



**Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду**

**[ДР РГФ]**

|||||

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0009510>

Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду омогућава приступ издањима Факултета и радовима запослених доступним у слободном приступу. - Претрага репозиторијума доступна је на [www.dr.rgf.bg.ac.rs](http://www.dr.rgf.bg.ac.rs)

The Digital repository of The University of Belgrade Faculty of Mining and Geology archives faculty publications available in open access, as well as the employees' publications. - The Repository is available at: [www.dr.rgf.bg.ac.rs](http://www.dr.rgf.bg.ac.rs)



**MODELIRANJE KINETIKE RASTVARANJA PIRITA U PHREEQC  
PROGRAMU NA PRIMERU SULFIDNOG LEŽIŠTA RUDNIKA GROT**  
**MODELING KINETIC OF PYRITE DISSOLUTION IN PHREEQC PROGRAM  
USING THE EXAMPLE OF THE SULFIDE DEPOSIT OF THE GROT MINE**

**Snežana Kretić<sup>1</sup>, Nebojša Atanacković<sup>2</sup> i Jana Štrbački<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd. E-mail: snezana.kretic@rgf.bg.ac.rs

<sup>2</sup>Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd. E-mail: nebojsa.atanackovic@rgf.bg.ac.rs

<sup>3</sup>Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd. E-mail: jana.stojkovic@rgf.bg.ac.rs

**APSTRAKT:** Oksidacija pirita predstavlja jedan od najznačajnijih procesa za nastanak kiselih rudničkih voda, koje mogu imati negativan uticaj na životnu sredinu. U ovom radu proučavana je kinetika odvijanja pomenutog procesa na području sulfidnog ležišta rudnika olova i cinka „Grot“. Model u PHREEQC programu koncipiran je tako da simulira oksidaciju pirita, koja se odvija istovremeno sa procesima rastvaranja kalcita (mineral takođe prisutan u stenama na datom području). Odvijanje datih procesa razmatrano je za uslove interakcije vode i stene u trajanju od 20 godina. Prema dobijenim rezultatima, na datom području u simuliranim uslovima može se očekivati da će doći do opadanja pH vrednosti (minimalna očekivana vrednost je 6.2). Dalje opadanje pH nije očekivano, jer proces oksidacije nema veliku brzinu reakcije u neutralnoj do blago kiseloj sredini, usled uklanjanja feri jona iz podzemnih voda u vidu slabo rastvornog gvožđe oksihidroksida. Niske koncentracije ovog jona usporavaju reakciju. Rastvaranje kalcita u ovakvim uslovima imaće značajan uticaj u vidu puferskog sistema, koji će sprečavati dodatno opadanje pH. Prilikom modeliranja kinetike rastvaranja pirita kao parametar od velikog značaja na tok reakcije izdvojena je reagujuća površina minerala. Ovaj parametar je često veoma teško neposredno odrediti i zahteva poznavanje dodatnih parametara koji karakterišu sredinu, a može značajno uticati na kvalitet dobijenih rezultata.

**Ključne reči:** kisele rudničke vode, kinetika reakcije, oksidacija pirita, geohemijsko modeliranje, pH

**ABSTRACT:** The oxidation of pyrite represents one of the most significant processes for the formation of acid mine drainage, which may have a negative impact on the environment. In this study, the kinetics of this process were investigated in the area of the sulfide deposit of the „Grot“ Pb-Zn mine. The model in the PHREEQC program was designed to simulate the oxidation of pyrite, which occurs simultaneously with the dissolution processes of calcite (mineral also present in the rocks in the given area). The evolution of these processes is considered for the water-rock interaction in duration of 20 years. According to the obtained results, a decrease in pH values can be expected in the given area under the simulated conditions (the minimum expected value is 6.2). Further pH decrease is not expected because the oxidation process does not have a high reaction rate in a neutral to slightly acidic environment, due to the removal of ferrous ions from groundwater in the form of poorly soluble iron oxyhydroxides. Low concentrations of these ions slow down the reaction. The dissolution of calcite under these conditions will have a significant impact in the form of buffering system, which will prevent further pH decrease. In the modeling of pyrite dissolution kinetics, the reactive surface area of the mineral is identified as a highly significant parameter influencing the reaction rate. This parameter is often very difficult to determine directly and requires knowledge of additional parameters characterizing the environment. It can significantly affect the quality of the obtained results.

