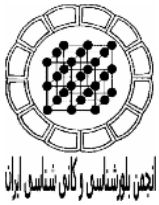
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال نوزدهم، شمارهٔ ۲، تابستان ۹۰، از صفحهٔ ۳۲۵ تا ۳۳۸



نقش زهاب اسیدی در تشکیل کانی‌های زیست محیطی (کانی‌های ثانویه) در معدن زغال‌سنگ گلندرود و باطله‌های کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی، استان مازندران

مسلم آقائی کریق*[۱]، مصطفی رقیمی[۱]، غلامحسین شمعانیان[۱]، محسن قلی پور[۲]

۱ -گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان گرگان

۲-دانشگاه آزاد اسلامی گرگان، باشگاه پژوهشگران جوان

(دریافت مقاله: ۸۹/۴/۷ ، نسخه نهایی: ۸۹/۷/۲۸)

چکیده: اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در زغال‌سنگ و باطله‌های معدنی آن منجر به تشکیل زهاب اسیدی معدن می‌شود. تبخیر، اکسایش، رقیق‌شدگی و خنثی‌سازی زهاب اسیدی تولید شده باعث تشکیل کانی‌های ثانویه خواهد شد. این کانی‌ها به دلیل گستردگی زیاد سطحی توان ذخیره‌سازی سولفات و بسیاری از فلزات را دارند. برای بررسی‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمی کانی‌های زیست محیطی تشکیل شده از محل انباشت باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی وطنی و معدن زغال‌سنگ گلندرود نمونه‌برداری شد. براساس نتایج پراش پرتوی ایکس کانی‌های اپسومیت، هگزاهدریت، ژیپس، هالیت، گوتیت، هماتیت، دولومیت، سیدریت، کائولینیت، مونت-موریویلونیت، ایلیت و کوارتز در فاز اصلی و ژاروسیت در فاز فرعی شناسایی شدند. نتایج تجزیه‌ی ژئوشیمیایی حاکی از غنی‌شدگی MgO و SO_3 و عناصر جزئی Pb, Cr, Co و Rb در کانی‌های ثانویه نسبت به نمونه‌ی معدن زغال و باطله‌هاست. از طرفی عناصر جزئی Cr, Cu, Pb, Zn, Ni و Co در کانی‌های زیست محیطی نسبت به‌میزان کلارک و میانگین زغال‌سنگ‌های چین، آمریکا و جهان غنی شدگی دارد. کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در زهاب‌های معدنی باطله‌ها بر اساس نمودار گیبز از خاستگاه سنگ مادری است. بنابر مدل اشباع‌شدگی هیدروژئوشیمیایی، در زهاب‌های باطله کارخانه‌ی زغال شویی کانی‌های گوتیت، هیدروکسیدهای آهن، کلسیت و دولومیت در حال اشباع و سولفات‌های آهن مانند ملانتریت و ژاروسیت تحت اشباع هستند.

واژه‌های کلیدی: *زهاب اسیدی معدن؛ کانی‌های زیست محیطی؛ استان مازندران؛ زغال‌سنگ گلندرود.*

مقدمه

اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در مواد زغالی و باطله موجب پیدایش بزرگترین و حساس‌ترین مسئله زیست محیطی امروزی بنام زهاب اسیدی معدن (AMD) شده است [۱،۲]. رخداد اکسایش پیریت طی چندین مرحله [۳]، موجب تولید آلودگی بالا (وابسته به تولید اسیدیته، سولفات و انحلال فلزی) و نیز شکل‌گیری بعدی کانی‌های غنی از آهن (به‌طور خاص به صورت هیدروکسید فریک $Fe(OH)_3$) می‌شود، که این کانی‌های ثانویه به طور خاص رسوبات AMD خوانده می‌شوند [۴]. برخی از این کانی‌ها که از نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت‌اند، به کانی‌های زیست محیطی معروف‌اند. این کانی‌ها شامل تشکیل فراورده‌های ثانویه نیمه پایدار فری‌هیدریت

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۴۷۰۲۷۲۲۴، نمابر: ۲۵۷۳۳۲۵ (۰۴۵۲)، پست الکترونیکی: aghaei.moslem3@gmail.com

Archive of SID

www.SID.ir

($5Fe_2O_3.9H_2O$)، شـــورتمانیت ($Fe_{16}O_{16}(OH)_{10}(SO_4)_3$)، گوتیـت ($FeOOH$) و فـراورده‌هـای ثانویـه پایـدار ژاروسـیت ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) و هماتیت (Fe_2O_3) انـد، کـه تـشکیل آن‌ها به شرایط ژئوشیمیایی محیط وابسته اسـت [۵]. رسـوب-های AMD در نتیجه‌ی تبخیـر، اکـسایش، هیـدرولیز و رقیـق شدگی زهاب اسیدی نهشته می‌شوند[۷،۶،۴،۳]. تبخیر موجـب تشکیل شوره زنی‌های کانیایی [۸] در درزو شـکاف سـنگ‌هـای سولفیدی، بستر رودخانه، سطوح انباش‌ها و حوضچه‌های باطلـه مـی‌شـود [۷]. بـه دنبـال تغییـر شـرایط آب و هـوایی انحـلال سولفات‌های فلزی قابل حل نقش مهمی در آزاد سازی فلزهـا و گسترش قدرت اسیدی و تشکیل زهـاب اسـیدی ناپایـدار و زود هنگام خواهد داشت. هم سولفات‌هـای قابـل حـل فلـزی و هـم کانی‌های آهـن سـه ظرفیتـی بـه صـورت نمـک‌هـای شـکفته[1] (شوره‌زنه) تشکیل نهشته‌های اخرایی را می‌دهنـد [۴]. بررسـی این نهشته‌های اخرایی از اهمیـت بـسزای برخـوردار اسـت، بـه طوری که سولفات‌های قابل حل فلزی دارای قابلیت آزاد سازی فلزات، قدرت اسیدی و انحـلال در اثـر بـارش را دارنـد [۹،۴] و می‌تواننـد شـیمی آب‌هـای سـطحی و زیرزمینـی را در صـورت فراوانی تحت تاثیر خود قـرار دهنـد. امـا کـانی‌هـای آهـن سـه ظرفیتی، کانی‌های با انحلال‌پذیری کمتـری هـستند کـه اغلـب فازهـای غیربلـورین بـا منطقـه ی سـطحی گـسترده داشـته و تحرک‌پذیری فلزات سمی را کاهش می‌دهد و در بـر گیرنـده‌ی فلزات و شبه فلزاتی هستند کـه بـا جـذب سـطحی و پدیـده‌ی هم‌رسوبی، فلزات را در خود نگه می‌دارند [۱۰،۴].

علیرغم اثرهای زیست محیطی شناخته شـده‌ی نمـک‌هـای شکفته روی شیمی آب‌هـا، بیـشتر پـژوهش‌هـای گذشـته روی AMD و فرایندهای اکسایشی سـولفیدها معطـوف بـوده اسـت [۱۱]. در صورتی که بررسی کانی‌های ثانویه می‌توانـد اطلاعـات با ارزشی را در خصوص کانی‌های اولیه و ترکیـب محلـول‌هـایی که از آن‌ها شکل گرفته‌اند ارائه کننـد و بیـانگر شـرایط تعـادلی غالب بر انبارهـای باطلـه باشـد [۴]. از سـوی دیگـر بـه‌منظـور شـناخت شـیمی آب و ارائـه راهکارهـای اصـلاحی، شـناخت سازوکارهای حذف فلزات به وسیله‌ی این رسوب‌های اهمیت به سزایی دارد و چگونگی رفتار آلاینده‌ها را بـا بلـوغ ایـن فازهـای جامد نشان می‌دهد [۱۲].

با وجود بررسی‌های فراوانی که در خصوص اثرهای زغال‌شویی، معدنکاری زغال‌سنگ و باطله‌های کارخانه‌ی زغال‌شویی در ایران صورت گرفته است، تاکنون توجه کمتری به تشکیل کانی‌های زیست محیطی (ثانویه) معطوف شده است. لذا هدف از انجام این پژوهش کانی‌شناسی، ژئوشیمی، پیدایش و پتانسیل آلودگی رسوب‌های اُخرایی وابسته به زهاب اسیدی معدن در بخش‌هایی از منطقه ی زغالی گلندرود و کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی است. همچنین ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آب‌های زهکش شده از باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی نیز مورد توجه قرار گرفته است.

