



شناسایی کانی‌های تازه تشکیل در شرایط اسیدی و اقلیم گرم و خشک، مطالعه موردی: انباشته کم-عیار معدن مس میدوک

مجید شاه‌حسینی^{۱*}، فرامرز دولتی ارده‌جانی^{۲*}، مهدی امینی^۱، لونا ابراهیمی^۳

۱- دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران

۲- آزمایشگاه هیدروژئولوژی و محیط‌زیست معدنی، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران

۳- مرکز تحقیق و توسعه، بخش هیدرومتالورژی، مجتمع مس شهرابک، معدن مس میدوک، کرمان

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۲/۲۰، نسخه نهایی: ۹۸/۴/۲۲)

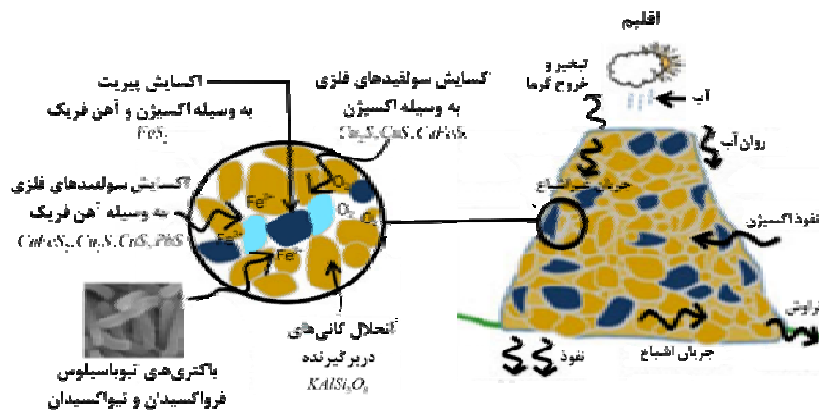
چکیده: کانی‌های تازه تشکیل (ثانویه) در نتیجه فرآیندهای اکسایش، آبکافت، ترسیب و آب‌زدایی در محیط زهاب اسیدی تشکیل می‌شوند. رخداد کانی‌های ثانویه همراه با انباشته شماره ۷ در معدن مس پورفیری میدوک با استفاده از کانی‌شناسی پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و قله‌نگاری رامان (RS) بررسی شد. بررسی‌های زمین شیمیایی شاخص اشباع و گونه‌زایی بر آب منفذی شبیه‌سازی شده از آزمون pH گِل اشباع انجام شد. مقادیر pH اسیدی (بین ۱٫۴۷ تا ۴٫۲۳)، غلظت بالای سولفات (بین ۳٫۹۵ تا ۲۸۶ گرم بر لیتر) و غلظت بالای آهن (۱۲۰٫۹ تا ۷۰۸۶۰ میلی‌گرم بر لیتر) در شیرابه بیانگر اکسایش سولفیدها به ویژه پیریت در انباشته است. کمپلکس $FeSO_4^+$ به عنوان گونه غالب آهن سه ظرفیتی در فاز محلول شیرابه تعیین شد. بر اساس بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین شیمیایی، کانی‌های تازه تشکیل شامل کوکوئیمبیت، فری کوپاپیت، پلمبوژاروسیت، روزنیت، آلونژن و بروکانتیت همراه با انباشته شناسایی شدند. نگره‌داشت عناصر آرسنیک، سرب و مس توسط سولفات‌های آهن به ویژه کوکوئیمبیت در انباشته تایید گردید. نتایج این پژوهش می‌تواند در طراحی و گسترش برنامه جامع مدیریت زیست‌محیطی مناطق معدنی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: کانی‌های تازه تشکیل؛ اکسایش پیریت؛ سولفات آهن؛ قله‌نگاری رامان؛ انباشته کم-عیار مس.

مقدمه

حدود ۳٫۵، شرماتیت در pH حدود ۲٫۵ تا ۳٫۵ و ژاروسیت در pH حدود ۲ مهم‌ترین خنثی‌کننده‌ها در شرایط اسیدی به شمار می‌آیند. گروه هیدروکسیدهای آهن (III) و هیدروکسید سولفات‌های آهن (III) (گروه ژاروسیت-آلونیت و شرماتیت) همراه با سولفات‌های فلزی (کالکانتیت و رمبوکلاز) می‌توانند منبع مقادیر قابل توجهی اسید بر اساس واکنش‌های آبکافت، انحلال-تعادل و یا دگرسانی به کانی‌های ثانویه به شکل پایدار باشند [۶]. بررسی سولفات‌های ثانویه برای گسترش وضعیت سناریوهای ممکن پاکسازی زهاب اسیدی نیز دارای اهمیت است [۷]. در pH ۲ تا ۴ و در حضور غلظت‌های بالای آهن و سولفات، کانی اکسی‌هیدروکسی سولفات آهن غیربلوری