**Key words:** acid mine drainage, kinetic of reaction, oxidation of pyrite, geochemical modeling, pH

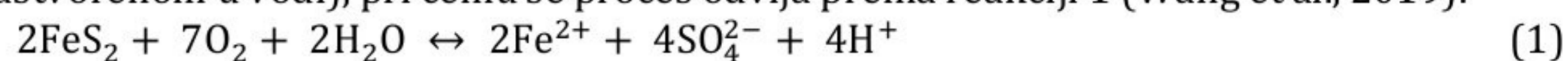
## UVOD

Stanje hemijske reakcije može biti opisano u odnosu na koncept hemijske ravnoteže ili kinetike (Langmuir, 1997). Razmatranje odvijanja neke hemijske reakcije sa aspekta hemijske ravnoteže nam govori o tome koliko je sistem blizu ravnoteže i da li se proces može ili ne može desiti (Berkowitz et al., 2014; Langmuir, 1997). Međutim ovakav pristup razmatranju hemijske reakcije nam ne daje informacije o tome šta se dešava duž reakcionog toka niti koliko je vremena potrebno da se stanje hemijske ravnoteže dostigne (Langmuir, 1997).



Mnoge hidrogeohemijske reakcije koje se odvijaju pri kontaktu vode sa stenom retko dostižu stanje hemijske ravnoteže, uglavnom zato što se odvijaju veoma sporo, pa ih je neophodno razmatrati sa kinetičkog aspekta (Bundschuh & Zillberbrand, 2012; Appelo & Postma, 2005). U kinetički spore reakcije ubrajaju se reakcije rastvaranja silikatnih minerala (poput feldspata, piroksena i kvarca), kao i neke redoks reakcije u koje se može svrstati proces rastvaranja pirita (Appelo & Postma, 2005).

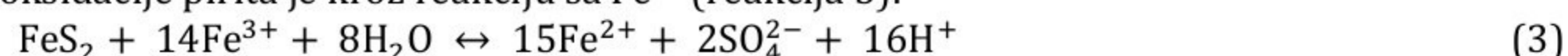
Oksidacija pirita igra važnu ulogu u formiranju kiselih rudničkih voda, pa razmatranje kojom će se brzinom odvijati dati proces u određenim uslovima ima veliku važnost. Oksidacija pirita se odvija kroz niz povezanih reakcija. Opšte je poznato da se oksidacija pirita odvija kroz četiri reakcije (Wang et al., 2019). Da bi otpočeo proces oksidacije pirita, mineral mora da bude izložen oksidacionim uslovima (atmosferskom kiseoniku ili kiseoniku rastvorenom u vodi), pri čemu se proces odvija prema reakciji 1 (Wang et al., 2019):



Nastali fero joni će se oksidovati do feri jona uz pomoć kiseonika (reakcija 2):



Drugi pravac oksidacije pirita je kroz reakciju sa  $\text{Fe}^{3+}$  (reakcija 3):



Ako pH rastvora nije nizak,  $\text{Fe}^{3+}$  će se taložiti prema reakciji 4:



Kinetika oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  jona pri uslovima niske pH vrednosti je veoma spor proces, a brzina raste sa porastom pH. S druge strane, jedino pri niskim pH vrednostima (ispod 4.5)  $\text{Fe}^{3+}$  jon ostaje u rastvoru (Appelo & Postma, 2005).