ویژگی‌های منطقه‌ی مورد بررسی

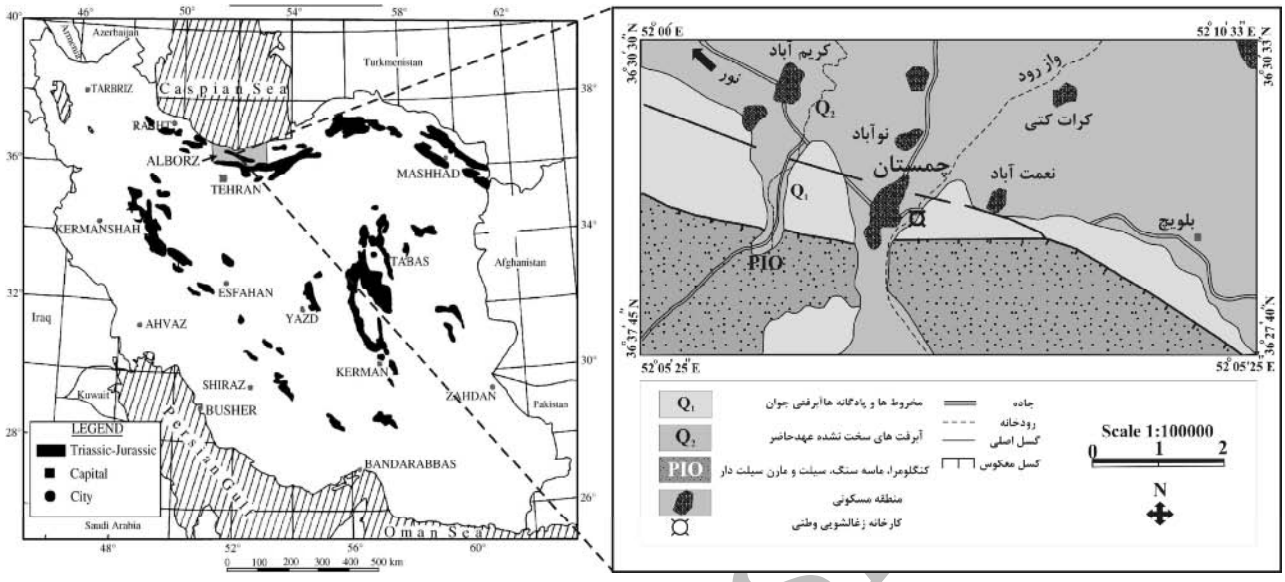
معدن زغال‌سنگ گلنـدرود بـا موقعیـت جغرافیـایی ´۵۳ °۵۳ طول شرقی و ´ ۲۷ °۳۶ عرض شمالی در دامنه‌ی شمالی رشـته کوه‌های البرز در فاصله ی ۲۰ کیلومتری شهرستان نـور اسـتان مازندران قرار گرفته است. این معدن که از نظـر زمـین‌شناسـی روی بخش ایرانی- افغانستانی کمربند چین خـورده-رورانـده‌ی آلپ-هیمالیا قرار گرفته اسـت، از سـنگ‌هـای رسـوبی کربناتـه کرتاسـه و تریـاس و دنبالـه‌ی رسـوبی آواری زغـالی (سـازند شمشک) بین آن‌ها تشکیل شـده اسـت (شـکل ۱). سـن ایـن معدن تریاس پسین و ژوراسیک پیشین اسـت [۱۳]. منطقـه‌ی زغال‌دار مورد نظر منطقه‌ای کوهستانی است که ارتفاع بیشینه-ی آن از سطح دریا ۱۸۰۰-۱۵۰۰ متر و حـداقل آن ۶۰۰-۵۰۰ متر اسـت. آب و هـوای ایـن ناحیـه معتـدل و میـزان بارنـدگی سالیانه در آن بیش از ۸۰۰ میلی‌متر است [۱۳].

کارخانه زغال‌شویی وطنـی واقـع در ۴۰ کیلـومتری معـدن رغال‌سنگ گلندرود، یکی از کارخانه‌های زغال‌شویی در منطقه زغالی البرز مرکزی استان مازندران است که در سـال ۱۳۷۵ بـا ظرفیتی سالانه ۵۰۰۰۰ تن به بهره‌برداری رسـیده اسـت. ایـن منطقه در ارتفاع ۱۵۰ متری از سطح دریا قرار گرفته است، که دارای دمای متوسط سالانه حـدود ۱۶/۱ درجـه سـانتی‌گـراد و بارندگی سالیانه ۶۶۵ میلی‌متر است. متوسـط ماهیانـه رطوبـت نسبی ماهانه در این منطقه حـداقل ۷۸٪ در خـرداد و حـداکثر ۸۱٪ در ماه‌های اردیبهشت، آبان، بهمـن و اسـفند اسـت [۱۴]. همچنین اندازه‌گیری حداقل تبخیـر-تعـرق پتانـسیل بـه روش تورنت وایـت نـشان داد کـه حـداقل و حـداکثر تبخیـر- تعـرق پتانسیل به ترتیب ۱۱/۶۷ در بهمن ماه و ۱۴۳/۵۹ میلی متر در تیرماه است [۱۴].

3-Efflorescences Salts

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۱ نقشه‌ی ساده شده‌ی زمین‌شناسی محل کارخانه زغال‌شویی وطنی و نقشه پراگندگی مناطق زغال‌دار در ایران [۱۵].

میزان زغال شستشو شده در روز ۱۲۰-۱۰۰ تن است که از این حجم ۲۰-۱۵ درصد به‌صورت باطله‌ی زغالی در حریم رودخانه‌ی وازرود دپو می‌شود. مواد اولیه‌ی کارخانه زغال‌شویی از معادن مختلف از جمله گلندرود، آتش افروز، کریمی، بابل و تعاونی تامین می‌شود. مواد باطله حاصل از زغال‌شویی بلافاصله در حاشیه‌ی رودخانه دپو می‌شود. تخلیه‌ی این مواد باطله در حریم رودخانه‌ی وازرود سطوح خشن و ناهمواری را ایجاد کرده که شواهد صحرایی بیانگر آبشویی شدید از سطوح این مواد باطله است.

روش بررسی

برای بررسی کانی‌شناسی به‌ترتیب چهار و دو نمونه از کانی‌های ثانویه (زیست‌محیطی) تشکیل شده روی انبارهای باطله زغالی و لایه‌های زغال‌دار منطقه گلندرود در زمستان ۱۳۸۷ برداشت شده است. بررسی کانی‌شناسی این نمونه‌ها با پراش سنج پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل PW 1800 در شرکت کانساران بینالود انجام شده است. برای اندازه‌گیری اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی در نمونه‌ی زغال‌سنگ معدن گلندرود، خاکستر مواد باطله با سن‌های متفاوت (جدید، متوسط و قدیمی) و کانی‌های زیست‌محیطی تشکیل شده روی سطوح باطله‌های جدید و قدیمی به روش فلوئورسانس پرتوی ایکس (XRF) فیلیپس مدل PW 2400 (با توان ۳۰۰۰ وات، ولتاژ ۶۰۰۰۰ ولت، جریان ۱۲۵ میلی آمپر، ۸ بلور پراش دهنده و ۳ آشکارساز و تیوپ نوع رودیوم) شرکت کانساران بینالود استفاده شد. لازم به‌یادآوری است که برای تهیه‌ی خاکستر از خوراک همگن کارخانه و مواد باطله از روش استاندارد روسی (GOST) استفاده شد [۱۵]، و زغال‌سنگ و باطله زغالی به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۵۰ سانتی گراد گرما داده شد. همچنین به‌منظور ارزیابی ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی، نمونه‌برداری از آب زهکش و نشت شده از انبارهای باطله و آب‌های زیرزمینی و سطحی (رودخانه) صورت گرفت. برای جلوگیری از جذب عناصر به مواد معلق موجود در آب، نمونه‌های آب از فیلترهای ۰/۷ میکرون عبور داده شد و به‌طور جداگانه در ظرف‌های پلی اتیلنی یک لیتری و در دمای کمتر از ۴ درجه نگهداری شدند. به‌منظور اندازه‌گیری کاتیون‌ها و اسیدی کردن نمونه‌ها از اسید نیتریک (HNO_3) با درجه خلوص ۶۵ درصد استفاده شد و pH آب به کمتر از ۲ کاهش یافت [۱۶]. از طرفی برای تعیین خاستگاه آنیون-

Archive of SID

www.SID.ir

ها و کاتیون‌های اصلی از مدل گیبز استفاده شد [۱۷]. بررسی کیفی داده‌های حاصل از تجزیه شیمیایی، با استفاده از نرم افزار AqQA (Version 1) انجام شد. برای تفسیر بهتر، نمودارهای پایپر و مثلثی رسم شدند و از کد کامپیوتری PHREEQC I (Version 2.6) برای تجزیه و تحلیل داده‌های هیدروشیمیایی استفاده شد.

