زهکش اسیدی معدن و تاثیر آن بر حیات وحش

سید جواد طباطبائی[1]

چکیده:

آلوده کننده های زیست محیطی همراه با فعالیتهای معدنکاری باعث تغییرات مزمن و حاد بر حیات وحش بومی منطقه می شوند. در این میان زهکش اسیدی معدن که به طور خلاصه AMD نامیده می شود از اهمیت خاصی برخوردار است. زهکش اسیدی معدن درنتیجه تماس کانی پیریت(Fes2) با هوا و آب و ایجاد اسید سولفوریک و هیدروکسید آهن تشکیل می شود. این کانی در معادن و کانه های فلزی (طلا، نقره، مس و ...) و همچنین در رگه های زغال و لایه های در برگیرنده آنها یافت می شود. آبی که به صورت زهکش از اینگونه معادن که به صورت زیرزمینی و حتی سطحی استخراج می شوند، خارج می شود معمولا به رنگ زرد نارنجی یا قرمز مایل به نارنجی می باشد. PH رودخانه ها و آبریزهایی که به وسیله AMD آلوده شده اند به ۴ و یا کمتر می رسد (اسید باطری) . درجه اسیدیته AMD ۲۰ تا ۳۰ بار بیشتر از باران اسیدی است، ماهیها ، گیاهان و حشرات در چنین شرایطی به ندرت زنده می مانند. از آنجا که فلزات حلالیت بیشتری در اسید دارند، AMD می تواند یونهای فلزی و شبه فلزی موجود در کانیها و همچنین کانیهای رسی مانند کادمیوم ، سرب، روی، ارسنیک، سلنیوم و جیوه را نیز جذب و در خود حل کند. این فلزات تاثیرا ت مخرب متفاوتی از AMD بر حیات وحش و گیاهان و انسان خواهند داشت. از اهمیت زهکش اسیدی معدن این است که می تواند تا هزاران سال پس از عمر معدن نیز وجود داشته باشد.

کلمات کلیدی: زهکش اسیدی معدن(AMD) ، حیات وحش، فلزات سنگین، ذخایر آبزی، پیریت،

۱- مقدمه :

زهکش اسیدی معدن (AMD) در نتیجه اکسیداسیون کانیهای سولفیدی و عمدتا پیریت (Fes2) به وجود می آید. این عمل یک واکنش طبیعی شیمیایی است که هنگامی که کانیها در معرض هوا و آب قرار می گیرند، رخ می دهد. زهکش اسیدی در تمام نقاط دنیا، هم در نتیجه فرآیندهای طبیعی و هم در نتیجه معدنکاری کانیهای سولفیدی ایجاد می شود. معدنکاری سطوح سنگهای سولفور داری که در معرض سطح زمین قرار می گیرند را افزایش می دهد. به طور کلی تشکیل اسیدیته از هوازدگی سولفید را زهکش اسیدی معدن می گویند. باطله های معدنی نسبت به سنگهای برجا به خاطر اندازه کوچکتر ذراتشان ، سطوح بیشتری دارند، و میزان تولید AMD آنها بیشتر است. از آنجا که توده های بزرگ کانیهای سولفیدی در جریان معدنکاری با سرعت زیاد در معرض تخریب قرار می گیرند. لذا محیط های اطراف قادر به تعدیل این کاهش PH محیط نیستند. متاسفانه غلظت عناصری مانند مس، روی، آلومینیوم، آهن و منگنز با کاهش PH افزایش می یابند. افزایش لگاریتمی فلزات در آبهای محیطهای غنی از سولفید معدنکاری شده متداول است. به طوری که PH آبهای سطحی و زیرزمینی با تولید اسید از کانیهای سولفیدی کاهش می یابد.

