

اکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای آهن به عنوان نشانگرهای زیست محیطی زهکش اسیدی (مطالعه موردی: جنوب غربی استرالیا)

مصطفی رقیمی

دانشیار گروه زمین شناسی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان raghimi@yahoo.com

چکیده

اکسیدها، هیدرواکسیدها و اکسی هیدرواکسیدها آهن (به عنوان اکسیدهای آهن) در سیستم های طبیعی و انسانی از ترکیبات بسیار مهمی به شمار می آید. مطالعه تغییرات ریخت شناسی و کانی شناسی در مناطق متأثر از زهکشی اسیدی بیانگر تغییرات فصلی در کانی شناسی سطحی است که بازتابی از عملکرد سولفیدی شدن و فرآیندهای هوازدگی اکسایشی سولفیدها است. در طی فصل مرطوب، بخش سطحی و نزدیک به سطح مناطق پوشیده از آب و توسط مواد سولفیدی سیاه رنگ (پیریت) و مقادیر زیادی از اکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای آهن مشخص می شود. آهن و گوگرد خارج شده از تراوشها در فرآیندهای سولفیدی شدن مؤثر در شرایط احیایی در مناطق پوشیده از آب مشارکت می کند. در طول فصل خشک، کانی شناسی سطحی منطقه تراوش طبیعی سولفاتها (ژیپس و باریت) و به ویژه ته نشست های ژلی ای و پوسته های اکسی هیدرواکسیدهای آهن (فری هیدریت، گوتیت و شور تمانیت) مشخص می شود. در طول تابستان، خشک شدن تدریجی مناطقی که قبلاً توسط آب پوشیده شده اند به هوازدگی اکسایشی سولفیدها کمک می کند و همراه با اکسایش سریع Fe^{2+} خارج شده از تراوش های کمی که هنوز باقی مانده است، باعث تشکیل اکسی هیدرواکسید آهن و تولید اسید می گردد. طیف انعکاسی مرئی - مادون قرمز نزدیک (VNIR) از کانی های سطحی مناطق تحت تأثیر قرار نگرفته، تراوش طبیعی اسیدی، به دلیل جذب نوارهای اکسیدی و هیدروکسیدهای آهن، اختلاف طیفی مشخصی را در محدوده VNIR نشان می دهد. اختلاف طیفی می تواند از طریق سنجش از دور فوق طیفی و جند طیفی در تهیه نقشه های ناحیه ای از تراوش های طبیعی اسیدی، زهکش اسیدی معادن و خاک های اسید سولفات مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: تراوش طبیعی اسیدی، اکسی هیدروکسید آهن، طیف سنجی انعکاسی (VNIR)، جنوب غربی استرالیا

Oxides and Oxyhydroxides of Iron as Environmental Indicator of Acid Darinage, (Case Study: Southwestern Australia)

M.Raghimi

ABSTRACT

The oxides, hydroxides, and oxyhydroxides of Fe (all as Fe oxides) are important components of many natural and human-made systems. Morphological and mineralogical changes studies within a natural acid seep affected landscape revealed that seasonal differences in surface mineralogy. These dynamic and seasonally influenced changes to surface and near surface mineralogy of an acid seep affected landform during the wet months, due to waterlogging, the sulfidization process dominates, while during the drier months, oxidative weathering of pyrite and iron hydrolysis results in precipitation of iron oxyhydroxides at and near the surface with the generation of acidity. During the dry season, the surface mineralogy of the natural seepage zone is dominated by sulfates (gypsum and barite) and importantly, iron oxyhydroxides gel precipitates and crusts (ferrihydrite, goethite, schwertmannite). The study found the iron oxyhydroxide minerals present in the surface crusts and precipitates reflect acid conditions. The visible near infra-red (VNIR) reflectance spectra of the surface minerals from unaffected, salt crusted and acid seep areas, showed spectral differences expressed in the VNIR region due to absorption bands of iron oxides and hydroxides. This difference in the surface mineralogy during summer months can be readily identified via multi-spectral and hyper-spectral remote sensing methods mainly during summer, and therefore regionally mapping for identification spatial and temporal distribution of acid seeps, for preparation of regional mapping of natural acid seeps, acid mine drainage and acid sulfate soils could be used.