بحث و بررسی

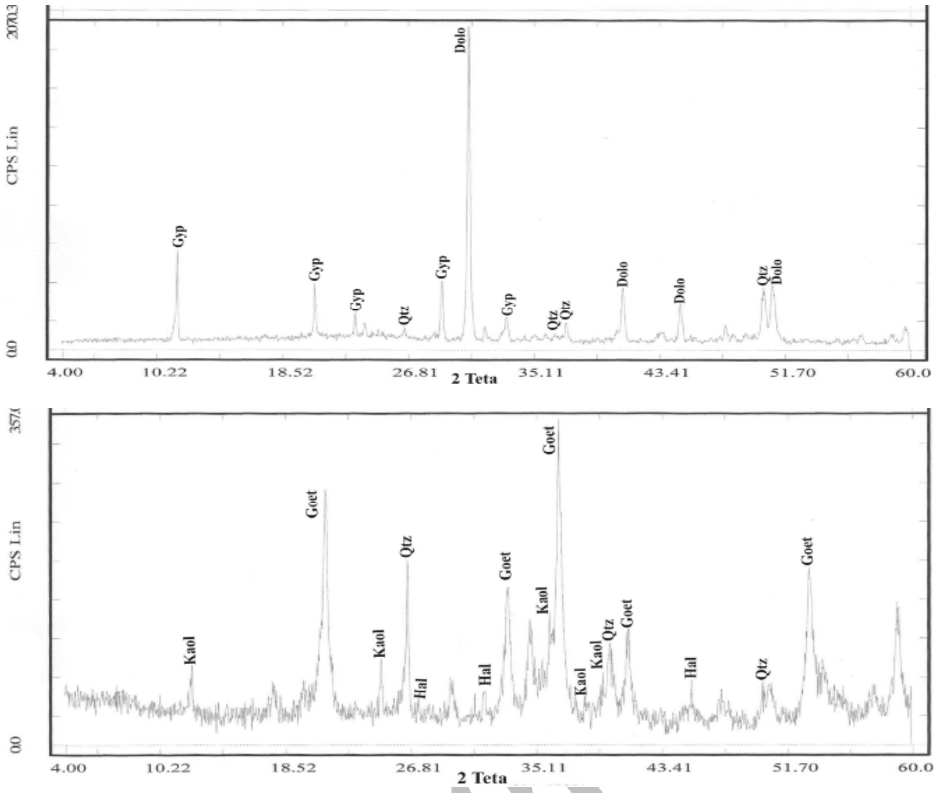
کانی‌شناسی

اکسایش مواد زغال‌دار در منطقه‌ی معدنی گلندرود و محل انبار باطله کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی منجر به تشکیل کانی‌های ثانویه شده است. این کانی‌ها به رنگ قهوه‌ای متمایل به قرمز، زرد متمایل به قهوه‌ای و سفید به‌صورت پوششی روی سطوح لایه‌های زغال‌دار و در درز و شکستگی‌های آن و نیز روی سطوح انبارهای باطله تشکیل شده‌اند (شکل۲). بررسی‌های کانی‌شناسی کانی‌های ثانویه به‌روش پراش پرتو ایکس در معدن زغال‌سنگ گلندرود بیانگر حضور گوتیت، دولومیت، ژیپس و کوارتز در فاز اصلی و کائولینیت و هالیت در فاز فرعی است (شکل ۳ و جدول۱). این در حالی است که کانی‌های زیست‌محیطی با گسترش بیشتری در محل انبارهای باطله جدید و قدیمی کارخانه زغال‌شویی وطنی تشکیل شده‌اند. به‌طوری که در مواد باطله قدیمی کانی‌های ثانویه ایلیت، کوارتز، اپسومیت و ژیپس در فاز اصلی و ژاروسیت و کائولینیت در فاز فرعی شکل گرفته‌اند (شکل ۴ و جدول۱). در مواد باطله‌ی جدید کانی‌های هگزاهدریت، سیدریت، هماتیت، گوتیت، مونت موریویلونیت، اپسومیت و کوارتز در فاز اصلی و ژیپس، کائولینیت و ایلیت در فاز فرعی مشخص شده‌اند (شکل ۵ و جدول۱). این کانی‌ها به‌صورت پوشش آردگون روی سطوح باطله‌ها قرار گرفته‌اند که بازتاب دهنده‌ی اکسایش سولفیدهای موجود در مواد باطله است، که در اثر نفوذ آب و اکسایش بعدی سولفیدها، تشکیل شده‌اند. تشکیل این کانی‌های ثانویه بازتاب دهنده ی pH خنثی تا قلیایی در منطقه و غلظت سولفات حل شده در اثر اکسایش سولفیدها است. همچنین این کانی‌ها در فرونشاندن جریان‌های اسیدی انباشته از فلزات موثر هستند زیرا به دلیل گستردگی سطحی زیاد توان بالایی برای حل آلاینده‌ها دارند [۱۸]. براساس نتایج به‌دست آمده کانی‌های زیست‌محیطی تشکیل شده در معدن گلندرود و کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی به چهار دسته قابل تفکیک‌اند که به ترتیب اهمیت شامل کانی‌های سولفاتی فلزی، کانی‌های آهن سه ظرفیتی، کانی‌های کربناتی و سیلیکاتی است.

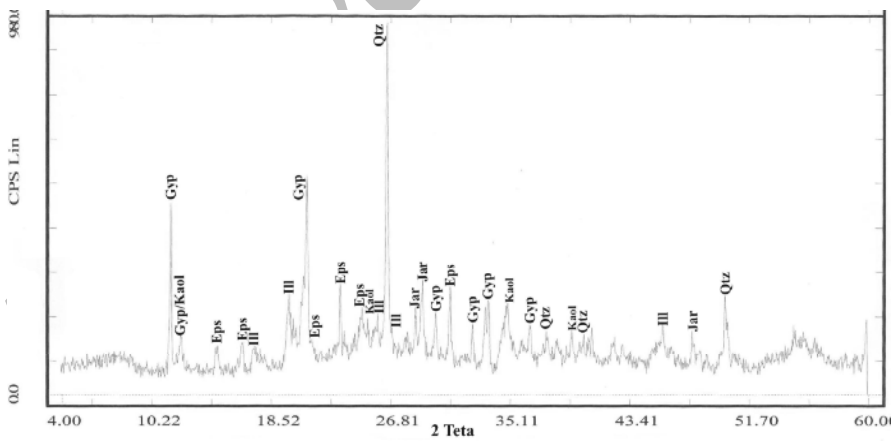
شکل ۲ تشکیل کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) بر روی انبارهای باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی وطنی.

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۳ الگوی‌های پراش پرتو ایکس (XRD) دو نمونه از کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) نهشته شده در معدن زغال‌سنگ گلندرود (ژیپس=Gyp، دولومیت=Dolo، کوارتز=Qtz، کائولینیت=Kaol، گوتیت=Goet، هالیت=Hal).

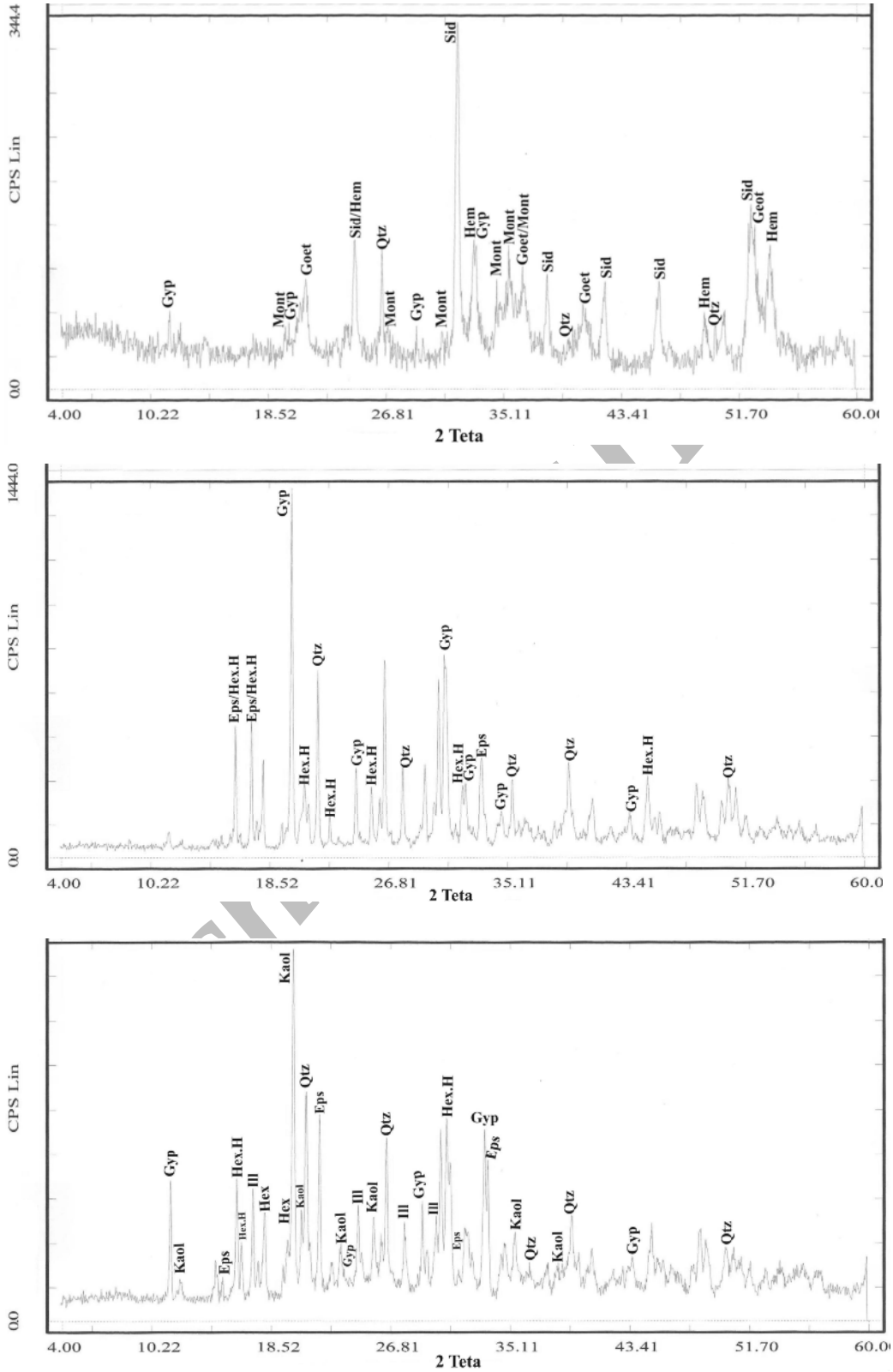


شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس(XRD) کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) تشکیل شده در سطوح انبارهای باطله قدیمی کارخانه زغال‌شویی وطنی (ژیپس=Gyp، کائولینیت =Kaol، اپسومیت=Eps، ایلیت=Ill، کوارتز=Qtz، ژاروسیت=Jar).