تشکیل کانی‌های تازه تشکیل (ثانویه) به عنوان فرآورده‌های اکسایش کانی‌های سولفیدی (شکل ۱) [۱]، بازتابی از شرایط آب و هوایی (بارش، دما و تبخیر) مناطق آلوده به زهاب اسیدی است [۲]. بررسی سولفات‌های ثانویه برای درک تعادل فاز مایع-جامد و ارزیابی عناصر بالقوه سمی که ممکن است آن‌ها به وسیله جذب و یا هم‌رسوبی با خود حمل نمایند از اهمیت بالایی برخوردار است. ویژگی‌های آب زمین شیمیایی زهاب اسیدی و کانی‌شناسی بیشتر به وسیله سامانه‌های سولفات-آهن سه ظرفیتی و سولفات-آلومینیم کنترل می‌شوند [۳-۵]. گیبسیت در pH حدود ۴٫۳، فری‌هیدریت، و گوتیت در pH



شکل ۱ طرحواره‌ای از مراحل اکسایش پیریت و سولفیدها در حضور اکسیژن و آهن سه ظرفیتی در انباشته معدن (برگرفته از مرجع [۱] با تغییرات).

شناسی جامع توسط دستگاه‌های XRD، SEM مجهز به قله سنج پراش انرژی پرتوی (EDX)x و رامان بر نمونه‌های برداشت شده از انباشته کم‌عیار شماره ۷ معدن مس میدوک انجام گرفت. همچنین ترکیب زمین‌شیمیایی شیرابه به دست آمده از آزمون فروشویی نمونه‌های خاک با آب مقطر بررسی شد. هدف از این پژوهش به طور خلاصه (۱) شناسایی و بررسی ساختاری کانی‌های تازه تشکیل ناشی از زهاب اسیدی، (۲) بررسی تحرک و جذب سطحی فلزات جزئی در حضور رسوب-های آهن و آلومینیم و (۳) ارزیابی احتمال تشکیل کانی‌های ثانویه در اعماق انباشته بر اساس مدل‌سازی زمین‌شیمیایی با استفاده از نرم افزار PHREEQC بود.

منطقه مورد بررسی

کانسار پورفیری مس-مولیبدن-طلا میدوک با ذخیره تقریبی ۵۰۰ میلیون تن بر کمربند پورفیری کرمان قرار دارد [۱۵]. معدن میدوک در ۴۵ کیلومتری شمال شرقی شهر بابک، در گستره طول جغرافیایی $9^{\circ} 55'$ و $11^{\circ} 55'$ شرقی و عرض جغرافیایی $30^{\circ} 24' 30''$ و $30^{\circ} 26' 30''$ شمالی واقع است. کانی‌سازی در کانسار میدوک با سن تقریبی ۱۲/۱ میلیون سال (براساس سن‌سنجی رنیوم-اوسمیوم مولیبدنیت) همراه توده نفوذی کوارتز دیوریت با سن تقریبی ۱۲/۵ میلیون سال (برپایه سن‌سنجی اورانیوم-سرب زیرکن) رخ داده است. میانگین عیار ماده معدنی ذخیره به مقدار ۰/۸۶ درصد مس، ۰/۰۱ درصد مولیبدن و ۰/۰۸ گرم بر تن طلا ارزیابی شده است [۱۵]. فعالیت‌های معدنی در میدوک از سال ۱۳۷۵ آغاز شد و تنها در سال ۱۳۹۶ مقدار ۲۴ میلیون تن باطله تولیدی در اطراف معدن انباشت شده است. انباشته شماره ۷ با محتوای سولفیدی