۲- شیمی زهکش اسیدی معدن

[1] - عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد میمه

واکنش پیریت با اکسیژن و آب، محلولی از سولفات فروس و اسید سولفوریک ایجاد می کند. آهن فروس مجددا اکسید شده و منجر به افزایش اسیدیته می شود. باکتری اکسید کننده آهن و گوگرد در این واکنش به عنوان کاتالیزور باعث افزایش سرعت واکنش در شرایط PH پایین می شود.

در سیستم های طبیعی غیر آشفته، این فرآیند اکسیداسیون در سرعت پایین در دوره های زمان زمین شناسی صورت می گیرد. هنگامی که پیریت در معرض اکسیژن و آب قرار می گیرد یون هیدورژن اسیدی، یونهای سولفات و فلز محلول طبق معادله (۱) آزاد می شوند. اسیدیته آب با PH یالگاریتم غلظت یون هیدروژن بیان می شود، به طوری که غلظت یون هیدورژن در PH شش، ده مرتبه بیشتر از غلظت یون هیدروژن در PH هفت می باشد.

$$\mathbf{2}FeS2(\text{جامد}) + \mathbf{7}\ O2 + \mathbf{2}\ H2O \longrightarrow \mathbf{2}\ Fe^{2+} + \mathbf{4}\ So_4^{-2} + \mathbf{4}\ H^{+} \qquad (1)$$

با افزایش اکسیداسیون یون Fe (فروس) به یون Fe(فریک) تبدیل می شودکه نتیجه افزایش مقدار اکسیژن محلول آب می باشد. (معادله ۲)

$$2Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^{+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \qquad (2)$$

آهن فریک به صورت Fe(OH) 3 ته نشین شده که به صورت رسوب قرمز مایل به نارنجی در آب دیده می شود. مجددا یون آهن فریک با پیریت واکنش داده و آهن فرو بیشتر و اسیدیته بیشتری ایجاد می کند (معادله ۳و۴) (younger, et al, 2002)

$$2\ Fe^{2+} + 6H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3\ \text{جامد} + 6H^{+} \qquad (3)$$

$$14Fe^{3+} + FeS_2(\text{جامد}) + 8H_2O \longrightarrow 2So_4^{2-} + 15Fe^{2+} + 16H^{+} \qquad (4)$$

نرخ واکنشهای شیمیایی (معادلات ۲و ۳و۴) به طور قابل توجهی با حضور باکتریها مخصوصا thiobacillus ferrooxidans شتاب می گیرد.

باکتری FerroPlasma Acidarmanus نیز به عنوان کاتالیزور در زهکش اسیدی معدن شناخته شده است.(Mc Guir et al . 2001)

واکنشهای هیدرولیز تعدادی از فلزات نیز باعث تشکیل رسوبات و تولید یون هیدورژن میشود.(معادلات ۵ تا ۸)

$$Al^{+3} + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3\ \text{جامد} + 3H^{+} \qquad (5)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\ \text{جامد} + 3H^{+} \qquad (6)$$

$$Fe^{2+} + 0/25\ O_2 + 2.5\ H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\ \text{جامد} + 2H^{+} \qquad (7)$$

$$Mn^{+2} + 0/25\ O_2 + 2.5\ H_2O \longrightarrow Mn(OH)_3 \text{ جامد} + 2H^+ \quad (8)$$

کانیهای سولفیدی فلزی به همراه پیریت که ممکن است با نهشته های اقتصادی کانی نیز همراه باشند، اسید و سولفات تولید می کنند. اکسیداسیون و هیدرولیز کانیهای سولفیدی فلزی مانند پیروتیت(Fes)،کالکو پیریت(Cu Fes2) و اسفالریت (Zn , Fe)S باعث آزاد شدن فلزاتی مانند روی ،سرب، نیکل و مس به صورت محلول و همچنین افزایش اسیدیته و سولفات می شود. (Jennings et al, 2000 , younger et al, 2002)