Pri višim pH vrednostima proces oksidacije pirita kiseonikom postaje dominantan, jer je reakcija pirita sa  $\text{Fe}^{3+}$  jonom inhibirana niskom rastvorljivošću hidroksida, a koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  jona u rastvoru ostaju niske (Appelo & Postma, 2005). Ovakav pravac odvijanja oksidacije pirita je kinetički spor proces i specifična brzina oksidacije pirita kiseonikom se može opisati izrazom I (Appelo & Postma, 2005):

$$r = 10^{-8.19} m_{\text{O}_2}^{0.5} m_{\text{H}^+}^{0.11} \quad (I)$$

r- specifična brzina reakcije (mol/m<sup>2</sup>/s)

m- molalitet O<sub>2</sub> i H<sup>+</sup> (mol/kg)

Pri ovakvim uslovima uticaj pH vrednosti na brzinu reakcije je jako mali, dok brzina pokazuje kvadratnu zavisnost u odnosu na koncentraciju kiseonika (Appelo & Postma, 2005).

Cilj ovog rada je da se uporede sličnosti i razlike između realnih, prirodnih uslova i rezultata dobijenih simuliranjem datog procesa u PHREEQC programu. U radu je razmatrano modeliranje kinetike oksidacije pirita na primeru rudničkih voda sulfidnog ležišta rudnika Pb-Zn „Grot“. Rudno ležište na ovom području smešteno je u škriljcima lisinske serije. Mineralnu paragenezu prate minerali galenit, sfalerit, pirit, halkopirit, arsenopirit, kvarc, rodohrozit, kalcit, siderit, kalcedon i aragonit (Babović et al., 1977; Kostić et al., 2024). Na istražnom području dominantan je pukotinski tip izdani, dok se dreniranje rudarskih radova odvija gravitaciono (Kretić et al., 2024). Razmatranje kinetike oksidacije pirita na ovakvom području je veoma važno jer oksidacija pirita predstavlja proces koji pokreće oksidaciju svih ostalih sulfidnih minerala.

## METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Kinetika procesa oksidacije pirita simulirana je u PHREEQC programu, verzija 3.7.3-15968 (Parkhurst & Appelo, 2013). Kinetički proračuni u datom programu definisani su pod blokovima ključnih reči RATES i KINETICS (Parkhurst & Appelo, 2013). Jednačina za brzinu kinetički kontrolisane reakcije opisana je pod blokom ključnih reči RATES (Parkhurst & Appelo, 2013). Pod ovom komandom opisan je matematički izraz jednačine za specifičnu brzinu (izraz I) korišćenjem BASIC programskog jezika. Ključna reč KINETICS korišćena je za pozivanje proračuna za brzinu kinetičke reakcije oksidacije pirita i takođe unutar ove komande definisani su parametri brzine. Model je koncipiran tako da podzemne vode sa istražnog područja (kao rastvori poznatog sastava) stupaju u kontakt sa mineralom piritom i rastvaraju ga. Svi uzorci voda (bez obzira na lokacije uzorkovanja) stupaju u reakciju sa istom količinom pirita jer je u modelu korišćena srednja vrednost za celo područje istraživanja. Definisani vremenski period kontakta podzemnih voda sa mineralom piritom je 20 godina. Takođe, model razmatra i potencijalno rastvaranje karbonatnih minerala i njihov uticaj na datu reakciju, zbog prisustva minerala kalcita u stenama. Za proračune je korišćena phreeqc.dat baza podataka, kao najpogodnija, jer obuhvata  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Ovakav pristup nam omogućava da približno procenimo da li će doći do promena u hemijskom sastavu podzemnih voda za budući period, a pre svega da li će se dešavati promene u pH vrednosti, kao i u koncentracijama feri, fero i sulfatnih jona.



