

International scientific conference
Environmental impact of illegal construction, poor
planning and design IMPEDE 2019

CONFERENCE PROCEEDINGS

10 – 11 October 2019, Belgrade, Serbia

IMPEDE 2019

CONFERENCE PROCEEDINGS

International scientific conference Environmental impact of illegal construction, poor planning and design IMPEDE 2019

Organizer / Publisher: Association of Chemists and Chemical Engineers of Serbia (UHTS)

Organizer: Academy of Engineering Sciences of Serbia (AESS)

Co – Organizers: Faculty of Forestry, University of Belgrade and Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade

IMPEDE 2019 conference is supported by Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia

Editor in Chief: Marina Mihajlović, Ph.D

For publisher: Zoran Popović, M. Sc.

Printing office: Čigoja štampa
Studentski Trg 1, Belgrade

Print run: 120

ISBN: 978-86-901238-0-3

10 – 11 October 2019, Belgrade, Serbia

Improper Deposition of the Mining Waste as a Source of the Environmental Pollution: Case Study of the Lake Robule (Bor, Eastern Serbia)

Nepravilno odlaganje rudničkog otpada kao uzrok zagađenja životne sredine: studija slučaja jezera Robule (Bor, istočna Srbija)

Srdan Stanković^{1,*}, Dragana Randelović¹, Nela Petronijević¹, Branislav Marković¹, Miroslav Sokić¹

¹Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Franchet d'Esperey Boulevard 86, 11000 Belgrade, Serbia

Lake Robule is an extremely acidic water body located in the proximity of the town of Bor (eastern Serbia) polluted with high concentrations of dissolved metal cations. Polluted water drains from the lake into the Bor river. Acid mine drainage originates on the slopes of the mine overburden deposit named Visoki planir located on the banks of the Lake. Long term exposure of the pyrite in the overburden to oxygen and water led to generation of the acid mine drainage. These acidic streams leach and mobilize metal cations, which end up in the lake Robule, making this water body extremely acidic and contaminated with metal cations. This situation could be avoided by proper deposition and reclamation of the mining waste. Inadequate deposition of the overburden of the Copper mine Bor and its impact on environment were analyzed in this paper. Reclamation of the mining waste usually consists of technical and biological phases, where terracing, stabilization, melioration and binding of mine waste occur. The quality of technical reclamation can often have a decisive impact on the quality of biological reclamation, surrounding environment and acid mine drainage generation process. In the copper mine basin in Bor, technical reclamation was carried out only partially and by forming high waste piles with narrow slopes. That has significantly limited the chances for successful biological reclamation of the terrain, and the consequences of this procedure were strongly eroded waste pile slopes without drainage channels, with almost complete absence of spontaneous vegetation, leaving sulfide minerals in the pile permanently exposed to water and oxygen.

Keywords: acide mine drainage, mining waste, technical reclamation

Ključne reči: kisele rudničke vode, rudnički otpad, rekultivacija jalovišta

* s.stankovic@itnms.ac.rs

1. Uvod

Ogromne količine jalovine koje nastaju prilikom iskopavanja i prerade rude predstavljaju veliku opasnost po životnu sredinu. Odlaganjem jalovine uništava se obradivo zemljište i šuma, a prašina koju vetar razvejava sa jalovišta se taloži na obližnjim usevima. Neadekvatno odlaganje rudničkog otpada dovodi do nastanka kiselih rudničkih voda koje karakterišu niske pH vrednosti (<3) i velike koncentracije rastvorenih katjona metala i drugih toksičnih hemijskih elemenata, uključujući i anjone arsena.

