany przez autochtoniczne bakterie utleniające siarkę i żelazo np: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* lub *Leptospirillum ferrooxidans* (Kušnierová and Fečko, 2001).

Proces biologiczno-chemicznego utleniania pirytu może być wyrażony wzorem (Postgase, 1959; Torma, 1987):



W konsekwencji kwaśny odciek wpływa negatywnie na otaczające środowisko wodne, poprzez wzrost zawartości metali ciężkich i toksycznych. Tym samym kwaśne odcieki mogą zatruwać zbiorniki wody pitnej, a także stwarzać zagrożenie wprowadzania metali ciężkich do łańcucha pokarmowego poprzez system nawadniania. Jeśli kwaśny odciek zwiększa zasięg oddziaływania – koszty naprawienia

evolution of the AMD quality for the prevention of its negative effect on surrounding environment.

### Generation of acid mine drainage

Acid mine drainage (AMD) is the term used to describe the drainage that occurs as a result of the natural oxidation of sulphide minerals contained in rocks when exposed to the combined action of water and atmospheric oxygen. The common sources of AMD are underground or open-pit mining works, overburden waste rocks dumps, flotation tailings and temporary or permanent heaps of sulphide concentrates, notably pyrites. These sources may remain active for decades or even centuries after mine closure. Generation of AMD is possible to observe almost by all kinds of deposits associated with coal and polymetallic sulphide mining. AMD has typical brown-red colour in consequence of increased  $Fe^{3+}$  concentrations and the negative impact on surrounding environment (Kontopoulos, 1998).

Main reason of AMD generation is the oxidation of sulphide minerals, especially pyrite ( $FeS_2$ ). Normally, pyrite is a stable, insoluble mineral as long as it does not come into the contact with air and water. However, as a result of mining, it becomes exposed and is partially solubilised. The chemical oxidation of pyrite is expressed as (Kontopoulos, 1998; Postgase, 1959):

One of the most important factors with regard to sulphide oxidation is the activity of bacteria. Oxidation process of sulphides “*in situ*” at the deposits of sulphide minerals is generally catalyzed by activity of autochthonous sulfur and iron oxidizing bacteria, e.g. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, or *Leptospirillum ferrooxidans* (Kušnierová and Fečko, 2001).

Continuance of pyrite biological-chemical oxidation can be expressed as (Postgase, 1959; Torma, 1987):

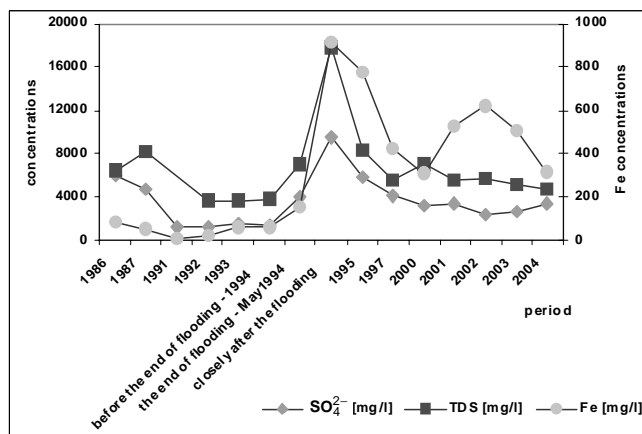
In consequence AMD negative affects the whole ecology of aquatic environment by increased contents of heavy and toxic metals. In some cases, the heavy metals in AMD threaten the reservoirs of drinking water and represent the certain hazard within the transfer of heavy and toxic metals into the food chain through irrigation systems. Where the acid drainage is well developed and extensive, the

szkód (remediacji) mogą być bardzo wysokie (Bethke, 1996).