جدول ۱ فهرست کانی‌های زیست محیطی شناسایی شده به روش پراش پرتوی ایکس در معدن زغال سنگ گلندرود و کارخانه زغال‌شویی وطنی.

کانی‌های فرعی	کانی‌های اصلی	محل تشکیل کانی‌های زیست محیطی (ثانویه)
کائولینیت، هالیت	گوتیت، اکسید آهن غیربلورین، دولومیت، ژیپس	معدن زغال‌سنگ گلندرود
ژاروسیت، کائولینیت	اپسومیت، ژیپس، ایلیت، کوارتز	باطله قدیمی کارخانه زغال‌شویی وطنی
ژیپس، کائولینیت، ایلیت	هگزاهدریت، اپسومیت، هماتیت، گوتیت، سیدریت، مونت موریویلونیت، کوارتز	باطله جدید کارخانه زغال‌شویی وطنی

www.SID.ir



شکل ۵ سه نمونه از الگوی‌های پراش پرتو ایکس (XRD) کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) تشکیل شده در سطوح انبارهای باطله‌ی جدید کارخانه زغال‌شویی وطنی (ژیپس=Gyp، مونت موریلونیت=Mont، گوتیت=Goet، سیدریت=Sid، هماتیت=Hem، کوارتز=Qtz، اپسومیت=Eps، هگزاهدریت=Hex.H، کائولینیت=Kaol، ایلیت=Ill).

www.SID.ir

کانی‌های سولفاتی فلزی

کانی‌های سولفاتی قابل حل آهن، منیزیم، آلومینیم از معمولی‌ترین کانی‌های تشکیل شده در زهکش‌های اسیدی است [۱۹]. بر اساس این بررسی، نمک‌های سولفات تشکیل شده در معدن زغال‌سنگ گلندرود و باطله‌های کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته‌ی اول کانی‌های سولفاتی فلزی قابل حلی هستند که در بر دارنده‌ی سولفات‌های فلزی آب‌دار ساده با کاتیون دو ظرفیتی‌اند و شامل هگزاهدریت، اپسومیت و ژیپس است. دسته‌ی دوم کانی‌های سولفاتی فلزی با حلالیت کمتر و با کاتیون‌های سه ظرفیتی آهن مانند ژاروسیت $(KFe_3(SO_4)_3(OH)_6$ است که به رنگ زرد براق مایل به قرمز تنها در سطوح باطله‌های قدیمی‌تر تشکیل شده‌اند، در حالی که در سطوح باطله‌های جدید و نیز در معدن گلندرود شناسایی نشد. براساس مدل بیوشیمی و بیوژئوشیمی، تشکیل ژاروسیت در شرایط اسیدی بالا و در بالاترین غلظت سولفات امکان پذیر است (pH=3-4, SO_4=1000-3000mg/l) [۲۰،۲۱]. بین این دو گروه، گروه اول یعنی کانی‌های منیزیم‌دار نوع $MgSO_4,nH_2O$ مانند اپسومیت $(MgSO_4,7H_2O)$ و هگزاهدریت $(MgSO_4,6H_2O)$ به فراوانی در انبارهای باطله زغالی تشکیل شده‌اند. کانی‌شناسی و ترکیب شیمیایی این گروه از کانی‌های زیست محیطی بازتاب دهنده ی گونه‌های یونی و ترکیب آب‌هایی است که از آن‌ها شکل گرفته‌اند. برای مثال ملانتریت $(Fe^{2+}SO_47H_2O)$ تنها می‌تواند از آب‌های غنی از Fe^{2+} تشکیل شود [۲۲]. آهن و گوگرد مورد نیاز برای تشکیل سولفات‌های آهن‌دار از طریق اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت موجود در زغال-سنگ و مواد باطله تامین شده است. از طرفی خنثی‌سازی اسید تولید شده به‌وسیله‌ی کلسیت و دولومیت، عناصر کلسیم و منیزیم مورد نیاز برای تشکیل ژیپس و کانی‌های منیزیوم ساده را فراهم می‌آورد. ژیپس سولفات کلسیم آب‌دار ساده‌ای است که از واکنش بین محلول‌های اسید سولفوریک رقیق با رسوب-های غنی از Ca^{2+} تشکیل می‌شود [۲۳]. بنابر این، این کانی در مقایسه با گروه‌های کاتیونی سه ظرفیتی انحلال‌پذیری کمتری دارد و به محض رسوب یا انحلال باعث تولید اسید نمی‌شود. همچنین ژیپس و سولفات‌های منیزیم در حضور دولومیت کافی به‌دلیل خاصیت خنثی‌کنندگی کربنات‌ها نقشی در گسترش زهاب اسیدی ندارند [۱۹]. علاوه بر کانی‌های سولفاتی، حضور هالیت در مناطق مورد بررسی مشخص شد. این کانی از نظر حلالیت بالا مشابه گروه اول است که صرف نظر از شرایط pH محیط، از زهاب‌های با شوری بالا رسوب کرده است.

کانی‌های آهن سه ظرفیتی

کانی‌های گروه دوم شامل اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن گوتیت و هماتیت است. این گروه نسبت به گروه اول دارای انحلال‌پذیری کمتری است و اغلب کانی‌های نابلورین با منطقه-ی سطحی گسترده را تشکیل می‌دهند. گوتیت در pH کمتر از ۶ و در غلظت سولفات کمتر از ۱۰۰۰ میلی گرم شکل می‌گیرد [۲۰،۲۱]. این کانی نسبت به فری هیدریت پایدارتر و در pH بالاتری نسبت به شورتمانیت تشکیل می‌شود. بررسی‌های انجام شده روی ۴۴ رسوب اُخرائی وابسته به زهاب اسیدی معدن در نقاط مختلف جهان مانند استرالیا، فنلاند، آلمان و آمریکا بیانگر تشکیل گوتیت در گستره ی pH ۲/۵ تا ۷/۵ است [۲۰].

کانی‌های کربناتی و سیلیکاتی

کانی‌های این گروه شامل سیدریت، دولومیت، کوارتز، کائولینیت، ایلیت و مونت‌موریلونیت است، که در واقع در بردارنده‌ی دو گروه کانی متفاوت ولی با خاستگاه اولیه یکسان است. این کانی‌ها در واقع همان کانی‌های موجود در زغال‌سنگ هستند که در طی اکسایش بدون تغییر باقی مانده‌اند و دارای خاستگاه اولیه‌اند. کانی رسی کائولینیت و کوارتز پیش از فرآیند دگرگونی زغال‌سنگ وارد مرداب‌های زغالی می‌شوند و خاستگاه آواری دارند [۲۴]. این در حالی است که در بررسی نرمه‌های زغالی کارخانه‌ی زغال‌شویی زیرآب کانی‌های کوارتز، کائولینیت و ایلیت شناسایی شده‌اند [۲۵]. همچنین بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس از خاکستر باطله‌های زیرآب حضور کانی‌های کوارتز، مونت‌موریلونیت، شاموزیت، مسکویت و آناتاز مشخص شده است [۲۶].