Keywords: Acid Seeps, Iron oxyhydroxide, Reflectance spectra (VNIR), Southwestern Australia.

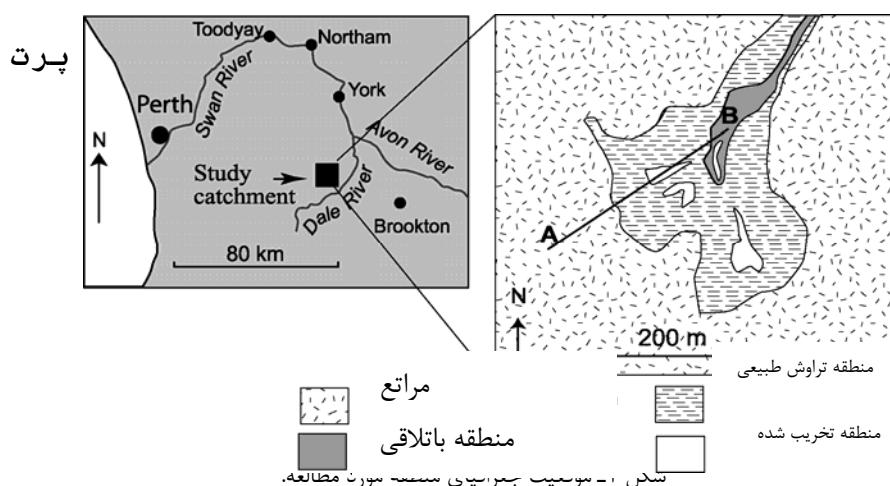
۱- مقدمه

اکسیدها، هیدرواکسیدها و اکسی هیدرواکسیدها آهن (به عنوان اکسیدهای آهن) در سیستم های طبیعی و انسانی از ترکیبات بسیار مهمی به شمار می آید. این اکسیدها در خاک ها، رسوبات و سنگ ها وجود دارد و شامل انواع کانی ها در شرایط مختلف محیطی تشکیل می شود (Bigham, 2001). تراوش های طبیعی اسیدی در بسیاری از مناطق داخلی استرالیا شناسایی و مطالعه آن رو به افزایش است. این تراوش های طبیعی عامل اصلی در تشکیل خاک های اسید سولفات می باشد. علیرغم این که تشکیل، سازوکار فرآیندهای غالب و اثرات زیست محیطی خاک های اسید سولفات در بخش ساحلی کشور استرالیا به خوبی مطالعه شده است، اما خاکهای اسید سولفات مناطق غیر ساحلی اخیراً مورد توجه قرار گرفته است (Fitzpatrick, et al, 1996; Fitzpatrick, 2002). در جنوب غربی استرالیا، خاکهای اسید سولفات واقعی و پتانسیل دار در مناطق ساحلی به خوبی شناخته شده است، اما منطقه مورد مطالعه از شرایط خاصی برخوردار است، تراوش های طبیعی اسیدی آبهای زیرزمینی در دره ها سبب افزایش مشکلات زیادی زیست محیطی در زمین های کشاورزی در جنوب غرب استرالیا گردیده است (George, et al., 1997). در این مقاله به شناسایی کانی های اکسید آهن که در اثر تراوش آب های اسیدی در روی سطح زمین تشکیل شده است، می پردازد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در حدود ۱۰۰ کیلومتری شهر پرت در حوزه آبخیز وستدل در جنوب غربی، غرب استرالیا قرار گرفته است (شکل ۱).



آب و هوای منطقه مورد مطالعه دارای شرایط آب و هوایی مدیترانه است و کاربری اصلی زمین ها در این منطقه کشاورزی و مرتعداری است.