### Zmiany składu kwaśnego odcieku z kopalni Smolnik

Złoże Smolnik (Karpaty Zachodnie) należy historycznie do znanych i bogatych złóż rud na Słowacji. Jest położone pomiędzy miejscowościami Smolnik i Smolnícka Huta, 11 km na południowy zachód od miejscowości Mnisek nad Hnilcom. Geomorfologicznie jest to złoże położone na terenie *Slovenské rudohorie*. W tym rejonie działalność górnicza trwa nieprzerwanie od 735 lat (Bajaník i Vozárová, 1983).

Wysokie koszty prac górniczych i procesów przerobczych surowców spowodowały ostateczne zakończenie działalności górniczej w 1990 roku. Kopalnia była stopniowo zatapiana od grudnia 1990 r. do roku 1994. Pierwsze zauważalne zmiany wystąpiły wkrótce po zakończeniu zatapiania w maju 1994 (rys.1). W czerwcu wystąpiły intensywne zmiany składu wód kopalnianych oraz zaobserwowano wymieranie ryb w strumieniu Smolník. Wzrost koncentracji substancji rozpuszczonych: żelaza, manganu, miedzi i cynku doprowadził do gwałtownego pogorszenia się stanu ekologii. W wodzie kopalnianej zaobserwowano najpierw szybki wzrost koncentracji wszystkich rodzajów substancji, a następnie stopniowy – różny dla poszczególnych monitorowanych składników – spadek ich koncentracji (rys. 1).



Rys. 1  
Przebieg zmian średniego składu chemicznego kwaśnego odcieku z kopalni Smolnik w latach 1986–2004

Zawartości cynku, miedzi i manganu po okresie gwałtownego wzrostu koncentracji natychmiast uległy obniżeniu. Dalszy spadek jest linearny z umiarkowanym gradientem. Zawartość siarczanów i ogólna ilość substancji rozpuszczonych obniżyły się mniej gwałtownie w porównaniu z zawartością cynku i miedzi. Obecnie obserwuje się umiarkowany

costs of remediation can be very high (Bethke, 1996).

### Evolution of acid mine drainage composition at the locality of Smolník

Deposit of Smolník (Western Carpathians) belongs between the historical best-known and richest ore deposits in Slovakia. It is situated between the villages Smolník and Smolnícka Huta, 11 km southwest from the village Mníšek nad Hnilcom. Geomorphologically is the locality situated in the area of Slovenské rudohorie. Previous relief and surrounding of the former mining plant is loaded with hundreds of years old mining activity running for 735 years (Bajaník and Vozárová, 1983).

High costs on mining and treatment of raw materials caused the definitive discontinuation of the mining activity in 1990. The area of deposit was gradually flooded from December 1990 till 1994. First marked changes occurred soon after the end of flooding in May 1994 (Fig.1). In June occurred the intense changes of the composition of draining mine waters and the fish-kill was reported in the stream Smolník. Increase of the concentrations of total dissolved species, iron, manganese, copper, and zinc resulted in massive deterioration of ecological situation. After the mine water reached the surface the rapid increase of concentrations of all species was observed, followed by gradual but various decrease of concentrations for monitored species (Fig.1).

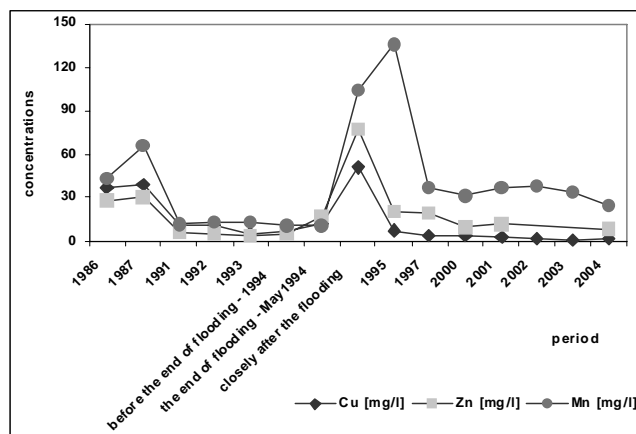


Fig. 1  
Evolution of average chemical composition of acid mine drainage at the locality of Smolník in years 1986–2004