شترمانیت تشکیل می‌شود که توانایی بسیاری در حذف فلزات جزئی آهن، آرسنیک، کروم، سرب و آلومینیم از زهاب اسیدی دارد [۷]. با افزایش مقدار pH در گستره ۴/۵ تا ۶ و ترسیب همه یون‌های آهن، کانی هیدروکسی سولفات آلومینیم غیربلوری با سالونیت تشکیل می‌شود که قابلیت بالایی در حذف فلزات Al، Cu و Si دارد [۳، ۷]. همچنین، امکان بازداشت عناصر روی، مس و آرسنیک توسط کانی‌های گروه کوپیاپیت گزارش شده است [۸]. براساس برخی از بررسی‌های پیشنهاد شده است که سولفات‌های موجود بر سیاره مریخ شامل رومبوکلاز، گروه کوپیاپیت و گروه ژاروسیت از اکسایش کانی-های سولفیدی در محیط آبی تولید شده‌اند [۹]. بنابراین، بررسی محیط‌های سولفات اسیدی افزون بر کاربرد در زمینه بررسی‌های زمین‌شیمیایی مریخ، می‌تواند از طریق تهیه نقشه-های پراکندگی کانی‌های ثانویه و نقشه‌های برآورد pH با استفاده از داده‌های فراقله‌ای هوابرد، به کشف زود هنگام آلودگی زهاب اسیدی از طریق پردازش تصاویر کمک نماید [۱۰، ۱۱]. الگوهای پراش پرتوی (XRD)x پیچیده همراه با همپوشی زیاد قله‌ها و عدم اطلاع از شبکه بلوری و حالت آبدار بودن در میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از معایب این روش‌ها در شناسایی سولفات‌های ثانویه است [۱۲]. قله سنج لیزر رامان برای کانی‌شناسی سریع هدف و نمونه‌برداری برای بررسی‌های تکمیلی بر جستجوگر عملیات مریخ^۱ انجام شده است [۱۳]. در این بررسی‌ها، کارایی روش رامان در شناسایی اکسیدهای آهن (II)، هیدروکسیدها و اکسی‌هیدروکسی سولفات‌ها به اثبات رسیده است [۱۲، ۱۴]. در این پژوهش، ارزیابی‌های کانی-

برداری از سطح تا عمق ۴ متری انباشته با فواصل تقریبی ۵۰ سانتی‌متر در سه مقطع عمودی HA، HB و HC انجام شد. در مجموع، تعداد ۱۹ نمونه جامد برداشت و در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شد. پراش پرتوی ایکس نمونه‌های جامد توسط دستگاه Bruker AXS در آزمایشگاه پرتوی ایکس، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران انجام شد. درصد فراوانی کانی‌ها توسط نرم‌افزار EVA به طور کیفی تعیین شد. نمونه‌های جامد با آب مقطر (با نسبت وزنی ۱ به ۲) مخلوط و به مدت ۱۲ تا ۱۶ ساعت برای برقراری تعادل بین فاز جامد و مایع نگهداری شد [۱۷]. برای هر نمونه، شیرابه از گل اشباع با استفاده از صافی و پمپ مکش با فشار خلأ ۸۰ کیلوپاسکال استخراج شد. پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های شیرابه شامل pH، رسانندگی الکتریکی (EC) و پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) اندازه‌گیری شد. غلظت سولفات محلول با روش کدورت سنجی با $BaCl_2$ و با استفاده از دستگاه قله سنج نوری مدل Varrian-Carry1E در آزمایشگاه هیدروژئولوژی و محیط‌زیست معدنی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران تعیین شد. غلظت عناصر عمده و جزئی محلول به روش قله سنجی نشر نوری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) در آزمایشگاه شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما تعیین شد. برای بررسی کانی‌های تازه تشکیل، ۱ میلی‌لیتر از شیرابه روی لام شیشه‌ای در معرض هوا و در دمای آزمایشگاه قرار داده شد. کارایی این روش برای شناسایی کانی‌های ثانویه برآمده از تبخیر نمونه‌های زهاب اسیدی به اثبات رسیده است [۱۸].