۲-۱-۱- فیزیوگرافی و زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

از نظر زمین شناسی، منطقه مورد مطالعه از سنگ های گرانیتوئید آرکنن که با دایک های دولریتی با روند NW-SE قطع شده اند، تشکیل شده است. در محل مورد مطالعه یک دایک دولریتی به صورت برونزد دارد، در حالی که تصویر شدت مغناطیسی وجود دو دایک دولریتی با روند NW-SE را نشان می دهد. گسلی نیز در ۵۰۰ متری شمال منطقه مورد مطالعه قرار دارد (Edkins, 1998).

منطقه از نظر ژئومورفولوژیکی دارای پستی و بلندی های تپه ماهوری است. که قسمت بالایی این تپه ماهورها صاف بوده و به دره های باریک محدود می گردد. اکثر منطقه پوشیده از رگولیت ضخیم بوده که گاهی اوقات عمق آن به ۴۰ متر در قسمت دره ها می رسد (Lewis, et al., 1998).

۲-۲- روش

نمونه‌های آب در محل Eh و pH نمونه برداری سطحی خاک برای مطالعه کانی شناسی فصل زمستان و تابستان انجام شد. با اشعه (XRD) اندازه‌گیری گردید. شناسایی کانی‌های نمونه‌های جمع‌آوری شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (ASD Field Spec PRO) صورت گرفت. نمونه‌های جمع‌آوری شده سطحی را با دستگاه طیف سنج انعکاسی CuK α (FR) در محدوده طول موج ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید. نمونه پودر شده در ظرف پتری که بعداً به صورت عمودی بر روی پروب تماسی شدت بالا که در زیر آن لامپ هالوژنی ۱۰۰ وات و برای کابل فیبر نوری وجود دارد، قرار گرفت. برخی از نمونه‌ها از طریق میکروسکوپ الکترونی (SEM) در حالت الکترونی برگشته و ثانویه و تجزیه پاشیدگی انرژی پرتو ایکس (EDXA) مورد مطالعه قرار گرفت. برخی مواد سولفیدی در حالت مرطوب، بدون پوشش طلا یا کربن که باعث کاهش وضوح تصویر در میکروسکوپ الکترونی می‌گردد، مطالعه شده است.

۳- نتایج

۳-۱- خصوصیات توالی توپوگرافی

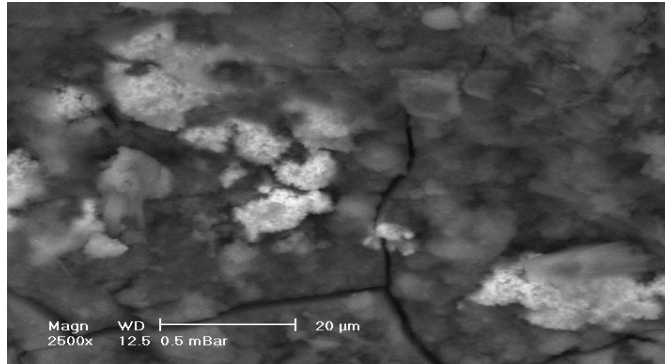
براساس توپوگرافی زمین و شرایط آب‌های سطحی و زیرزمینی، منطقه مورد مطالعه در طول توالی توپوگرافی به سه بخش تقسیم‌بندی شده است. بخش تحت تأثیر قرار نگرفته، در بخش فوقانی آبخیز؛ منطقه تراوش طبیعی در میانه شیب و منطقه آب گرفته دائمی و باتلاقی در بستر دره (شکل ۱). این شکل زمین مانند بسیاری از مناطق داخلی کشور استرالیا با تراوش اسیدی و خاکهای اسید سولفاته پتانسیل دار است (Fitzpatrick, et al., 1996). مناطق تحت تأثیر قرار گرفته پوشیده از آب و مناطق تراوش طبیعی به طرف بخش بالایی توالی توپوگرافی حرکت می‌نماید، در نتیجه به تدریج سبب افزایش تخریب و اسیدی شدن زمین‌ها می‌گردد.