تاثیر زهکش اسیدی معدن روی ذخایر آبزی

با تشکیل زهکش اسیدی معدن، فلزات به داخل محیط اطراف رها شده و سریعا در اختیار موجودات زنده بیولوژیک قرار می گیرند. برای مثال هنگامی که ماهی به وسیله ی اندام تنفسی خود در معرض مستقیم فلزات و یونهای هیدروژن قرار می گیرد، می تواند باعث اختلال تنفس و در نتیجه مسمومیت حاد و مزمن گردد. متداولترین محصول هوازدگی و اکسیداسیون سولفید ، تشکیل هیدورکسید آهن و رسوب قرمز نارنجی رنگی است که در هزاران مایل از رودخانه هایی که تحت تاثیر AMD قرار گرفته اند یافت می شود. زهکش اسیدی معدن که با حالت های فلزدار اسیدی مشخص می شود مسئول تخریب فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اولیه در رودخانه هستند.

آب آلوده شده به وسیله ی AMD اغلب تمرکز بالایی از فلزات داشته، می تواند موجودات زنده را مسموم کرده و رودخانه های تهی از اشکال حیات به وجود آورد. (Kimmel, 1983).

آبهایی که PH آنها به حدود ۲ تا ۴/۵ می رسد برای اغلب اشکال حیات آبزی سمی هستند.(Hill, 1974) .

تحقیقات مربوط به تاثیرات مخصوص پایین بودن PH روی رشد و فعالیتهای تناسلی بیانگر ارتباط آن بامتابولیسم کلسیم و سنتز پروتئین می باشد.(Fromm , 1980).

Fromm (1980) حدس زد که سطح بدون تاثیر در PH برای فعالیتهای تناسلی رضایت بخش نزدیک به ۶/۵ است. در حالی که اغلب گونه های ماهی هنگامی که PH ۵/۵ تا ۱۰/۵ است، تاثیر و عملکردی ندارد. Howells et al (1983) گزارش کرد که تاثیر متقابل PH، کلسیم و آلومینیوم ممکن است برای فهم تولید و مرگ ماهیها بسیار اهمیت داشته باشد.

تحقیقاتی که در رودخانه های پنسلوانیای آمریکا صورت گرفته است نشان می دهد که در ۹۰ درصد آنها با PH حدود ۴/۵ و کل اسیدیته ۱۵ میلیگرم بر لیتر، ماهیها از بین رفته اند.

توصیه هایی برای کم کردن زهکش اسیدی معدن:

زهکش اسیدی معادن در بسیاری از سایت های معدنی دیده شده و نتایج نا مطلوب آن به درستی شناخته شده است. هر کوششی باید به تعدیل تولید اسید کمک کند. از آنجا که کانی شناسی و دیگر فاکتورها (اندازه ذرات، شناسایی واکنش پذیری بالقوه خنثی کننده ها (AP) ، حضور اکسید کننده ها) که

بر تشکیل AMD موثر هستند، از یک معدن به معدن دیگر متغیر می باشند. پیش بینی دقیق تولید آینده اسید در بهترین حالت ها مشکل است.

پیش بینی پتانسیل تولید AMD پرهزینه و اعتبار آن قابل تردید است.(Kuipers et al. 2006)

به علاوه نگرانی روی زمان تاخیر بین دپوی باطله و مشاهده مشکل زهکش اسیدی افزایش پیدا کرده است. با زایش اسید هیچ روش معمولی برای پیش بینی دوره طولانی آن و یا پیش بینی زمان تجاری شدن آن وجود ندارد. مثالهایی از معادن تاریخی و جدید وجود دارند که زایش AMD پدیده ای فعال و دائمی می باشد.