ژئوشیمی

نتایج تجزیه‌ی شیمیایی اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی مربوط به نمونه همگن کارخانه زغال‌شویی، مواد باطله‌ها با سن‌های متفاوت و کانی‌های زیست محیطی در جدول ۲ ارائه شده اند. همچنین شکل ۶ و ۷ نمودار پراکندگی این اکسیدها

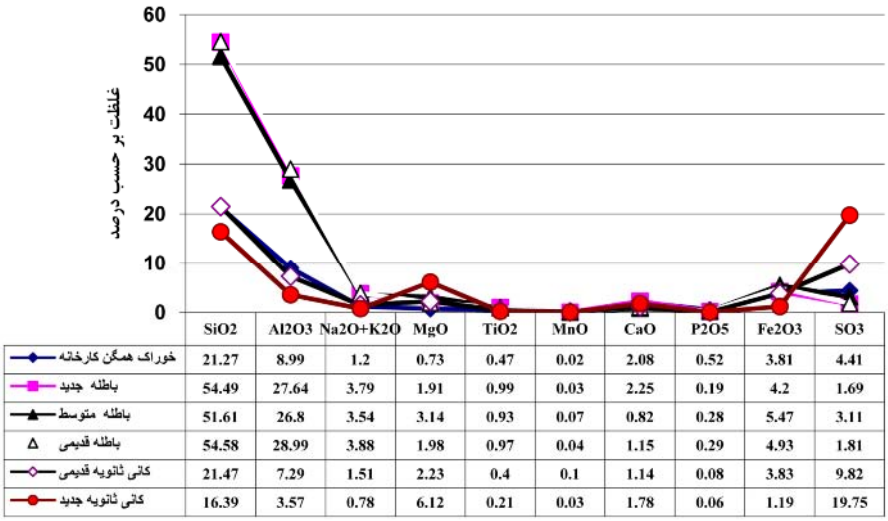
Archive of SID

www.SID.ir

را نشان می‌دهند. به‌طوری که مشاهده می‌شود درصد (Na_2O+K_2O), Al_2O_3, SiO_2 و عناصر جزئی Zr,V, Rb در باطله‌های زغالی نسبت به نمونه ی زغال‌سنگ همگن کارخانه، غنی‌شدگی و درصد MgO, Ca, SO_3 و عناصرجزئی Zn, Sr, Cl, Ni, Cu, Ba تهی شدگی نشان می‌دهد. کاهش Fe_2O_3 و SO_3 و فلزات سنگین مانند Zn, Cu, Co, Ni, Pb در باطله‌ها نسبت به زغال‌سنگ بیانگر فرایند اکسایشی کانی‌های سولفیدی است. این امر منجر به تمرکز SO_4^{2-} در منافذ ریز انبارهای باطله می‌شود. اسید حاصل با کانی‌های کربناتی واکنش داده و سبب افزایش pH می‌شود، این فرایند موجب کاهش اکسید های MgO, CaO در باطله‌های زغالی شده است.

جدول ۲ غلظت عناصر جزئی در خوراک همگن کارخانه، باطله‌های زغالی، کانی‌های ثانویه در منطقه‌ی مورد بررسی و مقایسه آن با میانگین زغال‌سنگ‌های چین، آمریکا و جهان[۲۸*،۲۷**].

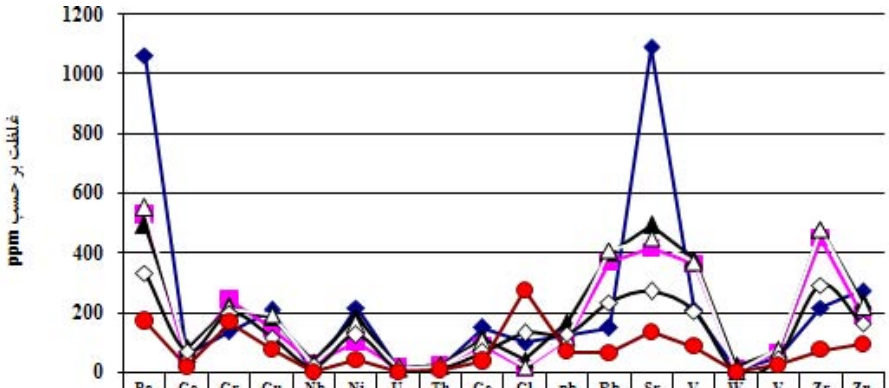
عناصر برحسب ppm	خوراک همگن کارخانه	باطله جدید	باطله با سن متوسط	باطله قدیمی	کانی ثانویه قدیمی	کانی ثانویه جدید	کلارک×	میانگین زغال‌سنگ‌های چین××	میانگین زغال‌سنگ آمریکا××	میانگین زغال‌سنگ‌های جهان××
Ba	۱۰۶۳	۵۲۵	۴۹۳	۵۵۲	۳۳۲	۱۷۱	۴۵۲	۱۶۹٫۰۱	۱۷۰	۱۳۰-۱۲۰
Co	۶۰	۴۱	۷۸	۶۱	۷۱	۱۷	۲۵	۶٫۷۲	۶/۱	۵
Cr	۱۳۷	۲۴۱	۲۱۹	۲۱۳	۱۹۷	۱۶۷	۱۰۰	۳۴٫۸۷	۱۵	۱۰
Cu	۲۰۷	۱۴۵	۱۸۴	۱۹۱	۱۱۷	۷۶	۵۵	۲۸٫۲۲	۱۵	۱۵
Nb	-	۲۹	۳۴	۲۵	۲۱	-	۲۰	۲۲٫۰۶	۹/۵	۴/۷
Ni	۲۱۵	۹۸	۱۸۶	۱۵۹	۱۲۵	۴۰	۷۵	۲۲٫۶۲	۱۴	۱۵
U	۱۲	۱۴	۱۴	۱۱	۸	-	۱/۸	۷٫۵۲	۲/۱	۳
Th	۱۸	۲۲	۲۳	۱۹	۱۰	۷	۷/۲	۶٫۹	۳/۲	۶/۳
Ce	۱۴۹	۸۶	۱۱۵	۱۰۱	۶۶	۳۷	۶۰	۴۹٫۸	۲۱	۱۱/۵
Cl	۹۸	۱۱	۴۰	۱۶	۱۳۱	۲۷۳	-	۴۰۴٫۵۸	۶۱۴	۱۰۰۰
Pb	۱۲۲	۱۱۴	۱۶۸	۱۱۶	۱۲۷	۶۸	۱۳	۲۴٫۷۷	۱۱	۲۵
Rb	۱۴۸	۳۶۸	۳۹۹	۴۰۹	۲۳۳	۶۵	۹۰	۲۰٫۶۸	۲۱	۱۶
Sr	۱۰۹۰	۴۱۴	۴۹۳	۴۴۸	۲۷۱	۱۳۳	۳۷۵	۱۷۵٫۹۶	۱۳۰	۱۳۰
V	۲۰۸	۳۶۲	۳۷۸	۳۶۹	۲۰۳	۸۵	۱۳۵	۹۴٫۱۱	۲۲	۲۵
W	۶	۹	۲۰	۲	-	-	۱/۵	۲٫۳۵	۱	۶
Y	۵۰	۶۵	۷۳	۷۶	۴۷	۲۲	۳۳	۱٫۷۸	۰/۹۵	۰/۳
Zr	۲۱۶	۴۴۸	۴۷۹	۴۷۹	۲۹۱	۷۴	۱۶۵	۲۴۶٫۷۵	۲۷	۴۱
Zn	۲۷۳	۱۸۹	۲۳۷	۲۱۸	۱۶۱	۹۲	۷۰	۴۳٫۲۴	۵۳	۵۰



شکل۶ پراکندگی اکسیدهای اصلی در خوراک همگن کارخانه، کانی‌های ثانویه و باطله‌های با سن‌های مختلف.

Archive of SID

www.SID.ir



	Ba	Co	Cr	Cu	Nb	Ni	U	Th	Ce	Cl	pb	Rb	Sr	V	W	Y	Zr	Zn
خوراک همگن کارخانه	1063	60	137	207	0	215	12	18	149	98	122	148	1090	208	6	50	216	273
باطله جدید	527	41	241	145	29	98	14	22	86	11	114	368	414	362	9	65	448	189
باطله متوسط	493	78	219	184	34	186	14	23	115	40	168	399	493	378	20	73	479	237
باطله قدیمی	552	61	213	191	25	159	11	19	101	16	116	409	448	369	2	76	479	218
غنی‌شده قدیمی	332	71	197	117	21	125	8	10	66	131	127	233	271	203	0	47	291	161
غنی‌شده جدید	171	17	167	76	0	40	0	7	37	273	68	65	133	85	0	22	74	92

شکل۷ پراکندگی عناصر جزئی و نادر در خوراک همگن کارخانه، کانی‌های ثانویه و باطله‌های با سن‌های مختلف.