## OGRANIČENJA I NEODREĐENOST MODELA

Modeliranje kinetike hidrogeohemijskih procesa u programima za geohemijsko modeliranje prate određena ograničenja i neodređenosti modela. Na pouzdanost rezultata veliki uticaj ima kvalitet ulaznih podataka, koji zavisi od detaljnosti dostupnih informacija o određenom području. Prilikom modeliranja kinetike rastvaranja pirita veliki uticaj na pouzdanost dobijenih rezultata modeliranja imaju parametri specifična površina minerala, poroznost sredine i učešće drugih minerala u modelu. Među ulaznim parametrima, koje je najteže odrediti sa većim stepenom pouzdanosti, nalazi se specifična površina minerala. Ovaj parametar može imati veliki uticaj na dobijene rezultate, a zahteva određene aproksimacije među kojima je i aproksimacija oblika minerala pirita u vidu kocke (heksaedra). Takođe, u određivanju specifične površine minerala figuriše i parametar poroznost sredine, koji nije uvek dostupan. Prema tome, na samu preciznost modela može uticati više parametara. Kako bi se povećala preciznost modela neophodno je uključiti i druge procese sa ostalim mineralima u paragenezi ležišta i okolorudnim stenama, koji mogu imati izuzetan značaj na tok reakcije rastvaranja pirita i na promene hemijskog sastava podzemnih voda. Prikupljanje ovih podataka, uz hidrogeološku karakterizaciju kretanja podzemnih voda može doprineti smanjenju neodređenosti modela.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Prema rezultatima laboratorijskih ispitivanja šest uzoraka, podzemne vode sa istražnog područja su niske mineralizacije i sa neutralnom pH vrednošću. Vode su klasifikovane u dve grupe. U prvoj grupi su vode  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Ca}^{2+}$  tipa, a radi se o podzemnim vodama koje nisu u direktnom kontaktu sa rudnim ležištem (Kretić et al., 2024). U drugoj grupi su podzemne vode  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Ca}^{2+}$  tipa, odnosno vode koje su u direktnom kontaktu sa rudnim ležištem (Kretić et al., 2024).

Koncentracije ukupnog gvožđa u uzorcima kreću se od 0.11 do 2.37 mg/L, a koncentracije sulfata su u opsegu od 37.4 do 177.7 mg/L (Kretić et al., 2024). Ova dva parametra su jako važna sa aspekta razmatranja oksidacije pirita i drugih sulfidnih minerala, jer povišene koncentracije ovih komponenti mogu biti direktan pokazatelj prisustva ovog procesa. Prema datim rezultatima, može se pretpostaviti da na istražnom području oksidacija pirita trenutno nema intenzivan karakter.

Prema rezultatima modeliranja, kao jedan od mogućih scenarija, u razmatranom periodu moglo bi se očekivati opadanje koncentracija feri jona, koji se uklanjaju iz rastvora zbog visokih pH vrednosti, što će biti praćeno povećanjem koncentracije sulfatnih jona, kao posledica rastvaranja sulfidnih minerala (pre svega pirita). Rezultati promene koncentracije ovih parametara za šest ispitivanih uzoraka podzemnih voda prikazani su u Tabeli 1.

**Tabela 1.** Prikaz trenutnog molalitetu feri jona i sulfatnih jona u šest ispitivanih uzoraka podzemnih voda i prognoza promena u molalitetu ovih komponenti, u mol/kg vode.