در مورد AMD دو نظریه اولیه وجود دارد، یکی پیش دستی کردن در استخراج معادن فلزی غنی از سولفید و دیگری احتیاط اندازه گیری حد پتانسیل تاثیرات AMD – البته اغلب پرهیز از استخراج معادن سولفیدی به خاطر وجود پتانسیل تشکیل AMD مشکل است زیرا معمولا همراه آنها منابع معدنی مفیدی وجود دارد. باربری انتخاب شده و پرهیز از کانه های سولفید و خاکبرداری آنها، از جمله استراتژی ها برای کم کردن ریسک زایش اسید در آینده است.(Skousen et al,1998)

در یک مرور باربری انتخابی مواد اسیدساز در معدنکاری زغال در شرق ایالات متحده، Perry و دیگران (1997) دریافتند که باربری انتخابی به خاطر شرکت لاینفک در تجمع بی خطر پوشش رویی از باطله های اسیدساز ، از تشکیل اسید جلوگیری نکرده است. پرهیز از حالت های اکسید کننده می تواند اجازه دهد استفاده از چندین روش را که سولفیدهای ایزوله شده را از اکسیژن محافظت می کند.

روش پر کردن خمیره ای معدن(آکند)، روشی است برای کم کردن تشکیل اسید به وسیله پر کردن مناطق معدنکاری شده با استفاده از مخلوطی از باطله های معدنی ، سیمان پورتلند و دیگر چسباننده هاکه اختیاری در مصرف باطله ها ایجاد می کند که هم از نظر ژئو تکنیکی پایدار و هم از نظر ژئوشیمیایی تمایل به واکنش ندارد. زیرا مواد خنثی کننده به مقدار کافی به آن اضافه شده به طوری که هر نوع اسیدیته ای را در آینده خنثی می کند.(Benzaazoua,T.B.and B.Bussiere,2002)

زدودن پیریت از باطله ها می تواند با زدودن کانیهای سولفیدی از محصولات باطله برای ایجاد یک جزء ماسه بی خطر مناسب برای استفاده به عنوان یک پرکننده عمومی همراهی شود. اغلب باطله های معدن شامل مقادیر کمی از کانیهای سولفیدی هستند که آماده جداشدن از کانیهای سیلیکاته فاقد توانایی تشکیل اسید بوده و برای تبدیل فرآوری کانی برای ایجاد یک ماده تمیز شده با ماده خنثی کننده کافی برای بهتر شدن اسیدیته آینده استفاده می شوند. (Benzaazoua, B. et al,2000)

نتیجه گیری:

زهکش اسیدی معدنی عمدتا در نتیجه فرآیندهای ژئوشیمیایی که باعث اکسیداسیون سولفیدهای فلزی که در نتیجه معدنکاری در معرض سطح زمین قرار گرفته اند به وجود می آید. اکسیداسیون گوگرد و هیدرولیز آهن باعث تشکیل آبهای سولفاته اسیدی شده که در هزاران سایت معدنی تاریخی و معادن فعال

مشاهده شده اند به طوری که اندازه گیریها نشان می دهند که ممانعت از جریان زهکش اسیدی معدن به پایین دشت غیر ممکن بوده است.

بشر گامهای بلندی در راستای تمدن و توسعه صنعتی برداشته که این بی شک به بهبود شرایط زندگی وی و ارتقای آسایش وی انجامیده است و اما او توان حیاتی محیط زیستی را که میلیونها سال از سوی طبیعت ایجاد شده بود، سهوا بر هم زده است. توسعه سریع و افزایش معدنکاری و فعالیتهای صنعتی به تدریج باعث پراکندگی دوباره بسیاری از فلزات سمی از پوسته زمین به محیط زیست گردیده است و این به نوبه خود ، خطرات قرارگرفتن انسان و حیات وحش در معرض این فلزات (اگر مقدارشان بیشتر از حد طبیعی شود) را به واسطه بلع، تنفس و تماسهای پوستی افزایش داده است.

ایران کشوری معدنی است و فعالیتهای استخراج معادن مانند انفجار سنگهای ساختمانی و حفاری باعث تغییرات و تخریب سطح و اعماق زمین می شود. آمار نشان می دهد که فعالیتهای معدنکاری در حال افزایش است. از این رو ارزیابی های زیست محیطی و اجرای برنامه هایی به منظور احیای اراضی تخریب شده بسیار ضروری است. کشورهای توسعه یافته به دستاوردهای ارزشمندی در این راستا دست یافته اند که استفاده از تجربیات آنها در احیای زمینهای معدنکاری شده ایران نیز موثر است.