درصد MgO و SO_3 در کانی‌های ثانویه جدید و قدیمی نسبت به باطله‌های زغالی و نمونه‌ی همگن کارخانه و عناصر جزئی Rb, Pb, Cr, Co در کانی ثانویه قدیمی نسبت به خوراک همگن کارخانه غنی شدگی دارد. از طرفی عناصر Ni Co, Cr, Cu, Pb Zn, در کانی‌های زیست محیطی نسبت به میزان کلارک و میانگین زغال‌سنگ‌های جهان، آمریکا و چین [۲۸،۲۷] غنی‌شدگی نشان می‌دهد. این در حالیست که نسبت SO_3/Fe_2O_3 در کانی‌های ثانویه به شدت کاهش نشان داد، به‌طوری که این نسبت در کانی‌های ثانویه جدیدتر کاهش بیشتری را از کانی ثانویه قدیمی نشان می‌دهد. دلیل این غنی شدگی گوگرد در کانی‌های زیست محیطی، جذب سطحی SO_4 به‌دلیل منطقه‌ی سطحی گستره‌ی این کانی‌هاست [۲۹]، که منجر به غنی‌شدگی بسیاری از این عناصر گوگرد دوست بر روی سطوح این کانی‌ها شده است. SO_3 در کانی‌های ثانویه به‌صورت کانی‌های سولفاتی دو ظرفیتی چون هگزاهدریت، اپسومیت، ژیپس ظاهر می‌شود. کانی‌های سولفاتی فلزی دو ظرفیتی فاز غالب در کانی‌های ثانویه هستند. این در حالی است که کانی ثانویه قدیمی علاوه بر داشتن سولفات دو ظرفیتی دارای هیدروکسی سولفات آهن سه ظرفیتی (ژاروسیت) در فاز فرعی هستند. غنی‌شدگی عناصر جزئی در کانی‌های ثانویه قدیمی نسبت به کانی ثانویه جدید احتمالاً به‌دلیل حضور کانی سولفاتی سه ظرفیتی ژاروسیت است که این عناصر را بیشتر در ساختار خود حفظ کرده است. تشکیل ژاروسیت در شرایط اسیدی بالا، مهم‌ترین دلیل غنی‌شدگی عناصر جزئی نسبت به سولفات‌های فلزی دو ظرفیتی است که در شرایط اسیدی کمتر تشکیل شده‌اند. در واقع کاهش شدید فلزات کمیاب در زهاب‌های اسیدی خنثی تا قلیایی بیشتر وابسته به pH است، به‌طوری که با کاهش pH کاتیون‌ها به وسیله‌ی هیدروکسیدها و اکسیدهای آهن جذب می‌شوند در حالی که با افزایش pH جذب کاتیون‌ها کاهش می‌یابد [۳۰]. همچنین عدم حضور سولفات‌های آلومینیم چون هالوتریچیت-پیگرینگیت بین کانی‌های ثانویه مناطق مورد بررسی، بیانگر این امر است که افت pH در این مناطق زیاد نبوده است. زیرا سولفات‌های آلومینیم طی انحلال بسیار آهسته آلومینوسیلیکات‌ها در pH پایین تشکیل می‌شوند. به طوری که در یک بررسی حضور این کانی در معدن زغال‌سنگ زیرآب و در منطقه‌ای که دارای زهاب اسیدی است گزارش شده است [۲۶].

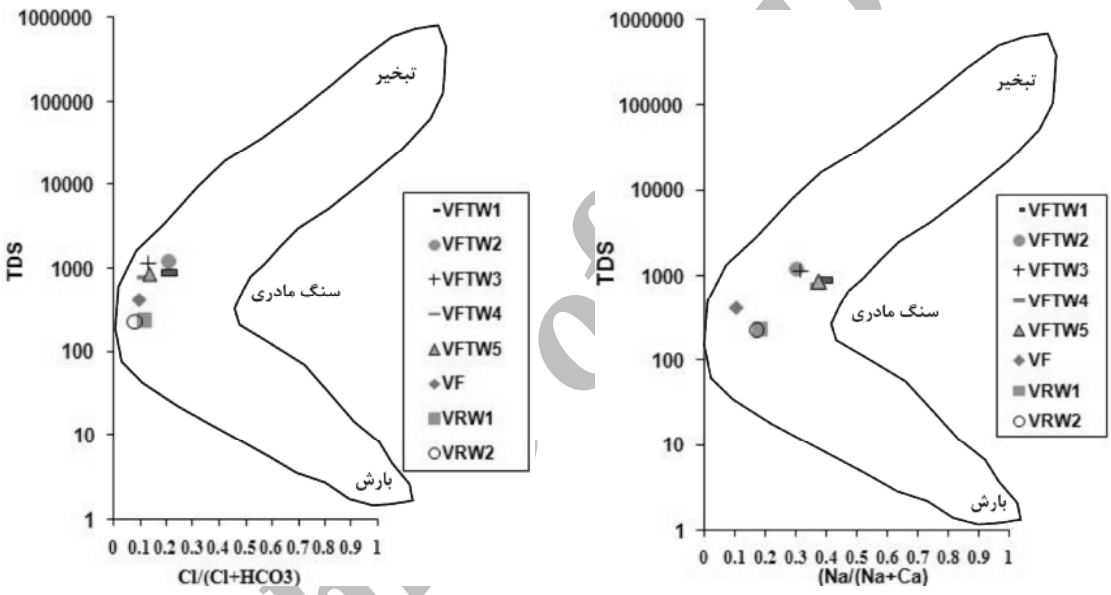
هیدروژئوشیمی آب‌های زهکش شده از باطله

کانی‌های سولفیدی (به ویژه پیریت)، کربنات‌ها و کانی‌های رسی مهم‌ترین کانی‌های موجود در مواد باطله زغالی هستند، که نقش کلیدی در کنترل شیمی آب‌های زهکش شده از مواد باطله را بر عهده دارند. به‌همین منظور برای تعیین خاستگاه آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی موجود در آب از مدل گیبز [۱۷] استفاده شد. این مدل با استفاده از تغییرات نسبت $Na/(Na+Ca)$ و $Cl/(Cl+HCO_3)$ به مجموع مواد جامد

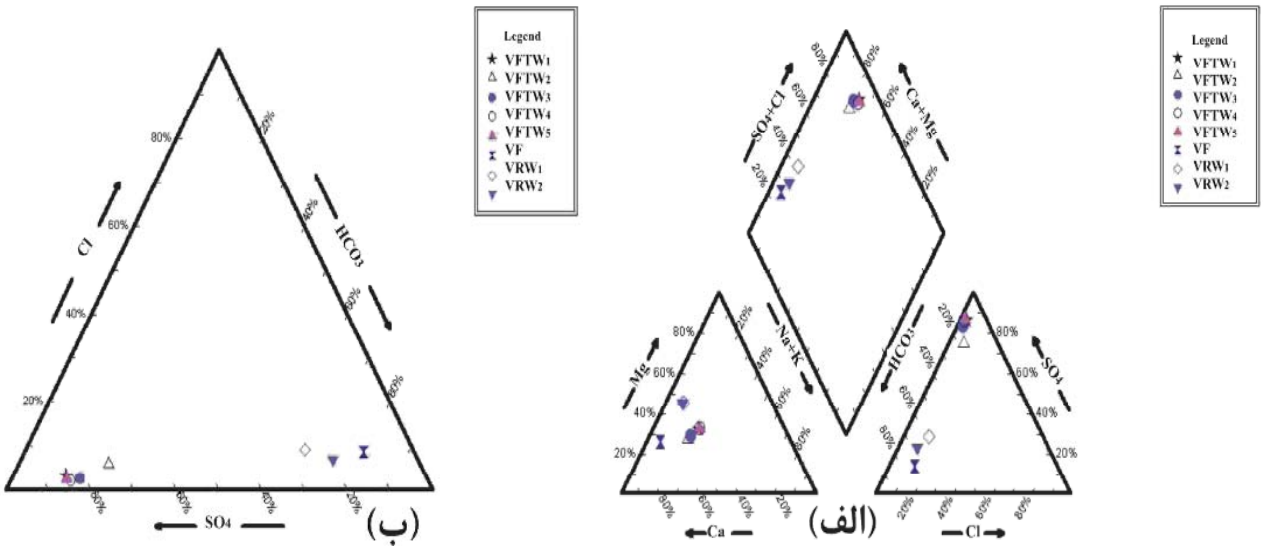
Archive of SID

www.SID.ir

محلول (TDS) سه گستره‌ی بارش، تبخیر و سنگ مادری را به‌عنوان خاستگاه آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی آب مشخص می‌کند. براساس این مدل نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش در گستره‌ی لیتولوژیک قرار گرفت که نشانگر خاستگاه لیتولوژیک برای اجزای شیمی آب است و نقش سنگ مادر را به‌عنوان خاستگاه آنیون‌ها و کاتیون‌ها نشان می‌دهند (شکل۸). همچنین براساس نتایج حاصل از نمودار پایپر، آب‌های زهکش شده و نشت از باطله‌ها ($VFTW_1$, $VFTW_2$, $VFTW_3$, $VFTW_4$, $VFTW_5$) از نوع $Ca\text{-}Mg\text{-}Na\text{-}SO_4\text{-}HCO_3$ است که با مقادیر بالای سولفات و کاتیون‌های غالب Ca-Mg-Na مشخص می‌شوند (شکل ۹ الف). این در حالی است که آب‌های سطحی (رودخانه) و زیرزمینی (چاه) (نمونه‌های VRW_1,VRW_2،VW) از نوع $Ca\text{-}Mg\text{-}HCO_3$ است [۳۱]. از طرف دیگر براساس نتایج نمودار مثلثی (شکل۹ب) سولفات، آنیون غالب در آب‌های زهکش شده از باطله است که این زهاب‌ها را در گستره‌ی تولید زهاب اسیدی قرار می‌دهد[۳۱].