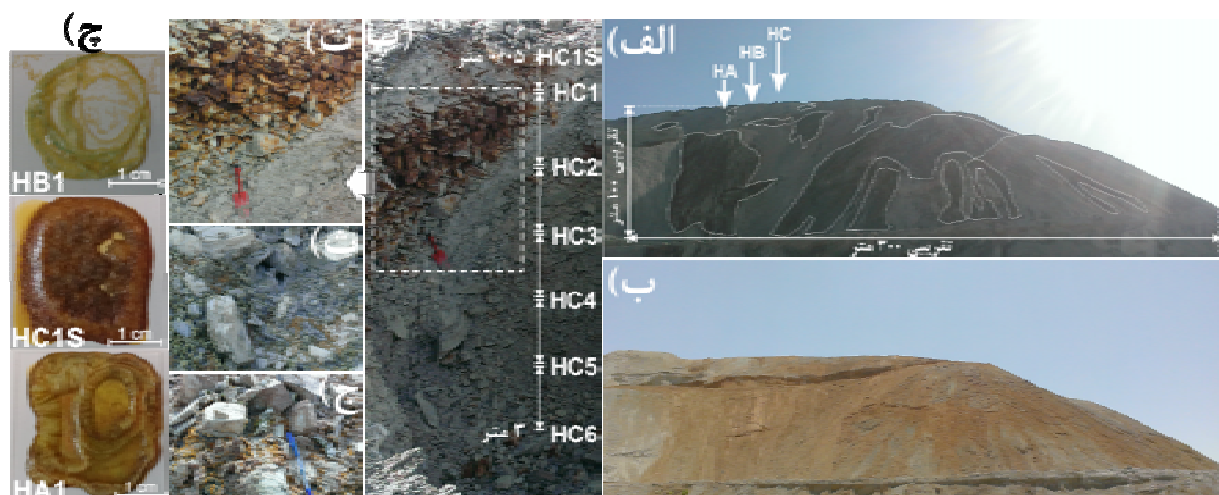
بالا و عیار مس کمتر از ۰/۲ درصد (پایین‌تر از عیار حد برای فرآیند دو ظرفیت‌شویی توده ای) از سال ۱۳۸۷ غیرفعال شده و هیچ‌گونه ماده‌ای بر آن انباشت نشده است. حضور پیریت و سایر سولفیدهای مس شامل کالکوسیت، کوولیت، برنیت و کالکوپیریت همراه با انباشته شماره ۷ تایید شده است. کوارتز به عنوان مهمترین باطله همراه با مواد انباشته است [۱۶].

شرایط اقلیمی

شرایط اقلیمی منطقه معدن میدوک با استفاده از داده‌های هواشناسی ۵ ساله (بین سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۷) مربوط به ایستگاه مستقر در معدن میدوک بررسی شد. معدن میدوک در ارتفاع تقریبی ۲۷۰۰ تا ۲۸۵۰ متر بالاتر از سطح دریا واقع است. اقلیم آن با میانگین دمای سالانه ۱۳/۱ درجه سانتیگراد، میانگین بارش سالانه ۲۵۳/۸ میلی‌متر و میانگین رطوبت نسبی ۳۹/۵ درصد از نوع گرم و خشک رده‌بندی می‌شود. رطوبت نسبی صفر در ماه‌های خرداد و تیر سال ۱۳۹۳ و رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد برای آذر، دی، بهمن و اسفند سال‌های ۱۳۹۳ و ۱۳۹۴ در این منطقه گزارش شده است.

نمونه‌برداری و روش بررسی

با تغییر فصل از زمستان به تابستان، رنگ آخرای ناشی از اکسایش سولفیدها و تشکیل کانی‌های ثانویه بر سطح انباشته کم‌عیار شماره ۷ معدن مس میدوک قابل مشاهده است (شکل ۲). طی بازدیدهای صحرائی، هیچ‌گونه تراوشی در کف و اطراف این انباشته دیده نشد. برای بررسی کانی‌های ثانویه، نمونه



شکل ۲ انباشته شماره ۷ معدن مس میدوک: الف) دی ماه ۱۳۹۵، ب) مرداد ماه ۱۳۹۶، پ) محل نمونه‌برداری HC، ت) تشکیل کانی‌های ثانویه در عمق ۲۰ سانتی‌متری HC، ث، ج) کانی‌های گل کلمی بر سطح انباشته، چ) رسوب‌های خشک شده از شیرابه بر لام آزمایشگاهی.

آهن رخ می‌دهد (شکل ۲). ترسیب سولفات‌های آهن موجب تشکیل لایه‌های سخت و نفوذ ناپذیر درون انباشته می‌شود. بیشترین غلظت مس شیرابه در گستره ۲۱۲۵ تا ۴۶۹۳ میلی-گرم بر لیتر در نیمرخ HB دیده شد. بیشترین میانگین غلظت آهن شیرابه در نیمرخ‌های HC و HA به ترتیب با مقادیر ۱۲۸۳۹ و ۳۴۲۱/۶ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. بیشترین میانگین غلظت آلومینیم شیرابه در نیمرخ‌های HC و HB با مقادیر ۴۱۱۳/۸ و ۱۹۹۹/۰۸ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد.