۳-۲- مناطق خشک تحت تأثیر قرار نگرفته

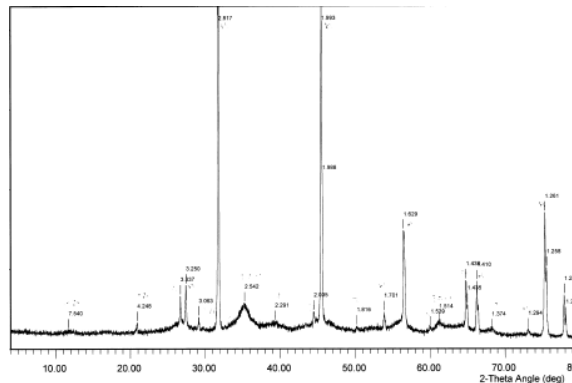
سطح این زمین‌ها پوشیده از مراتع و علفزار می‌باشد. خاک‌های این بخش لومی ماسه‌ای با گرهک‌های قرمز تا سیاه در افق B می‌باشد که به تدریج موتل‌های قرمز تا قهوه‌ای متمایل به سیاه با رنگ‌های زمینه در افق C هستند (بیش از ۸۰ سانتی‌متر). رنگ‌های گلی غالب با سطوح آب زیرزمینی در فصل زمستان مطابقت دارند. گرهک‌ها و موتل‌های متفاوت عارضه ردواکسی مورفیک هستند (Bigham et al., 2001). کانی شناسی افق‌های هر پروفیل بیانگر وجود کانی‌های آهن ثانویه تغییرات تدریجی از هماتیت غالب در گرهک‌های متمایل به قرمز رنگ نزدیک سطح تا گوتیت در بخش پائینی افق در موتل‌های قهوه‌ای می‌باشد.

۳-۳- منطقه تراوش طبیعی (در بخش میانی)

در طول زمستان، منطقه تراوش طبیعی در شرایط اشباع بوده و دارای برجستگی برآمده و مواد سیاه رنگ مخلوط با پوسته‌های بدون پوشش خاکستری رنگ هستند. در تابستان، همین مناطق تراوش طبیعی به طور قابل توجهی خشک شده و دارای پوسته‌های قهوه‌ای متمایل به قرمز و خاکستری با حداقل خروجی تراوش طبیعی در سطح می‌باشند. در طول زمستان، pH تراوش طبیعی بیش از ۴/۵ است، اما در تابستان به حدود کمتر از ۳/۵ می‌رسد. مورفولوژی و کانی شناسی پروفیل‌های خاک زیرین مناطق تراوش طبیعی، به غیر از افق A که بیانگر منطقه تراوش طبیعی شبیه به مناطق تحت تأثیر قرار نگرفته است. اختلاف اصلی آنها در وجود مقدار ناچیزی پیریت در سطح مواد سیاه رنگ است. اختلاف در مورفولوژی مواد سطحی در زمستان و تابستان، اختلاف در کانی شناسی با پوسته قرمز رنگی است که به دلیل وجود فری هیدریت، هالیت، ژپس، گوتیت، باریت و اندکی شورتمانیت می‌باشد (شکل‌های ۳ و ۲).



شکل ۲- الف تصویر SEM کانی های سطحی خاکهای منطقه تراوش طبیعی اسیدی شور (باریت، سفید رنگ و ژپس، خاکستری رنگ).