شکل ۸ نمودارهای گیبز [۱۷] آب‌های زهکشی و نشت یافته از باطله‌ها و آب‌های زیرزمینی و سطحی.



شکل ۹ الف-نمودار پایپر، ب- نمودار مثلثی آب‌های زهکشی و تراوش شده از مواد باطله‌ها و آب زیرزمینی و سطحی.

www.SID.ir

مدل سازی هیدروژئوشیمیایی

به‌منظور ارزیابی پتانسیل رسوب یا انحلال کانی‌ها از فاز محلول از مدل هیدروژئوشیمی PHREEQC I 2.6 استفاده شد [۳۲]. براساس این مدل شاخص درجه‌ی اشباع شدگی (SI) برای هر یک از نمونه‌های آب مورد بررسی، محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده اند. نتایج مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی بیانگر دو روند متفاوت از شاخص اشباع شدگی است. مقادیر SI مثبت برای کانی‌های گوتیت، هیدروکسید های آهن، هماتیت، کلسیت و دولومیت بیانگر ابر اشباع بودن محلول از این کانی‌ها است، که از نظر ترمودینامیکی رسوب آن کانی‌ها امکان پذیر است. همچنین مقادیر SI منفی برای کانی‌های پیریت، مکیناویت، ملانتریت، ژاروسیت، هالیت، سیدریت، ژیپس و انیدریت حاکی از تحت اشباع بودن و انحلال این کانی‌هاست. این در حالی است که تغییرات شرایط جوی می‌تواند کانی‌های سولفات آهن-داری چون ژاروسیت و ملانتریت کاملاً تحت اشباع را تحت تاثیر قرار داده و با طولانی شدن دوره‌ی تبخیر باعث تشکیل کانی‌های ثانویه زیست محیطی شوند.

کانی‌های زیست محیطی و پتانسیل آلودگی در منطقه

از میان چهار گروه کانی زیست‌محیطی تشکیل شده در منطقه-ی معدنی گلندرود و انبارهای باطله کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی، دو گروه از نظر زیست محیطی دارای اهمیت‌اند. گروه اول شامل کانی‌های سولفاتی فلزی قابل حل دو ظرفیتی و هیدروکسید های سولفات فلزی سه ظرفیتی است. این گروه به‌صورت فازهای شکفته طی تبخیر تشکیل می‌شوند و می‌تواند به‌صورت تک فلزی یا انباشت‌های کانیایی ظاهر شوند [۴]. این گروه از نظر زیست محیطی دارای پتانسیل آلودگی وابسته به تولید اسیدیته، سولفات و انحلال فلزی هستند، که به‌عنوان ذخیره ساز عناصر کمیاب عمل می‌کنند و در نتیجه، شروع بارندگی می‌تواند منجر به آزاد سازی این عناصر شود [۳۳]. بدین ترتیب میزان عناصر جزئی در کانی‌های ثانویه تشکیل شده در انبارهای باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی نسبت به کلارک و میانگین زغال‌سنگ‌های جهان، آمریکا و چین غنی شدگی نشان می‌دهد. آزاد سازی این عناصر به محیط می‌تواند اثرهای زیست محیطی به بار آورد. اثرهای زیست‌محیطی این کانی‌ها در منطقه‌ی مورد بررسی به خصوص در فصل تابستان که مقدار آب رودخانه وازرود به‌شدت کاهش می‌یابد بایستی مورد توجه قرار گیرد. به‌طوری که تبخیر طولانی در هوای گرم تابستان می‌تواند باعث تشکیل گسترده‌ی کانی‌های ثانویه شود که انحلال این کانی‌های شکل گرفته در اثر بارش‌های بعدی نگرانی زیست‌محیطی ایجاد خواهد کرد. البته در مواقع بارندگی سنگین و طولانی به دلیل رقیق شدگی نگرانی زیست محیطی کاهش می‌یابد. گروه دوم شامل کانی‌های سه ظرفیتی‌اند که به صورت رسوب‌های اُخرائی تشکیل می‌شوند و حاصل فرایندهای اکسایشی و خنثی‌سازی هستند که از آهن سه ظرفیتی نامحلول تشکیل شده‌اند [۴].

جدول۳ شاخص درجه‌ی اشباع شدگی زهاب‌های معدنی زهکش شده از باطله‌های زغالی کارخانه زغال‌شویی وطنی.

فاز	فرمول شیمیایی	VFTW1	VFTW2	VFTW3	VFTW4	VFTW5
انیدریت	$CaSO_4$	-۱٫۴۴	-۰٫۹۲	-۰٫۸	-۰٫۷۶	-۱
آراگونیت	$CaCO_3$	۰٫۰۳	-۰٫۰۹	۰٫۳۲	۰٫۱۹	-۰٫۰۸
کلسیت	$CaCO_3$	۰٫۱۸	۰٫۰۶	۰٫۴۷	۰٫۳۴	۰٫۰۷
دولومیت	$CaMg(CO_3)_2$	۰٫۱۵	۰	۰٫۶۸	۰٫۴۶	۰٫۰۲
هیدروکسید آهن	$Fe(OH)_3$	۱٫۸۳	۱٫۸۱	۱٫۷۶	۱٫۷۷	۱٫۹۴
گوتیت	FeOOH	۷٫۴۳	۷٫۴۱	۷٫۳۶	۷٫۳۶	۷٫۵۴
ژیپس	$CaSO_{4:2}H_2O$	-۱٫۱۹	-۰٫۶۸	-۰٫۵۵	-۰٫۵۲	-۰٫۷۵
هالیت	NaCl	-۷٫۹۲	-۷٫۲۱	-۶٫۸۳	-۷٫۱۶	-۷٫۴۸
هماتیت	Fe_2O_3	۱۶٫۸۲	۱۶٫۷۸	۱۶٫۶۹	۱۶٫۷	۱۷٫۰۵
ژاروسیت	$KFe_3(SO_4)(OH)_3$	-۴٫۵	-۲٫۸۷	-۲٫۹۲	-۲٫۸۱	-۲٫۷۲
مکیناویت	FeS	-۶۳٫۰۷	-۶۲٫۷۳	-۶۲٫۵۴	-۶۲٫۴۹	-۶۳٫۱۷
ملانتریت	$FeSO_{4:7}H_2O$	-۷٫۴۷	-۷٫۱۳	-۷٫۱	-۷٫۰۶	-۷٫۱۷
پیریت	FeS_2	-۱۰۱٫۸۶	-۱۰۱٫۱۶	-۱۰۰٫۸	-۱۰۰٫۷	-۱۰۲٫۰۳
سیدریت	$FeCO_3$	-۱٫۴۳	-۱٫۷۲	-۱٫۴۱	-۱٫۵۳	-۱٫۶۸

Archive of SID

www.SID.ir

بین کانی‌های ثانویه مورد بررسی، هیدروکسیدها، کربنات‌ها، سولفات‌ها و سیلیکات‌ها به ترتیب فراوان‌ترین گروه کانی ثانویه شکل گرفته در منطقه‌ی زغالی گلندرودانـد. سولفات‌ها، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها (کانی‌های رسی) و کربنات‌ها به‌ترتیب بیشترین کانی‌های ثانویه شکل گرفته روی سطوح انبارهای باطله زغالی کارخانه زغال‌شویی هستند که به‌دلیل تخلیه این مواد باطله در حریم رودخانه وازرود و همچنین نزدیکی محل انبار باطله به مناطق مسکونی و زمین‌های کشاورزی از نظر زیست‌محیطی بایستی مورد توجه قرار گیرد. نیز شوری بالای آب‌های زهکش و نشت شده از باطله‌های زغالی علاوه بر اینکه باعث گسترش کانی‌های ثانویه در شرایط خشک می‌شوند خود می‌توانـد بـه عنوان عامل آلاینده، در منطقه‌ی مورد بررسی مطرح باشند. از طرف دیگر لغزش مواد باطله در جهت شیب دامنه در اثر نیروی گرانش باعث ورود حجم عظیمی از مواد باطله به درون رودخانه می‌شود که کیفیت شیمیایی و فیزیکی آن را می‌تواند تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین، تغییرات فصلی آب و هوایی (کنترل کننده شرایط تبخیر و دسترسی آب)، توپوگرافی و فرسایش، ترکیب زهاب اسیدی تولید شده و نیز چگونگی زهکش‌های سطحی و عمقی که باعث سرعت جریان‌های نشتی می‌شوند، از طرفی کنترل کننده‌ی توزیع و پاراژنز کانی‌های زیست محیطی‌اند [۴] و از طرف دیگر مطابق با رخداد این شرایط، اثرهای زیست محیطی آشکار می‌شوند.