بررسی‌های کانی‌شناسی

پراش پرتوی ایکس

نتایج پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها حضور کانی ثانویه سولفاتی هیدرونیوم ژاروسیت ناشی از اکسایش پیریت در بخش سطحی انباشته شماره ۷ را نشان داد (شکل ۳). کانی‌های هیدرونیوم ژاروسیت و گوتیت به ترتیب با فراوانی کیفی ۱/۹ و ۵ درصد از جمله کانی‌های ثانویه برآمده از ترسیب زهاب اسیدی است. ساختار بلوری کانی‌های سولفاتی به صورت سلسله مراتبی از چیدمان و بسپارش/پلیمرشدگی واحدهای چار و هشت وجهی شامل (۱) چند وجهی‌های مجزا، (۲) خوشه‌های محدود، (۳) زنجیره‌های نامحدود، (۴) ورقه‌های نامحدود و (۵) چهارچوب‌های نامحدود ساخته می‌شوند [۱].

تجزیه شیمیایی نقطه‌ای و تصویرگیری با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CamScan MV2300 در دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران انجام شد. قله‌های رامان با استفاده از لیزر Nd: YAG در طول موج ۵۳۲ نانومتر، دستگاه Takram P50C0R10-Teksan در آزمایشگاه رامان دانشگاه شهید بهشتی تهیه شد. شاخص اشباع (S.I.) کانی‌های ثانویه و گونه‌زایی نمونه‌های شیرابه با استفاده از نرم‌افزار PHREEQC، مجهز به پایگاه داده WATEQ4F پیش‌بینی شد [۱۹].

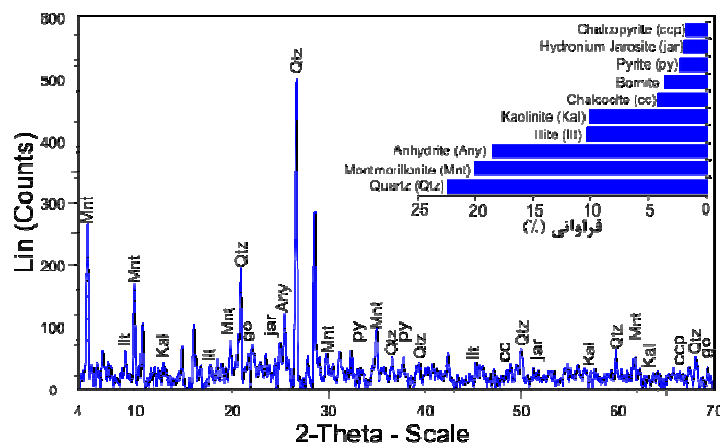
بحث و بررسی

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی شیرابه

مقدار pH شیرابه‌ها در نیمرخ‌های HA، HB و HC به ترتیب در گستره ۲،۲۹ تا ۲،۶۴، ۲،۷۸ تا ۳،۶۸ و ۱،۴۷ تا ۴،۲۳ و ویژگی اسیدی آنها را نشان داد (جدول ۱). غلظت بالای سولفات در گستره ۸،۳ تا ۲۸۶ گرم بر لیتر به همراه غلظت بالای آهن در گستره ۱۲۰/۹ تا ۷۰۸۶۰ میلی‌گرم بر لیتر بیانگر از اکسایش پیریت و تولید زهاب اسیدی در این انباشته است. شیرابه HC1S با کمترین pH، بیشترین پتانسیل اکسایش-کاهش، بیشترین غلظت سولفات و آهن، بیشترین شدت اکسایش پیریت در بین سایر نمونه‌ها را نشان داد. با تغییر مقدار pH طی نفوذ شیرابه به عمق انباشته، ترسیب کانی‌های سولفات

جدول ۱ مقادیر پارامترها و غلظت عناصر در شیرابه (تعداد ۱۹ نمونه) به‌دست آمده از آزمون فروشویی مواد انباشته شماره ۷، معدن میدوک.

پارامتر واحد	HA			HB			HC		
	حداقل	میانگین	بیشینه	کمینه	میانگین	بیشینه	کمینه	میانگین	بیشینه
pH	۲،۲۹	۲،۴۴	۲،۶۴	۲،۷۸	۳،۱۵	۳،۶۸	۱،۴۷	۲،۷۶	۴،۲۳
ORPmV	۴۳۰	۴۵۲،۶	۴۷۹	۳۳۴	۳۵۹،۸	۴۲۹	۲۶۵	۳۸۹،۸	۴۸۰
ECmS,cm	۶،۶۸	۱۱،۰۴	۱۶،۳۵	۶،۵۲	۹،۵۳	۱۲،۴۶	۲،۵۴	۱۱	۲۴،۱
SO ₄ ²⁻ g/L	۸،۵	۲۲،۰۲	۴۲،۴	۸،۳	۱۶،۲۸	۲۶،۲	۳،۹۵	۵۶،۳۷	۲۸۶
Almg/L	۶۷۴	۱۴۹۷،۰۸	۳۱۴۵	۸۳۰	۱۹۹۹،۰۸	۲۹۷۷	۱۲۲۲	۴۱۱۳،۸	۱۵۰۲۳
Cumg/L	۱۱۴۴	۱۷۲۰،۳	۲۰۹۴	۳۱۲۵	۳۰۴۴،۸	۴۶۹۳	۳۴،۷۸	۷۱۹،۷	۲۹۱۵
Femg/L	۱۱۳۰	۳۴۲۱،۶	۴۷۱۰	۲۷۰	۱۰۴۷،۵	۱۷۰۰	۱۲۰،۹	۱۲۸۳۹	۷۰۸۶۰
Kmg/L	۰،۶۷	۱،۶۱	۳،۰۹	۰،۴۶	۲۴،۳۴	۹۰،۹	۱،۲۲	۸۰،۳	۱۳،۹