شکل ۳- نمودار پراش پرتو ایکس از نمونه سطحی منطقه متاثر از تراوش طبیعی

۳-۴- مناطق باتلاقی (بستر دره‌ها)

طی زمستان، منطقه باتلاقی پوشیده از آب می‌باشد، ولی در طی تابستان، بخش‌هایی از منطقه باتلاقی خشک شده و دارای پوسته سطحی قرمز تا سیاه رنگ می‌گردد. حال آن که مابقی بخش‌ها پوشیده از آب است. pH آب در مناطق باتلاقی در زمستان و تابستان بیش از ۵/۵ است، اما با شرایط محیط احیاء Eh تقریباً ۲۰۰ mv- خواهد بود. پروفیل‌های مناطق باتلاقی دارای مواد سیاه رنگ ضخیم لجنی است که بوی بسیار تند تخم‌مرغ گندیده را می‌دهد. این دلالت بر وجود مواد سولفیدی است، همان طور که در سایر موارد گزارش شده است (Fitzpatrick, 1996). در بخش زیرین مواد سولفید، موتل‌های قهوه‌ای تا سیاه قهوه‌ای در زمینه خاکستری رنگ وجود دارد. نودل‌ها و موتل‌ها عارضه‌های ردوکسی مورفیک هستند که مربوط به محیط‌های اشباع و احیاء می‌باشند. مواد سولفیدی که وجود آن توسط XRD نیز تأیید شده است (جدول ۱). این ذرات می‌تواند از جمع شدن ذرات کوچکتر باشد. در زمستان اکثر تراوش طبیعی در منطقه باتلاقی اشباع شده صورت می‌گیرد. تنها مواد سیاه رنگ و مقدار کمی هالیت در روی سطح زمین وجود دارد.

جدول ۱- کانی شناسی تعیین شده با دستگاه پراش پرتو مجهول (XRD) از ته نشست‌های مختلف سطحی در مناطق تراوش طبیعی و

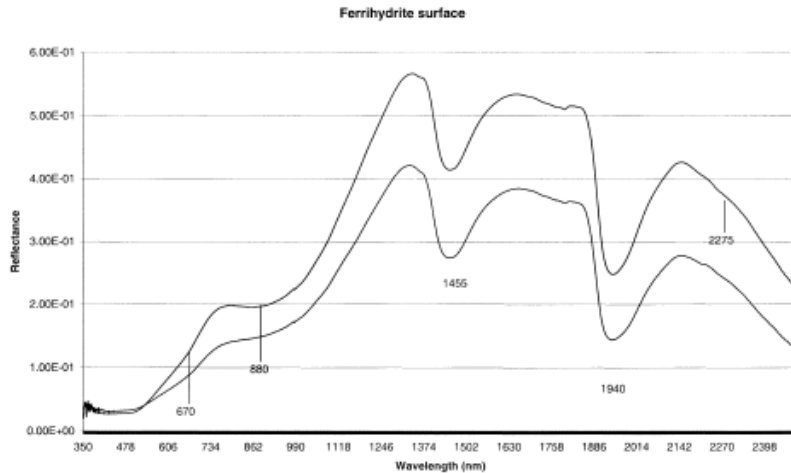
باتلاقی در طی فصل خشک و تابستان

کانی شناسی سطحی	ریخت شناسی سطحی
هالیت، ژپس، باریت، کائولینیت، کوارتز	پوسته‌های خشک خاکستری
فری هیدریت، شورتمانیت، هالیت، ژپس، کوارتز	پوسته‌های قرمز رنگ
فری هیدریت، شورتمانیت، گوتیت، هالیت، ژپس	ته نشست‌های ژلاتینی قرمز رنگ

۳-۵- طیف سنج انعکاسی

طیف‌های انعکاسی از مواد سطحی جمع‌آوری شده در تابستان از منطقه تحت تأثیر قرار نگرفته و منطقه تراوش‌های طبیعی در منطقه باتلاقی اختلافات قابل توجهی را نشان می‌دهند (شکل ۶). هر سه طیف انعکاسی مواد سطحی مختلف هستند: پوسته

قرمز رنگ (منطقه تراوش طبیعی) خاکستری بدون پوشش گیاهی (منطقه تراوش طبیعی) و سطح سیاه رنگ (منطقه تراوش طبیعی و باتلاقی). در منطقه خاکستری بدون پوشش گیاهی عارضه‌های جذبی که نماینده وجود مقدار کمی کائولینیت هستند را نشان می‌دهد. مقدار بالای آب بیانگر مواد غالب فری هیدریت با مقدار کمی شورتمانیت است. این مواد نیز این تغییر را تأیید می‌نمایند (شکل ۴).