برداشت

اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت در معدن زغال‌سنگ گلندرود و در محل انبارهای باطله کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی موجب شکل‌گیری کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) شده است. کانی‌های ثانویه شکل گرفته در این مناطق معرف ترکیب شیمیایی زهاب‌هایی است که از آن‌ها تشکیل شده‌اند. اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و سولفات‌های دو ظرفیتی به ترتیب مهم‌ترین کانی‌های ثانویه تشکیل شده در این دو منطقه اند که به‌صورت رسوب‌های اُخرائی و کانی‌های شکفته نهشته شده‌اند. هگزاهدریت، اپسومیت و ژیپس مهم‌ترین کانی‌های سولفاتی دو ظرفیتی و ژاروسیت کانی سولفاتی با کاتیون سه ظرفیتی آهن به ترتیب فاز غالب و فرعی از کانی‌های سولفاتی را در مناطق مورد بررسی به خود اختصاص می‌دهند. کانی ژاروسیت به رنگ زرد براق مایل به قرمز تنها در سطوح باطله‌های قدیمی کارخانه زغال‌شویی تشکیل شده است. درصد اکسیدهای MgO وSO_3 و عناصر جزئی Pb, Cr, Co, Rb در این کانی‌ها نسبت به نمونه‌های زغال‌سنگ معدن گلندرود و باطله‌ها با سن‌های متفاوت غنی شدگی دارد. همچنین غلظت عناصر جزئی Co, Cr, Pb Cu, Zn, Ni در کانی‌های ثانویه نسبت به میانگین این عناصر در زغال‌سنگ جهان، آمریکا و چین بیانگر غنی‌شدگی آن‌ها در این کانی‌هاست. لذا این کانی‌ها به دلیل داشتن منطقه‌ی سطحی بالا توانایی ذخیره سازی سولفات‌ها و عناصر جزئی را دارند که می‌تواند در اثر تغییرات شرایط اقلیمی منجر به تشکیل زهاب اسیدی زود هنگام شوند. با وجود این، برآورد دقیق اثرهای نامطلوب تشکیل کانی‌های ثانویه و آب‌های زهکش اسیدی از باطله‌ها در مناطق مورد بررسی نیازمند بررسی گسترده‌ای است که برای رسیدن به این هدف بایستی بررسی‌ها در هر دو فصل پر آب و کم آب صورت گیرد. همچنین به منظور حفظ محیط زیست در منطقه، بایستی تدبیری اساسی در راستای مدیریت باطله در منطقه صورت گیرد. به طور کلی توجه به تشکیل کانی‌های ثانویه در معادن و محل انبارهای باطله معرف خوبی برای بررسی پتانسل آلایندگی ناشی از فعالیت‌های معدنکاری روی محیط زیست است که اهمیت به سزایی در حراست از منابع آبی و خاکی از آلودگی ناشی از فعالیت‌های معدنکاری خواهد داشت.

مراجع

[1] Evangelou V. P., *"Pyrite Oxidation and its Control"*, CRC Press, New York (1995) 293.

[2] Lottermoser TTERMOSER B. G.,. *"Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts"*, Springer, Berlin (2003) 304.

[3] Bernhard D., *"Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste"*, Centre d'Analyse Minérale, Université de Lausanne, Switzerland (2005) 31.

[4] Valente T. M., Gomes C. L., *"Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage"*, Science of the total Environmental 407 (2009) 1135 – 1152.

[5] Nordstrom D. K., Jenne E.A., Ball J.W., *"Redox equilibria of iron in acid mine waters. In: Jenne, E.A. (Ed.): Chemical modeling in aqueous systems"*, Am. Chemical Society Symposium. Washington, D.C., Series 93(1979) 51-79.

Archive of SID

www.SID.ir

[6] Alpers C.N., Blowes D.W., Nordstrom D.K., Jambor J.L., *"Secondary minerals and acid mine-water chemistry", In: Jambor J.L., Blowes D.W.," (Eds) The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes"*, Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol 22 (1994) 247–270.

[7] Harris D L., Lottermoser B G., Duchesne J., *"Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, north Queensland"*, Australian Journal of Earth Sciences (2003) 797-809.

[8] Jambor J. L., Nordstrom D. K., Alpers C. N., *"Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation"*, In: Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D. K., eds. "Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance", Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40 (2000) 303–350.

[9] Buckby T., Black S., Coleman M.L., Hodson M.E., *"Fe-sulphate-richevaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain"*, Mineral Mag (2003)78-263.

[10] Smith K.S., Ranville J.F., Plumlee G.S., Macalady D.L., *"Predictive doublelayermodeling of sorption inmine drainage systems", In: Jenne EA, editor, Adsorption of metal by geomedia – Variables, mechanisms and model applications"*, Academic Press (1998) 48-522.

[11] Evangelou V.P., Zhang Y.L., *"A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention"*, Crit Rev Environ Sci Technol 25 (1995)141–99.

[12] Patricia A., Clara T., Carlos A., *"Effect of schwertmannite ageing on Acid Rock Drainage geochemistry"*, 9th International Mine Water Congress 67-73.

[۱۳] شرکت مهندسی هریس پی کوه، *"طرح تجهیز زغال‌سنگ گلندرود، زمین شناسی و اکتشافات"*، چاپ نشده (۱۳۸۱) ۳۵۰ ص.

[۱۴] شرکت مهندسین مشاور خزر آب، *"مطالعات تامین، انتقال، ذخیره سازی و شبکه توزیع آب شهرهای نور، رویان، ایزده، چمستان"*، گزارش هواشناسی و هیدروزئولوژی، جلد اول (۱۳۷۹) ۱۱۹ص.

[15] Yazdi M., Esmaeilnia A. S., *"Geochemical properties of Coal in the Lushan Coalfield of Iran"*, Coal Geology 60 (2004) 73-79.

[16] Kim J. J., kim S. J., Tazaki K., *"Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and Schwertmannite and mon-biogenic AL-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine Korea"*, Environmental Geology 42 (2002)19-31.

[17] Gibbs R. J., *"Mechanisms controlling world water chemistry"*, Science 17 (1970) 1088-1090.

[18] Jane M., Hammarstrom R., Seal A. L., Meier . J. C., *"Weathering of sulfidic shale and copper mine waste: secondary minerals and metal cycling in Great Smoky Mountains National Park, Tennessee, and North Carolina, USA"*, Environmental Geology 45 (2003) 35–57.

[19] Blowes D., Ptacek C. J., *"The Geochemistry of Acid Mine drainage"*, Treatise on Geochemistry Volume 9 (2003)149-204.

[20] Bigham J. M., Schwertmann U., Carlson L., *"Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In: Biomineralization Processes of Iron and Manganese – Modern and Ancient Environments (Eds HCW Skinner and RW Fitzpatrick)"*, Catena Supplement 21 (1992) 219-232.

[21] Schwertmann U., Bigham J.M., Murad E., *"The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment"*, European Journal of Mineralogy 7(1995) 547-552.

[22] Frau F., *"The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications"*, Mineralogical Magazine 64 (2000) 995 –1006.

[23] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., *"An Introduction to the Rock-forming Minerals, Longman"*, Harlow/Wiley, New York (1992) 696.

[24] Merritt R. D., *"Thermal alteration and rank variation of coals in the Matanuska field, south-central Alaska"*, International Journal of Coal Geology 14 (1990) 255-276.

[۲۵] رضایی ب، مهردادی ن.، *"مطالعه و بررسی کاهش اثرات زیست‌محیطی ناشی از پساب کارخانه زغال‌شویی زیرآب"*، مجله محیط شناسی شماره ۲۵ (۱۳۷۹) ص ۲۳-۲۸.

[۲۶] قلی پور م، مظاهری الف، رقیمی م، شمعانیان غ.م.، *" بررسی اثرات زیست‌محیطی زهاب اسیدی معدن در باطله‌های کارخانه زغال‌شویی زیرآب، استان مازندران"*، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره ۲ (۱۳۸۸) ص ۱۷۳-۱۸۶.

[27] Ren D., Zhao F., Wang Y., Yang S., *"Distribution of minor and trace element in Chinese Coal"*, Coal Geology 40 (1999) 109-118.

Archive of SID

www.SID.ir

[28] Christanis K., Georgako Poulos A., Freandez Turiel J. L., Bouzinos A., "*Geological factors influencing the concentration of trace element in the Philppi peatland, eastern Macedonia, Greece"*, Coal Geology 36(1998) 295-313.

[29] Bigham J. M., Schwertmann U., Carlson L., Murad E., "*A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters"*, Geochimica Cosmochimica Acta 2743 (1990) 54-58.

[30] Rose S., Ghazi A. M., "*Experimental Study of the stability of metals associated with iron oxyhdroxides precipitated in acid mine drainage"*, Environmental Geochemical (1998) 364-370.

[۳۱] آقائی م، رقیمی م، شمعانیان غ. ح، قلی پور م.، *"هیدروئوشیمی آبهای زهکش شده از باطله کارخانه زغال‌شویی وطنی، استان مازندران"*، بیست و هفتمین گردهمایی علوم زمین و سیزدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، (۱۳۸۸) ص ۱-۷.

[32] Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., *"User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations,Water Resources Research Investigations"*, Report 99-4259 (1999) 312.

[33] Keith D.C., Runnells D.D., Esposito K.J., Chermak J.A., Levy D.B., Hannula S.R., Watts M., Hall L., "*Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California'*, . Applied Geochemistry 16 (2001) 947–961.

Archive of SID

www.SID.ir