Kisele rudničke vode su jedan od najznačajnijih ekoloških rizika na globalnom nivou. Stotine hiljada hektara zemljišta i hiljade kilometara vodotokova širom sveta su ugroženi oticanjem kiselih rudničkih voda (Johnson and Hallberg, 2005). Napušteni rudnici i jalovišta mogu stvarati kisele vode hiljadama godina (Dimitrijević, 2012). Na primer, procenjeno je da napušteni rudnik piritita Ričmond u Kaliforniji (SAD) može generisati ekstremno kiseli rastvor narednih 3000 godina, dok je za mali rudnik cinka i bakra u severozapadnom Ontariju (Kanada) procenjeno da će stvarati kisele rudničke vode u narednih 10000 - 35000 godina (Dimitrijević, 2012). U Evropi postoji deset hiljada aktivnih i napuštenih rudnika iz kojih godišnje ističe $5-10 \times 10^9 \text{ m}^3$ veoma zagađene vode (Dimitrijević, 2012). U borskom rudarskom basenu se dnevno u životnu sredinu oslobađa nekoliko hiljada kubnih metara kiselih rudničkih voda koje potiču sa jalovišta, iz akumulacija i metalurških procesa (Korać i Kamberović, 2007, Bogdanović i sar., 2011). Pravilno izvedenom tehničkom i biološkom rekultivacijom rudničkih jalovišta može se sprečiti nastanak kiselih rudničkih voda.

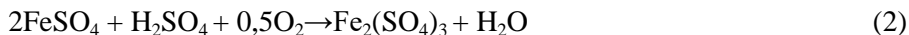
2. Nastanak kiselih rudničkih voda

Kisele rudničke vode (engl. *Acid Mine Drainage* ili *Acid Rock Drainage*) nastaju oksidacijom sulfidnih minerala, pre svega piritita. Mnogi ekonomski vredni metali, kao što su bakar, cink, olovo, nikel, se u Zemljinoj kori nalaze pretežno u obliku sulfidnih minerala. Nezaobilazan pratilac sulfidnih minerala koji imaju ekonomsku vrednost je sulfidni mineral gvožđa, pirit FeS_2 , koji nema tržišnu vrednost i smatra se otpadom. Međutim, količina piritita u svakom rudnom ležištu daleko prevazilazi količinu sulfida ekonomski vrednih metala. Pirit se nalazi u kopovskoj raskrivci, kao i u flotacijskoj jalovini koja nastaje tokom proizvodnje mineralnih koncentrata. Ukoliko pirit dođe u kontakt sa vodom i kiseonikom iz atmosfere, nastaju kisele rudničke vode.

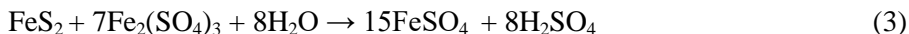
Prvi korak u nastanku kiselih rudničkih voda je oksidacija piritita, pri čemu nastaju gvožđe(II)sulfat i sumporna kiselina (Dimitrijević, 2013):



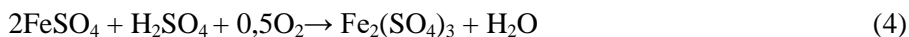
Gvožđe(II)sulfat se dalje oksiduje u prisustvu kiseonika do gvožđe(III)sulfata:



Fe(III) je snažan oksidacioni agens, koji oksidiše pirit znatno efikasnije u poređenju sa kiseonikom, što ubrzava proces stvaranja gvožđe(II)sulfata i sumporne kiseline:



Kisele rastvorenje koji pri tom nastaju brzo nastanjuju acidofilni mikroorganizmi. Ovi ekstremofili žive u staništima koje karakteriše $\text{pH} < 3$. Mnoge vrste acidofilnih bakterija obezbeđuju energiju oksidacijom Fe(II) u Fe(III). Oslobođenu energiju zatim koriste za sintezu organskih molekula iz ugljen-dioksida i vode u procesu hemosinteze (Tribusch and Rojas-Chapana, 2007). Oksidacija gvožđe(II)sulfata dejstvom acidofilnih mikroorganizama se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Gvožđe(II)sulfat stimuliše rast populacija acidofilnih bakterija, koje veoma efikasno oksiduju Fe(II) do Fe(III). Gvožđe(III)sulfat potom ponovo oksidiše pirit (3), što dovodi do oslobađanja nove količine gvožđe(II)sulfata koji dalje stimuliše rast populacija mikroorganizama. Uz učešće acidofilnih mikroorganizama, oksidacija sulfidnih minerala se ubrzava i do milion puta u odnosu na hemijski mehanizam (Tribusch i Rojas-Chapana, 2007). Ovi procesi dovode do nastanka kiselih rudničkih voda u oknima rudnika i kiselih akumulacija u podnožju jalovišta i u napuštenim površinskim kopovima. Opisani procesi se dešavaju i pod zemljom ukoliko postoji kontakt između podzemnih voda i sulfidnih minerala i imaju značajnu ulogu u formiranju rudnih ležišta. Mikrobiološka oksidacija sumpora je jedan od uzroka koji dovodi do drastičnog snižavanja pH sredine u nekim kiselim rudničkim vodama, pa su u napuštenom rudniku pirita u SAD nađene kisele rudničke vode čija je pH vrednost bila 0 (Baker and Banfield, 2003).

3. Jezero Robule

Jezero Robule (slika 1), koje se nalazi u neposrednoj blizini grada Bora, je veštačka akumulacija vode koju karakteriše niska pH vrednost i velika koncentracija metala, nastala sredinom sedamdesetih godina prošlog veka kao posledica nanošenja velike količine kopovske raskrivke koja je formirala Visoki planir. Nanošenjem raskrivke, pregrađeni su nadzemni vodotokovi, pa je formirano jezero Robule dužine oko 450 m i širine oko 150 m na najširem mestu. U jezero se slivaju i otpadne vode iz topionice bakra, kao i komunalne otpadne vode. Izloženost pirita u jalovini koja okružuje jezero kiseoniku i atmosferskoj vodi, inicirala je opisane hemijske i biološke procese koji dovode do stvaranja kiselih rudničkih voda koje se nakon obilnih kiša slivaju u jezero. Na taj način je voda jezera Robule postala ekstremno kisela i zagađena velikim

koncentracijama katjona metala. U vodi ima najviše gvožđa, zatim aluminijuma, mangana, bakra i cinka (Korać i Kamberović, 2007). Spiranje površinskih, oksidisanih slojeva raskrivke nakon jakih kiša otkriva slojeve jalovišta u kojima su sulfidni minerali i dalje neoksidisani; na taj način jalovište već četiri decenije snabdeva jezero kiselim vodama i rastvorenim jonima metala. Svakodnevno iz jezera ističe oko 500 m³ izuzetno zagađene vode koje se sliva u Borsku reku (Beškoski i sar., 2009). Jezero Robule se neprekidno snabdeva svežom vodom, pa je količina vode u jezeru godinama približno ujednačena.

Korać i Kamberović (2007) su objavili rezultate merenja fizičko-hemijskih osobina jezera Robule. Između ostalog, u februaru 2005. godine zabeležena je koncentracija gvožđa od 895 mgL⁻¹, sulfata 4145 mgL⁻¹, bakra 55,6 mgL⁻¹, cinka 26,5 mgL⁻¹, kao i pH vrednost 2,97. Ovi autori su izmerili i koncentraciju ukupnog ugljenika u vodi od 3,4 mgL⁻¹, hemijsku potrošnju kiseonika 4,03 mgO₂L⁻¹, biohemijsku potrošnju kiseonika 4,63 mgO₂L⁻¹, kao i koncentraciju rastvorenog kiseonika - 11,92 mgL⁻¹. Stevanović et al. (2013) su objavili rezultate praćenja fizičko-hemijskih osobina vode jezera Robule u periodu od 12 meseci (jun 2011-maj 2012). Zabeležene su značajne fluktuacije pH vrednosti vode - od 4,48 koliko je izmereno u junu 2011. godine do 2,56 u novembru 2011. godine. Najmanja koncentracija sulfata izmerena je u julu 2011. godine, 4602 mgL⁻¹, a najveća u januaru 2012. godine, 10570 mgL⁻¹. Koncentracija gvožđa je takođe fluktuirala i kretala se od minimalne vrednosti 520 mgL⁻¹ u junu 2011. godine do maksimalne 835 mgL⁻¹ u aprilu 2012. godine. Koncentracija bakra se kretala oko vrednosti od 70 mgL⁻¹ (Stevanović et al., 2013, Stanković et al., 2014) su objavili rezultate merenja fizičko-hemijskih osobina jezera Robule. U julu 2012 je izmerena pH vode 2,55, oksido-redukcioni potencijal +850 mV, koncentracija Fe(III) 614 mg/L, dok je koncentracija Cu(II) jona iznosila 73 mg/L. U uzorcima vode je identifikovan veliki broj acidofilnih bakterija. Pored toga u jezeru su pronađene i makroskopske strukture koje su formirale acidofline alge (Stanković i sar., 2017)