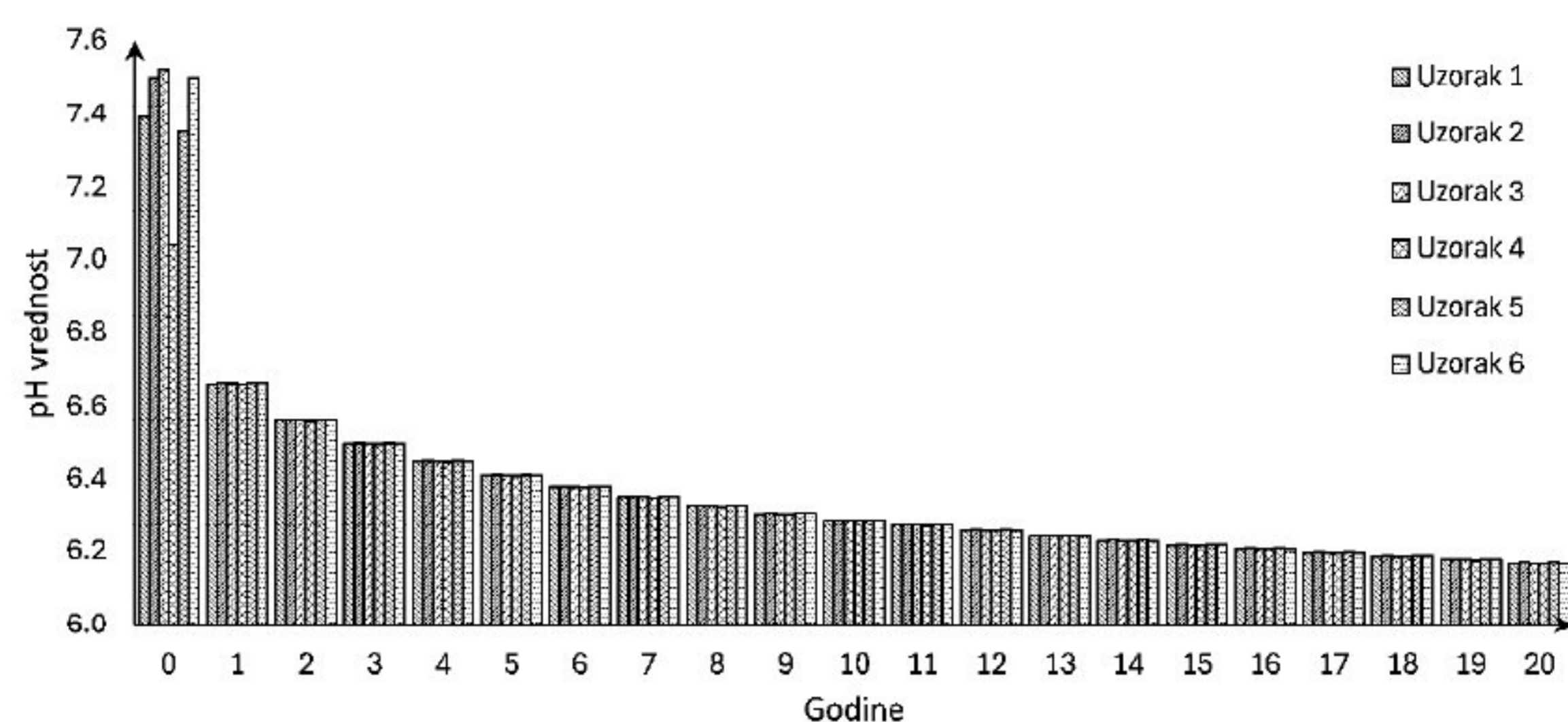
**Table 1.** Results of current molality of iron and sulfate ions in groundwater and projection of changes in molality of these components, in mol/kg of water.

Redni broj	Trenutno stanje u mol/kg		Prognozirano stanje u mol/kg	
	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$
1	$1.72 \times 10^{-6}$	$4.62 \times 10^{-4}$	$4.47 \times 10^{-8}$	2.59
2	$4.62 \times 10^{-6}$	$3.89 \times 10^{-4}$	$3.99 \times 10^{-8}$	2.61
3	$2.20 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-3}$	$4.47 \times 10^{-8}$	2.59
4	$1.92 \times 10^{-6}$	$5.60 \times 10^{-4}$	$4.72 \times 10^{-8}$	2.58
5	$2.65 \times 10^{-6}$	$1.60 \times 10^{-3}$	$3.99 \times 10^{-8}$	2.61
6	$4.08 \times 10^{-6}$	$1.61 \times 10^{-3}$	$4.22 \times 10^{-8}$	2.60

Ukoliko uporedimo trenutno stanje hemijskog sastava podzemnih voda sa prognoznim stanjem za 20 godina, može se očekivati da će proces oksidacije sulfidnih minerala biti prisutan na ovom području. Pri tom će nakon određenog perioda brzina oksidacije pirita opadati. Razlog ovoj pojavi su visoke pH vrednosti u podzemnim vodama, koje za posledicu imaju uklanjanje feri jona iz rastvora. Pri čemu taloženje feri jona u vidu gvožđe oksihidroksida smanjivaće reagujuću površinu pirita.