Concentrations of zinc, copper and manganese after the rapid increase immediately decreased. Further decrease is linear with moderate slope. Concentrations of sulphates and total dissolved species decreased less markedly comparing with concentrations of zinc and copper. At the present time it is observed the moderate increase of

wzrost zawartości siarczanów i substancji rozpuszczonych. W przypadku żelaza jego zawartość powtórnie wzrosła w latach 2001–2002, w ostatnim czasie ulega stopniowemu obniżaniu.

Obecnie zrzut wody z kopalni do strumienia Smolnik wynosi 5–9 dm<sup>3</sup>/s. Jakość wody kopalnianej oraz sytuacja kopalni są nadal krytyczne (tabela 1).

Tablica 1  
Skład chemiczny kwaśnego odcieku  
z kopalni Smolnik w styczniu 2006 r.

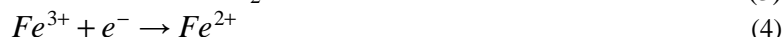
| Chemical composition<br>Skład chemiczny | pH  | TDS<br>mg/l | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>mg/l | Fe<br>mg/l | Cu<br>mg/l | Zn<br>mg/l | Al<br>mg/l | Mn<br>mg/l | Mg<br>mg/l | As<br>mg/l |
|-----------------------------------------|-----|-------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                         | 3.9 | 4 638       | 3 588                                 | 291.5      | 1.76       | 8.43       | 72         | 26.5       | 300        | 0.053      |

Przyjęto założenie, że zmiany składu chemicznego kwaśnych odcieków jak to zostało przedstawione, spowodowane są układem stratygraficznym warstw wodonośnych, będących stężonymi wodami kopalnianymi. Po krótkim okresie wody kopalniane osiągnęły poziom drenażu, woda podniosła się do poziomu najwyższego. Po przepłynięciu tej warstwy woda osiąga wysokie koncentracje (Kopriva i Zeman, 2004).

Przyjęto następujące założenia odnośnie procesów geochemicznych:

W ciągu całej działalności górniczej ma miejsce utlenianie się rudy i minerałów skałotwórczych. Głównym utleniaczem jest tlen, również żelazo ma utleniający wpływ – tak jak to przedstawiają następujące reakcje (3) – (5):

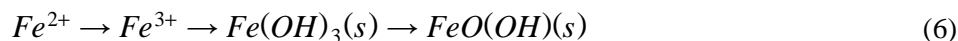
redukcja utleniaczy:



utleniające rozpuszczanie minerałów siarczkowych:



Równocześnie niektóre produkty utleniania są utleniane i immobilizowane (np. żelazo i mangan)



Wymywanie złoża i wzrost poziomu wody kopalnianej zmienia warunki utleniające na środowisko redukujące. Z tego powodu redukcyjne rozpuszczanie pierwotnych produktów utleniania ma postać:



concentrations of sulphates and soluble species. As for iron repeated increase of concentrations compare with 2001-2002 is followed by recent moderate decrease.

At the present time 5 – 9 l/s of mine water discharges from the mine direct to the stream Smolnik. The quality of acid mine drainage (Tab.1) and the situation at the locality is still critical.

Table 1  
Chemical composition of acid mine drainage  
at the locality of Smolnik in January 2006

Based on the evolution of AMD chemical composition it is assumed that presented behavior is probably caused by formation of stratification with different layers of concentrated mining waters. In the short period after the mine waters reached the level of drain adit the lower concentrated highest layer was washed out. After flow out of this layer further draining contain only the deeper high concentrated waters (Kopriva and Zeman, 2004).