شکل ۴- طیف انعکاسی در محدوده نور مرئی - مادون نزدیک از مواد سطحی

۴- بحث

اختلاف در مورفولوژی و کانی شناسی مواد سطحی و نزدیک به سطح در طی ماههای زمستان و تابستان دلالت بر عملکرد پویای فصلی آب‌های زیرزمینی و فرآیندهای ژئوشیمیایی است که خود را به صورت کانی‌های سطحی و زیر سطحی نشان می‌دهد. در طی ماههای زمستان، سطح ایستایی بالاتر از عارضه‌های رودآکسی مورفیک هستند که همچنین واکنشی به شرایط اشباع شدگی و محیط‌های احیاء - اکسایشی در افق خاکها می‌باشد. وجود هماتیت و گوتیت در خاکهای زیرین در توالی توپوگرافی دلالت بر عملکرد شرایط احیایی به دلیل اثرات سطح ایستایی دارد. همچنین وجود مواد سولفیدی سیاه رنگ حاوی پیریت در مناطق باتلاقی پوشیده از آب دلالت بر تشکیل پیریت در افق‌های بالاتر از خاکها در آب حالت اشباع در طی زمستان می‌باشد. آهن و سولفور آزاد شده از پروفیل‌های رگولیت از توالی توپوگرافی در واکنش به بالا آمدن سطحی ایستایی به دلیل جنگل تراشی است، ترکیب شده تا تشکیل دانه‌های بسیار ریز پیریت را بدهد که واکنش کاتالیز شده توسط فرآیندهای میکروبی و مواد آلی در سطح یا نزدیک به سطح است. اکسایش Fe^{+2} خارج شده از تراوش طبیعی به دلیل باتلاقی بودن و شرایط احیایی حاکم در سطح یا نزدیک به سطح نیز محدود می‌گردد. تغییرات قابل توجه در سطح مواد در طی تابستان منطقه تراوش طبیعی دلالت بر عملکرد فرآیند مربوط به خشک شدن و شرایط اکسیداسیون می‌باشد که هر دو عامل افزایش محیط اسیدی نیز خواهند بود. اول، برخلاف سطوح از آب پوشیده شده، خروج Fe^{+2} از تراوش طبیعی در نتیجه اکسیداسیون و هیدرولیز است که منجر به تشکیل فری هیدریت و گوتیت به عنوان رسوبات سطحی و نهایتاً افزایش H^+ می‌شود. واکنش نیز مشابه به اولین بخش فرولیز است. دوم اینکه، خشک شدن بخشی از منطقه تشکیل تهنشینی مواد آهن دار و ایجاد شرایط اسیدی در رگولیت، رودها و آب‌های زیرزمینی کم عمق می‌گردد (Fitzpatrick, et.al, 1996). خشک شدن کامل سبب تشکیل پوسته‌های با فری هیدریت، گوتیت، زیپس و باریت در نتیجه تبخیر تهنشینی می‌گردند. درک فرآیندهای فصلی و اثرات آن بر روی کانی شناسی، مدیریت و تشخیص آن با توجه به افزایش تراوش‌های طبیعی شور اسیدی در منطقه وسیعی از غرب استرالیا برخلاف مشکلات شوری بسیار بحرانی و مشکل است. اولاً، تشخیص سطح کانی‌های آهن دار از طریق طیف انعکاسی در ماههای فصل تابستان قادر به استفاده از سنجش از دور فوق طیفی و چند طیفی در تشخیص و مراقبت از مناطق اسیدی و خاکهای اسید سولفاته می‌باشد. برخلاف تراوش‌های طبیعی شور که کانی هالیت غالب است.