Prema rezultatima modeliranja, u periodu od 20 godina moglo bi doći do opadanja pH vrednosti podzemnih voda kao posledice oksidacije pirita. pH vrednost bi mogla sa neutralne (između 7.04 i 7.6) opadati ka blago kiseloj vrednosti (Slika 1).



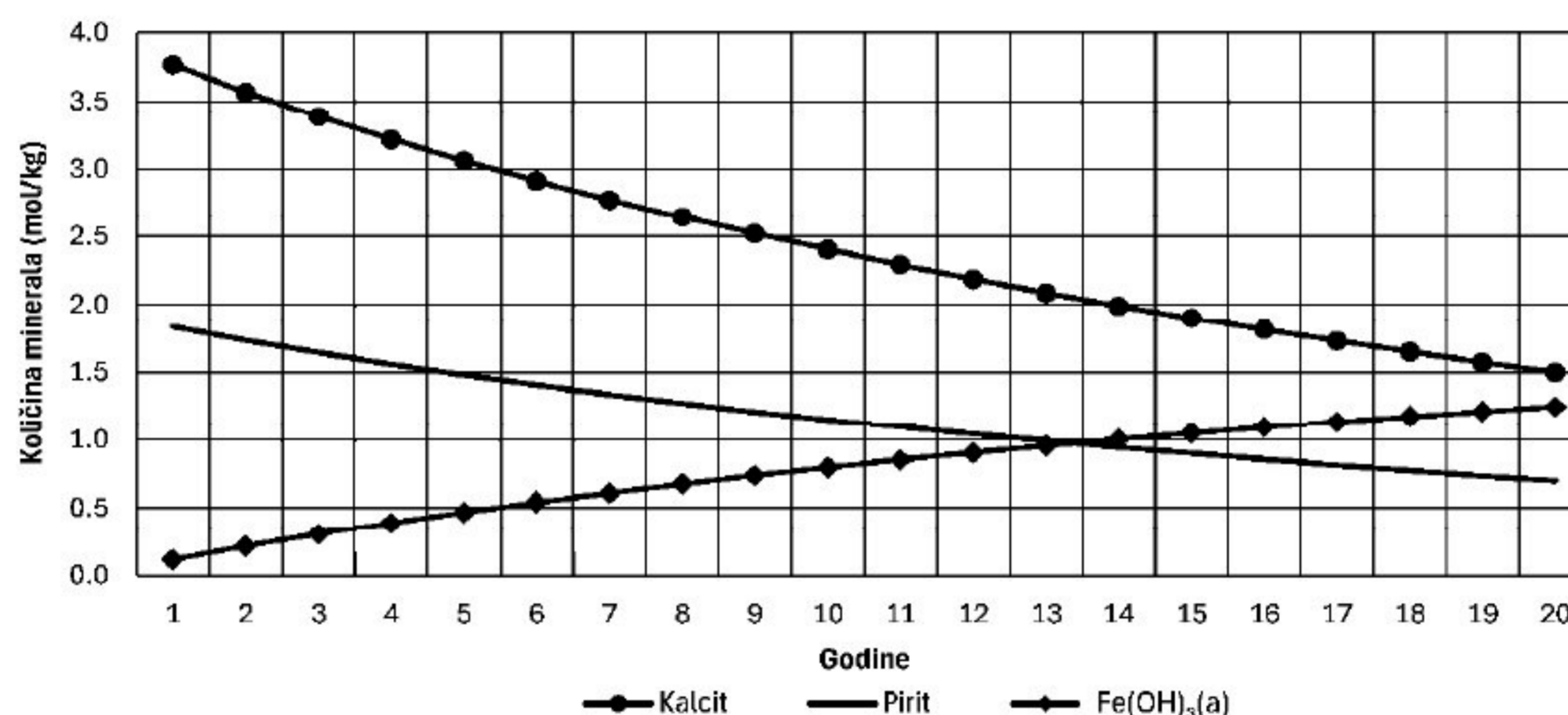


Slika 1. Prognozirana promena pH vrednosti ispitivanih podzemnih voda u budućih 20 godina.

Figure 1. The predicted change in pH values of the examined groundwater over the next 20 years.

Razlog ovako blagih promena pH može biti višestruk. Jedna od mogućih pretpostavki je da brza vodozmena u trenutnim uslovima ne omogućava dovoljno dug kontakt vode sa stenom, a da brzina same reakcije nije velika, zbog niskih koncentracija feri jona. Takođe, u obzir treba uzeti i prisustvo minerala kalcita, koji može imati značajnu ulogu puferskog sistema, koji će sprečiti snižavanje pH vrednosti.

Mineraloškim ispitivanjima detektovano je prisustvo kalcita u skoro svim uzorcima sa istražnog područja (Babović et al., 1977; Kostić et al., 2024). Model je koncipiran tako da razmatra sredinu u kojoj se nalazi 3% pirita u stenskoj masi i čiji su kristali oblika kocke. U modelu je takođe definisan proces rastvaranja kalcita, kao važnog faktora koji će uticati na hemizam podzemnih voda. Rezultati simulacije pokazali su da bi se u budućem periodu (za 20 godina) moglo očekivati istovremeno rastvaranja kalcita i pirita (Slika 2).



Slika 2. Prognozirana promena sadržaja minerala (mol/kg) tokom procesa rastvaranja za period od 20 godina.

Figure 2. The predicted change in mineral content (mol/kg) during the dissolution process over a period of 20 years.