Navedeni podaci ukazuju da nepravilno odlaganje rudničkog otpada može dovesti do ekstremnog zagađenja životne sredine.



Slika 1. Detalj jezera Robule i jalovišta. Tamnocrvena boja vode potiče od velike koncentracije rastvorenih Fe(III) jona.

4. Odlagalište kopovske raskrivke „Visoki planir“

Zatvoreni površinski kop „Bor“ je dubok oko 400 m sa zapreminom oko 240×10^6 m³ (Bogdanović et al., 2011). Deponovanjem kopovske raskrivke formirani su planiri. Na ovom površinskom kopu eksploatacija je završena 1993. godine. Zbog velike količine raskrivke koja je odlagana pri eksploataciji borskog površinskog kopa formirano je jalovište Visoki planir. Odlagalište je ukupne površine 276,59 ha, od čega kose površine čine 157,55 ha, a ravne površine 119,04 ha. Nepravilnog je oblika sa horizontalnim etažama i vrlo strmim kosinama, od 32° do 38°, visine oko 100 m (Lilić, 2015). Visina i nagib kosina sprečavaju biološku rekultivaciju ovog odlagališta, zbog izražene erozije koja onemogućuje rast biljaka. Prema nekim istraživanjima (Yang et al., 2016), vegetacija može sprečiti oksidaciju sulfidnih minerala na jalovištima poboljšavanjem mikroklimе kao i usvajanjem vode i kiseonika, što sprečava oksidacione procese na jalovištu i smanjuje mogućnost za rast acidofilnih bakterija. Preduslov za uspešnu biološku rekultivaciju je kvalitetno urađena tehnička rekultivacija, koja bi u ovom slučaju, između ostalog, podrazumevala terasiranje kosina i izgradnju drenažnih kanala, što bi verovatno omogućilo rast vegetacije. U nekim slučajevima, kisele rudničke vode sprečavaju rast vegetacije, tako da se tokom procesa rekultivacije moraju sprovesti i mere zaštite koje sprečavaju nastanak kiselih rudničkih voda. U ove mere spadaju (Park et al., 2019):

1. Pravljenje kiseoničnih barijera, na primer deponovanjem jalovine ispod površine vode ili pokrivanjem jalovine slojem fino usitnjenih inertnih minerala.

2. Dodavanje baktericidnih sredstava (sirćetna kiselina, mlečna kiselina, organska jedinjenja kao što je SDS, i slično).
3. Mešanje jalovine sa mineralnima koji imaju značajan kapacitet za neutralizaciju kiseline (leteći pepeo, crveni mulj, krečnjak...).
4. Dodavanje organskog omotača koji povećava hidrofobnost površine minerala (na primer, dodavanjem natrijum oleata koji se koristi u procesu flotacije).
5. Mikroenkapsulacija pirita pomoću apatita, cementa, MgO, kalijum permanganata, fosfata, natrijum metasilikata. Cilj je stvaranje inertnog neorganskog omotača oko čestica pirita (oksidhidroksida gvožđa, fosfata, silikata...) koji sprečava proces oksidacije.