In mine waters are assumed the following geochemical processes:

Throughout the mining activity occurs the oxidative dissolution of ore and rock-forming minerals. Main oxidant is oxygen; ferric iron has oxidative influence as well according to following reactions (3) – (5):

reduction of oxidants:

oxidative dissolution of sulphide minerals:

Moreover some products of oxidation are oxidized and immobilized (i.e. iron and manganese):

Flooding of ore deposit and increase of mine water's level changes the oxidizing conditions to reducing environment. Therefore the reducing dissolution of originally oxidation's products begins:

W konsekwencji tego procesu koncentracja pierwotnie immobilizowanych składników rośnie i można zaobserwować wydzielanie się wcześniej zaadsorbowanych lub współstrącających się metali ciężkich. Równocześnie rozpoczyna się redukcyjna immobilizacja pierwotnie mobilnych składników zgodnie z reakcją:



i skład wód podziemnych powraca do stanu początkowego, charakterystycznego dla okresu eksploatacji górniczej (Zeman i Kopriva, 2002, Kopriva i in. 2004).

### Wnioski

Jakość kwaśnych odcieków z kopalni Smolník jest bardzo niekorzystna dla środowiska. Przy braku poprawy złej jakości wód na najbliższe dziesiątki lat spodziewać się można nieustannego negatywnego oddziaływania tych wód na otaczające środowisko. Rozsądny monitoring przebiegu zmian geochemicznych kwaśnego odcieku i wykorzystanie nowoczesnych metod oceny i modelowania mogą ułatwić długo- i krótkoterminowe prognozowanie jakości odcieków z kopalni Smolník. Badania takie pozwolą na zaproponowanie efektywnych metod poprawy stanu środowiska.

### Podziękowania

Praca powstała w ramach grantu Słowackiej Agencji Grantów Badawczych VEGA, grant No 2/1548/5.

As consequence of this process the concentrations of primarily immobilized compounds increase and the release of adsorbed and co-precipitated compounds of heavy metals can be observed. At the same time starts the reducing immobilization of some primarily mobile compounds according to the reactions:

and the composition of underground waters gradually returns to its original composition characteristic for the period before the mining activity starts (Zeman and Kopriva, 2002; Kopriva et al., 2004).

### Conclusions

The acid mine drainage's quality at the locality of Smolník is very unfavorable with respect to environment. The continued negative effect of those waters on surrounding environment is expected for tenths of years without distinct quality's improvement of those waters. The reasonable monitoring of AMD geochemical evolution and utilization of modern evaluation methods and modeling tools can facilitate long term and seasonal prediction of AMD evolution at the locality of Smolník for the first tenths of years. Based on those studies it will be possible to propose the effective methods of remediation.

### Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science VEGA, grant No 2/1548/5.

### Literatura — References

1. Bajaník, Š., Vozárová, A., 1983: *Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria, východná časť. GÚDŠ Bratislava.*
2. Bethke, C.M, 1996: *Geochemical Reaction Modeling. Oxford University Press, USA, 331-342.*
3. Kontopoulos, A., 1998: *Acid mine drainage control, Effluent treatment in the mining industry. University of Concepción – Chile, 57-75.*
4. Kopriva, A., Jež, J., Zeman, J., 2004: *Sezónni a dlouhodobé trendy ve vývoji složení důlních vod. Geochémia 2004, Bratislava, 122-124.*
5. Kopriva, A., Zeman, J., 2004: *Vznik a vývoj stratifikace důlních vod. Geochémia 2004, Bratislava, 97-99.*
6. Kušnierová, M., Fečko, P., 2001: *Minerálne biotechnológie I., VŠB-TU Ostrava.*
7. Postgate, J., 1959: *Sulfate reduction by bacteria. Ann. Rev. Microbiology, 13.*
8. Torma, A.E., 1987: *Impact of Biotechnology on Metal Extractions. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol.2, 289-330.*
9. Zeman, J., Kopriva, A., 2002: *Geochemický vývoj vod po uzavření a zatopení dolů. Geochémia 2002, Bratislava, 79-83.*