Rastvaranje minerala kalcita inhibiraće opadanje pH vrednosti, do uspostavljanja hemijske ravnoteže između čvrste mineralne faze i vode, nakon čega se može očekivati i blagi pad pH vrednosti. Takođe, u prognoznom periodu mogu se desiti promene u koncentracijama  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , jer će sadržaji ovih komponenti rasti proporcionalno sa opadanjem koncentracija kalcita.

Promene koncentracija ostalih jona u vodi, poput  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  nisu određene i ne mogu se pretpostaviti, jer modelom nisu obuhvaćeni minerali iz kojih ove komponente mogu poticati.

## ZAKLJUČAK

Proces oksidacije sulfidnih minerala ima značajan uticaj na životnu sredinu, što za posledicu ima stvaranje kiselih rudničkih voda. U ovom radu prognozirano je mogući razvoj ovog procesa na primeru Pb-Zn ležišta rudnika Grot. Model koji je koncipiran u PHREEQC programu, baziran je na hipotezi da će u budućem periodu na datom području biti prisutni procesi rastvaranja pirita i kalcita i prognozirane su moguće promene u hemijskom sastavu podzemnih voda za period od 20 godina interakcije vode i stene.

Prema rezultatima simulacije, moglo bi se očekivati da će za 20 godina doći do blagog opadanja pH vrednosti. Koncentracije sulfata, bikarbonata i kalcijuma u vodi mogle bi da rastu, kao posledica rastvaranja minerala pirita i kalcita. Svi uzorci voda, bez obzira na lokacije uzorkovanja, ukazuju na slične promene u



hemijskom sastavu jer je u modelu korišćena srednja vrednost količine pirita (za celo istražno područje) sa kojim podzemne vode stupaju u interakciju.