S obzirom da je tokom odlaganja kopovske raskrivke tehnička rekultivacija samo delimično urađena, i da nisu sprovedene nikakve mere zaštite koje bi sprečile oksidaciju sulfidnih minerala, danas je najveći deo jalovišta „Visoki planir“ ogoljen, izložen dejstvu kisonika i vode i predstavlja stalni izvor zagađenja životne sredine.

5. Zaključak

Odlaganjem kopovske raskrivke iz površinskog kopa rudnika bakra „Bor“ formirani su visoki planiri sa velikim nagibom kosina. Pravilno odlaganje kopovske raskrivke obuhvata sprovođenje mera tehničke rekultivacije, u koje spada i formiranje terasa koje će omogućiti rast vegetacije nakon završetka eksploatacije rudnika. S obzirom da je tehnička rekultivacija na borskim jalovištima sprovedena samo delimično, nije bilo moguće izvršiti potpunu biološku rekultivaciju degradiranog terena. Hemijskom i biološkom oksidacijom pirita koji se nalazi u jalovini nastaju kisele rudničke vode koje se nakon jakih kiša slivaju u veštačko jezero Robule formirano u podnožju jalovišta Visoki planir. Voda jezera je vremenom postala ekstremno kisela i zagađena izuzetno velikom koncentracijom rastvorenih metala. Ovo jezero je već decenijama ozbiljan izvor zagađenja životne sredine, a njegov nastanak je mogao biti sprečen da su na vreme sprovedene odgovarajuće mere tehničke i biološke rekultivacije jalovišta.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiran u okviru projekta broj TR34023 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Literatura

Baker B.J., Banfield J.F. Microbial communities in acid mine drainage, *FEMS Microbiology Ecology* 44 (2003): 139-152

Beškoski V.P., Papić P., Dragišić V., Matić V., Vrvic M.M. Long term studies on the impact of thionic bacteria on the global pollution of waters with toxic ions, *Advanced Materials Research* 71-73 (2009): 105-108

Bogdanović G, Trumić M, Trumić M, Antić D.V. Upravljanje otpadom iz rudarstva - nastanak i mogućnost prerade, *Reciklaža i održivi razvoj* 4 (2011): 37-43

Dimitrijević M. D. Kisele rudničke vode, Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru (2013)

Dimitrijević M.D. Kisele rudničke vode, *Bakar* 37 (1) (2012): 33-44

Korać M., Kamberović Ž. Characterization of wastewater streams from Bor site, *Metallurgical & Materials Engineering* 13 (1) (2007): 41-51

Lilić J. Uticaj rekultivacije na karakteristike tehnosola Rudnika bakra Bor, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet (2015)

Stanković S., Morić I., Pavić A., Vasiljević B., Johnson D.B., Cvetković V. Investigation of the microbial diversity of an extremely acidic metal-rich water body (Lake Robule, Bor, Serbia), *Journal of the Serbian Chemical Society* 79 (6) (2014): 729-741

Stanković S., Vasiljević B., Jeremić S., Cvetković V., Morić I., Evaluation of microbial diversity of the microbial mat from the extremely acidic Lake Robule (Bor, Serbia), *Botanica Serbica* 41(1) (2017): 47-54

Stevanović Z., Obradović Lj., Marković R., Jonović R., Avramović Lj., Bugarin M., Stevanović J. Mine waste water management in the Bor municipality in order to protect the Bor River water in Einschlag F.S.G. and Carlos L. (editors): *Waste water - treatment technologies and recent analytical developments*, InTech, Rijeka (2013): 98-112

Yang L., Qingye S., Jing Z., Yang Y., Dan W. Vegetation successfully prevents oxidization of sulfide minerals in mine tailings, *Journal of Environmental Management* 177 (2016) :153-160

Tributsch H., Rojas-Chapana J. Bacterial strategies for obtaining chemical energy by degrading sulfide minerals in Rawlings D.E., Johnson D.B. (editors): *Biomining*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2007): 65-87