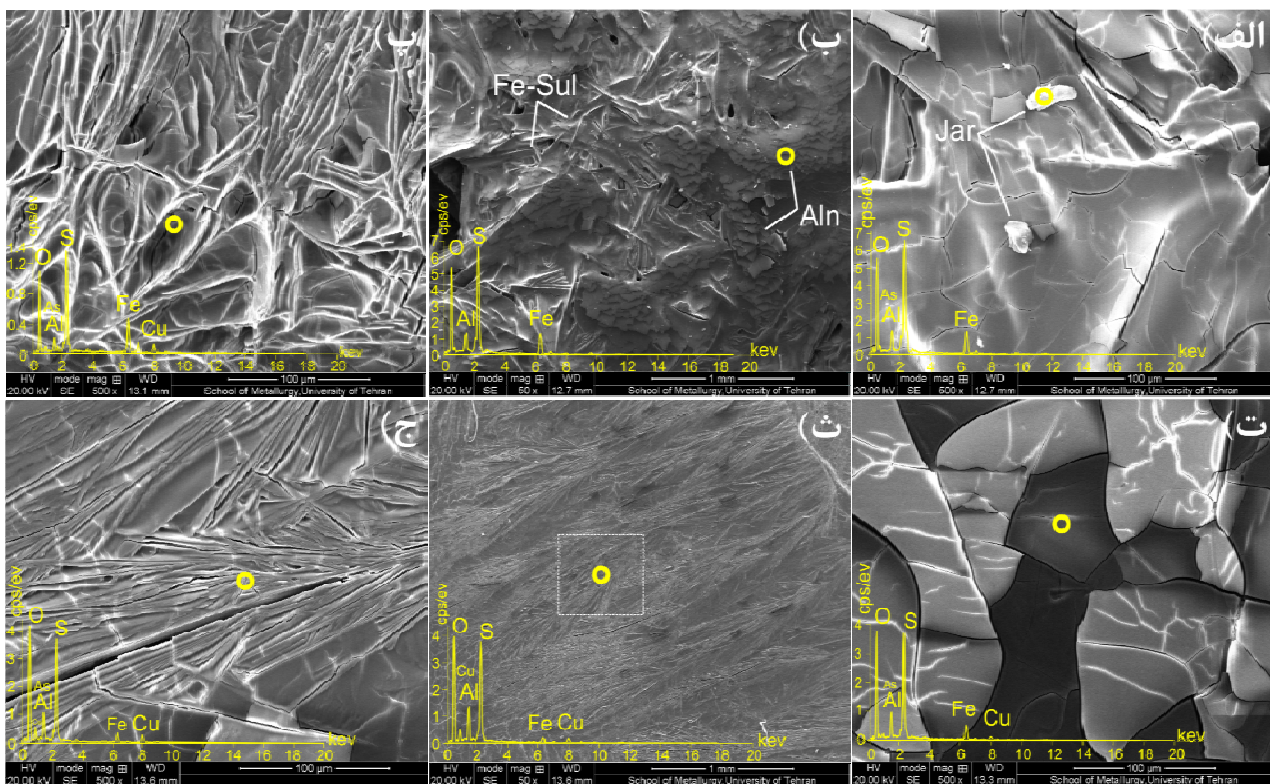


شکل ۳ نتایج پراش پرتوی ایکس نمونه خاک (HC1S) در بخش به شدت هوازده نیمرخ HC از انباشته شماره ۷.

میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای شناسایی نوع و ترکیب کانی‌های ثانویه همراه با نمونه‌های رسوب HC1S، HA3 و HB1 از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. با مقایسه ریخت‌شناسی و نتایج تجزیه شیمیایی نقطه‌ای، کانی‌های ژاروسیت و آلونژن نمونه HC1S شناسایی شد (شکل‌های ۴ الف و ب). کانی آلونژن به صورت گل کلمی و سفید رنگ با بلورهای الیافی در نمونه‌های دستی قابل تشخیص است. شکل تیغه‌ای بلورهای آلونژن در تصاویر SEM و تشکیل آن در محیط‌های اکسایش پیریت همراه با مسکویت در بررسی‌های پیشین گزارش شده است [۲۰]. حضور سولفات‌های آهن از جمله کوکئیمبیت و فری کوپاپیت در نمونه HA3 نشان از شدت اکسایش پیریت در عمق ۱۵۰ سانتی‌متری نیمرخ HA دارد (شکل‌های ۴ پ و ت). بلورهای تیغه‌ای شکل و در هم پیچیده از مشخصه‌های بلور کوکئیمبیت هستند [۲۱]. حضور کانی‌های سولفات آهن و آلومینیم در نمونه‌های HC1S و HA3 با مقادیر بالای آهن و آلومینیم شیرابه در این نیمرخ‌ها همخوانی دارد (جدول ۱). تصویر SEM در نمای

بزرگتر از نمونه HB1، رشته‌هایی از کانی‌های ثانویه با ترکیب سولفات‌های مس و آلومینیم را نشان می‌دهد. افزایش بزرگنمایی تصویر احتمال همراهی بلورهای رشته‌ای آنتلریت و بروکانتیت را نشان می‌دهد (شکل ۴ ج). بر اساس ترکیب شیمیایی، همراهی آلومینیم با سولفات مس نیز به اثبات رسید. شکل‌های بلوری رشته‌ای و مخلوط در تصاویر SEM ناشی از کانی‌های مربوط به خوردگی مس از جمله آنتلریت و بروکانتیت گزارش شده است [۲۲]. حضور سولفات‌های مس در نمونه HB1 با بیشترین غلظت شیرابه مس در نیمرخ HB همخوانی دارد. همچنین، سولفات‌های مس بروکانتیت و آنتلریت به راحتی با توجه به رنگ سبز آنها در نمونه رسوب قابل تشخیص هستند (شکل ۲). کانی‌های ثانویه گل کلمی ممکن است به صورت خالص تشکیل شوند، ولی اغلب در طبیعت به صورت مخلوط‌هایی پیچیده از چند کانی یافت می‌شوند. بنابراین شناسایی دقیق آن‌ها نیازمند ترکیبی از روش‌های دستگاهی است.