ثانیاً، نسبت هماتیت و گوتیت با توجه به رنگ آن در پروفیل‌های خاک می‌تواند به عنوان نشانگرهای حالت اشباع در طی هر فصلی در نظر گرفت (Bigham, et al., 2001)، که نیز در تعیین شرایط پوشیده از آب در برخی از بخش‌های شکل زمین مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ثالثاً، کانی‌های اکسید آهن و هیدروکسید در خاک‌ها و رسوبات سطحی که به عنوان جاذب فلزات عمل می‌کند نیز یافت می‌شود (Manceaus, et al., 2002).

انحلال آنها در طی فصول مختلف نیز بر غلظت فلز در آبهای سطحی و زیرزمینی اثر می‌گذارد. هرچند روش سریع و دقیق طیف سنجی انعکاسی کانی‌ها نیز در مشکلات مدیریت زمین به خوبی نیز کاربرد دارد. شناخت و درک فرآیندهای که سبب تشکیل این کانی‌ها نیز می‌شود، الزامی است که می‌تواند در راهبردهای مدیریت آب و خاک نیز اجرا نمود.

۵- نتیجه

این مطالعه بیانگر تغییرات پویا و فصلی کانی شناسی سطحی و زیرسطحی مناطق متأثر از تراوش‌های شور اسیدی است. در طی ماههای مرطوب، به دلیل پوشیده شدن از آب فرآیند سولفیدی غالب می‌گردد. امادر طی ماههای خشک، هوازدگی اکسایشی پیریت و هیدرولیز آهن سبب تهنشینی اکسی هیدروکسیدهای آهن در سطح و نزدیک به سطح محیطی اسیدی به وجود می‌آورد.

در این مطالعه حضور کانی‌های اکسی هیدروکسید در پوسته‌های سطحی و ته نشست‌ها بازتابی از شرایط اسیدی است، برخلاف هالیت و ژپس که تنها بیانگر شرایط محیط شورا است. این اختلاف در کانی شناسی سطحی در طی ماههای تابستان می‌تواند از طریق روش‌های دورسنجی چند طیفی و فوق طیفی مخصوصاً در تابستان شناسایی گردد. بنابراین برای شناسایی پراکنش مکانی و زمانی تراوش‌های طبیعی اسیدی باید نقشه برداری ناحیه ای انجام شود.

۶- تشکر و قدردانی

نویسنده از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان که امکانات انجام فرصت مطالعاتی در دانشگاه فنی کرین غرب استرالیا را فراهم نموده‌اندو هم چنین از دکتر مهرروز اسپندیار به دلیل راهنمایی‌های بی دریغشان کمال تشکر و سپاس فراوان را دارد.

۷- مراجع

1. Bigham J.M., Fitzpatrick R.W., and Schulze D., 2001. Iron Oxides, In: J.B.Dixon and D.G. Schulze (eds). Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America Special Publications. Madison, Wisconsin, USA 323-366.
2. Edkins R., 1998. Westdale focus group catchment report, Salinity Action Plan, Australian gov. Report.
3. Fitzpatrick R.W., 2002. Inland acid sulfate soils: A big growth area, In 5th International Acid Sulfate Soils Conference, Tweed Heads, NSW (Book of Extended Abstracts).
4. Fitzpatrick R.W., Fritsch E., and Self P.G., 1996. Interpretation of soil features produced by ancient and modern processes in degraded landscapes: V Development of saline sulfidic features in non-tidal seepage areas, Geoderma 69: 1-29.
5. George R.J., 2002. Secondary acidification an emerging problem in wheatbelt, Focus on Salt 23:10.
6. George R.J., McFarlane D.J., and Nulsen R.A., 1997. Salinity threatens the viability of agriculture and ecosystems in Western Australia, Hydrogeology Journal 5:6-21
7. Lewis M. F. and McConnel C. E., 1998 Observations on groundwater recharge in the Westdale catchment. Agriculture, Western Australia, Resource Management Technical Report 180.
8. Manceau A., Marcus M.A., and Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by Synchrotron X-ray Techniques, In: Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science (Fenter P.A, Rivers M.L., Sturchio N.C. and Sutton S.R eds) 341-428.