منابع:

۱- اکبر پور، افشین- نصری، فریبرز، ۱۳۸۵ ، فلزات سنگین و محیط زیست، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد سنندج

2- Baldigo,B.P., and G.B.Lawrence (2000)."Composition of fish communities in relation to stream acidification and habitat in the Neversink River, New York." Transactions of the American Fisheries Society 129(1):60- 76.

3- Barry,K.L.,J.A. Grout, C.D.Levings,B.H.Nidle,and G.E.Piercey (2000). Impacts of acid mind drainage on juvenile salmonids in an estuary near Britannia Beach in Howe Sound British Columbia. "Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 57(10):2031-2043.

4- Benzaazoua,B., B. Bussiere,M. Kongolo,J.McLaughlin, and P. Marion(2000). "Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using forth flotation. "International Journal of Mineral Processing 60(1): 57-74.

5- Benzaazoua, B.,and B. Bussiere (2002). "Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill." Cement and Concrete Research 32(7):1133- 1144.

6- Cooper , E. L., and C.C. Wagner (1973). "The effects of acid mine drainage on fish populations." *In* : Fish and Food Organisms in Acid Waters of Pennsylvania,US Environmental Protection. EPA- R# - 73-032:114.

7- Fromm, P.O.(1980). "A review of some physiological and toxicological responses of freshwater fish to acid stress." Environmental Biology of Fishes 5(1): 79-93.

8- Hill, R.D.(1974) . "Mining impacts on trout habitat." Proceedings of a Symposium on Trout Habitat, Research, and Management, Boone, NC, Appalachian Consortium Press.

9- Howells, G. D., D. J. A. Brown, K. Sadler(1983). "Effects of acidity, calcium, and aluminum on fish survival and productivity- a reviw." Journal of the Science of Food and Agriculture 34(6): 559-570.

10 – Jennings , S.R., Dollhopf, J. D., and W.P. Inskeep (2000). "Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. " Applied Geochemistry 15 (235- 243).

11- Kimmel, W.G. (1983). "The impact of acid mine drainage on the stream ecosystem." Pennsylvania Coal : Resources, Technology, and Utilization. Pennsylvania Academic Science Publications: 424-437.

12- Kuipers, J. R., A.S. Meast , K. A. MacHardy, and G. Lawson (2006). "Comparison of Predicted and Actual Water Quality at Hardrock Mines: The reliability of predictions in Environmental Impact Statements." Kuipers & Associates, PO Box 641, Butte, MT USA 59703.

13- McGuire, M. M. ,K. J. Edwards, J.F. Banfield, and R.J. Hamers(2001). "Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide dissolution." Geochimica et Cosmochimica Acta 65(8)"1243- 1258.

14- Perry, E. F., M. D. Gardner, and R.S. Evans(1997). "Effect of acid material handling and disposal on coal mine drainage quality." Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, B.C.

15- Skousen, J., A. Rose, G. Geidel, J. Foreman, R. Evans, and W. Hellier.(1998). "Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage Acid – Technology Initiative (ADTI) ." From http: www.ott.wrcc.osmre.gov/library/hbmanual/hbtechavoid/hbtechavoid.pdf

16- Younger, P.L., S. A. Banwart, and R. S. Hedin (2002). "Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation." NY, NY, Springer Pub.

Acid Mine Drainage Pictures

Luxuriant algae growth along with "yellow boy" resultingfrom acid mine drainage near Mt. Carmel, PA

Aluminum hydroxide precipitating in Cook's Run, a trout stream near Renovo, PA

Aluminum hydroxide (white - near top) and iron hydroxide (orange) precipitating near Galax, VA