Na osnovu datog modela može se zaključiti i da je brzina date reakcije oksidacije pirita mala. Razlozi spore oksidacije pirita mogu biti postojeća brza vodozmena i skraćeno vreme kontakta podzemnih voda i reagujuće površine pirita. Značajan uticaj na usporavanje ovog procesa ima i uklanjanje feri jona, u vidu slaborastvornog taloga gvožđe oksihidroksida. Veliki uticaj u budućem periodu mogli bi imati i karbonatni minerali, koji predstavljaju puferske sisteme. Posledica odvijanja nabrojanih procesa jeste da u budućem periodu neće doći do opadanja pH vrednosti ispod 6, niti do ubrzavanja reakcije oksidacije pirita, pa samim tim ni do formiranja kiselih rudničkih voda.

Prilikom definisanja datog modela uočen je veliki značaj poznavanja parametra reagujuće površine minerala. Ovaj parametar je neposredno veoma teško odrediti i zahteva poznavanje drugih parametara sredine poput poroznosti sredine i oblika pojavljivanja minerala. Pouzdanost dobijenih rezultata direktno će zavistiti od toga koliko je precizno određen ovaj parametar. Takođe, značajan uticaj na pouzdanost modela ima i procentualno učešće pojedinih minerala u paragenezi ležišta i okolorudnih stena. Detaljna terenska istraživanja i prikupljanje datih podataka značajno bi mogla doprineti smanjenju neodređenosti modela.

Pored određene ograničenosti modela, ovakvi vidovi modeliranja imaju veliki značaj u prognozi toka hemijskih reakcija u hidrogeološkim sredinama. Praktična primena prikazanog pristupa ogleda se u prognozi hemijskog sastava rudničkih voda u uslovima eksploatacije, kao i u pripremi planova za fazu zatvaranja i rekultivaciju rudnika.

**Zahvalnica.** Ova istraživanja su finansirana od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (broj ugovora: 451-03-65/2024-03/ 200126 i 451-03-66/2024-03/200126).

#### Literatura:

- Appelo C. A. J., Postma D. 2005: *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, pp. 152-169, 446-453, ISBN 04-1536-421-3, Amsterdam
- Babović M., Cvetković D., Roglić Č., Avramović V., Marić S. 1977: *Explanatory book for the basic geologic map, scale 1:100 000, sheet "Trgovište sa Radomir" K 34-57*. pp. 1-59, Institute for Geological and Geophysical Research, Belgrade (In Serbian, English summary)
- Berkowitz B, Dror I., Yaron B. 2014: *Contaminant Geochemistry, Interactions and Transport in the Subsurface Environment*, pp. 34-39, ISBN 978-3-642-54777-5, London
- Bundschuh J., Zillberbrand M. 2012: *Geochemical Modeling of Groundwater, Vadose and Geothermal Systems*, pp. 22-25, ISBN: 978-0-203-12298-3, London
- Kostić B., Velojić M., Kostić B., Pašajlić N. 2024: *Analiza rudnih parageneza i alteracija u delu Pb-Zn rudnog polja Blagodat*. Zapisnici srpskog geološkog društva (za 2023. godinu), pp.19-33, ISSN 0372-9966, Beograd.
- Kretić S., Štrbački J., Atanacković N. 2024: *Geochemistry of neutral mine drainage at sulfide deposits – Example of the „Grot“ Pb-Zn mine, south-eastern Serbia*, J. Serb. Chem. Soc., 89:429-440.  
<https://doi.org/10.2298/JSC230811013K>
- Langmuir D. 1997: *Aqueous environmental geochemistry*. 50 pp. Upper Saddle River NJ Prentice Hall, New Jersey
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 2013: *Description of input and examples for PHREEQC version 3–A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Chapter 43 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques: Techniques and Methods 6–A43*
- Wang H., Dowd P.A., Xu C. 2019: *A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature*, Minerals Engineering, 134: 345-355.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.002>