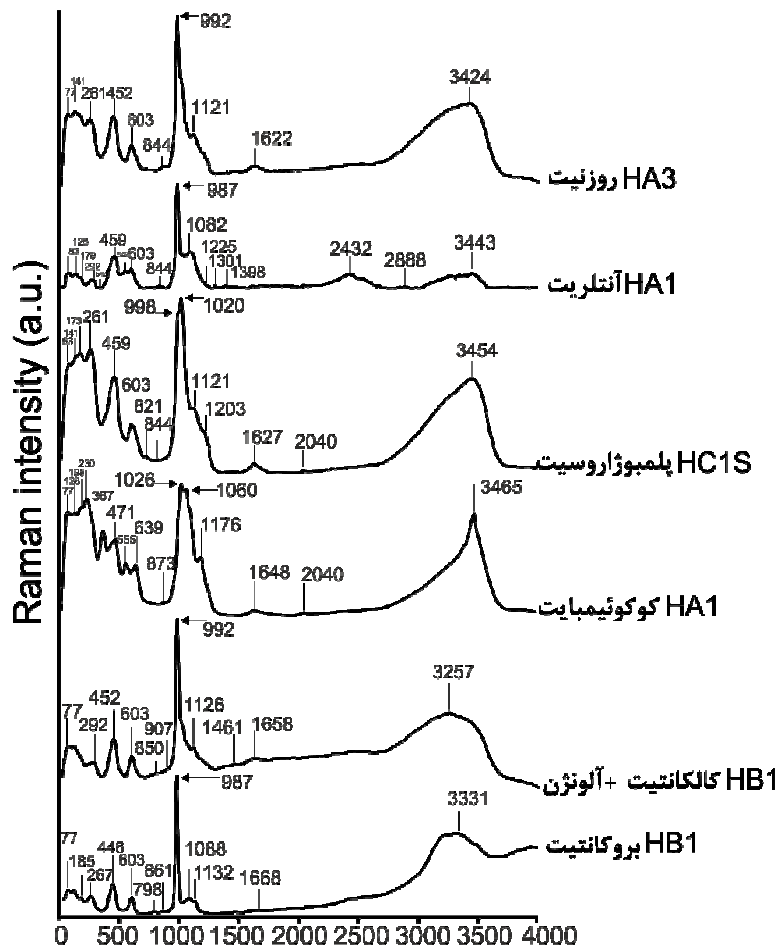


شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی و تجزیه شیمیایی نقطه‌ای (الف) ژاروسیت (نمونه HC1S)، (ب) آلونژن (Aln) و سولفات آهن (Fe-Sul)، (پ) کوکئیمبیت، (ت) فری کوپاپیت، (ث) سولفات‌های آلومینیم و مس. گستره مشخص شده در تصویر ج آورده شده است، (ج) آنتلریت.

قله سنجی رامان

مد خمشی آب در ارتباط است. همچنین، قله رامان در ۳۴۶۵ بر سانتی متر به نوسان های مد کششی آب نسبت داده می شود. ساختار کانی های خانواده ژاروسیت براساس پیوند بین واحدهای هیدروکسیل و اکسیژن های گروه سولفات قابل تشخیص است. چاروجهی های سولفات تحت تاثیر کاتیون هشت وجهی قرار داشته و متاثر از کاتیون تک بار است [۲۴]. مد خمشی ۷_۲ در ۴۵۹ بر سانتی متر دیده شد. مد کششی متقارن سولفات، ۷_۱، در قله رامان برای کانی پلمبوژاروسیت در مکان های ۹۹۸ و ۱۰۲۰ بر سانتی متر ثبت شد. نوارهای کششی نامتقارن سولفات، ۷_۳، برای پلمبوژاروسیت در مکان های ۱۱۲۱ و ۱۲۰۳ بر سانتی متر دیده شد. نوع کاتیون در خانواده ژاروسیت باعث تغییر مکان قله های کششی متقارن و نامتقارن سولفات در قله رامان می شود [۲۴]. در نمونه رسوب HA3، مد کششی متقارن گروه سولفات، ۷_۱ قله رامان، برای روزنیت به وسیله قله شدید در ۹۹۲ بر سانتی متر شناسایی شد.

قله سنجی رامان بر رسوب های شیرابه در تایید نتایج مربوط به شناسایی کانی های سولفاتی در بررسی های XRD و SEM انجام شد. از مقایسه قله های رامان با قله های مراجع [۲، ۲۳-۲۶]، سولفات های آهن شامل کوکوئیمبیت، روزنیت و پلمبوژاروسیت، سولفات آلومینیم شامل آلونژن و سولفات های مس شامل کالکانتیت، بروکانتیت و آنتلریت شناسایی شدند (جدول ۲ و شکل ۵). قله های رامان برای کانی کوکوئیمبیت در گستره ۳۰۰ تا ۸۰۰ بر سانتی متر، پیچیدگی ناحیه کششی نامتقارن مربوط به خمش، ۷_۲ را نشان می دهند. قله های شدید رامان مربوط به مد خمشی ۷_۲ در عدد موج های ۳۶۷، ۴۷۱ و ۵۵۵ بر سانتی متر دیده شد. مشاهده چند قله در این گستره می تواند به دلیل کاهش تقارن آنیون سولفات و هم ارز نبودن همه آنیون های سولفات در ساختار کوکوئیمبیت باشد [۲۳]. قله شدید رامان در ۲۳۰ بر سانتی متر به ارتعاش های کششی FeO مربوط است. قله متوسط رامان در ۱۶۴۸ بر سانتی متر با



شکل ۵ قله های رامان شامل قله های شاخص سولفات های مورد بررسی در انباشته شماره ۷ معدن میدوک.

جدول ۲ قله‌های ارتعاشی اصلی در طیف رامان نمونه‌های سولفات ثانویه همراه انباشته شماره ۷، معدن مس میدوک.

M-O حالت شبکه	قله ارتعاشی H ₂ O			قله ارتعاشی SO ₄				کانی
	جنبشی	خمشی	کششی	ν ₄	ν ₃	ν ₂	ν ₁	
۲۶۱	۸۲۱	۱۶۲۷	۳۴۵۴	۶۰۳	۱۱۲۱ ۱۲۰۳	۴۵۹	۹۹۸ ۱۰۲۰	پلمبوژاروسیت
۲۳۰	۸۷۳	۱۶۴۸	۳۴۶۵	۶۳۹	۱۱۷۶	۴۷۱، ۳۶۷ ۵۵۵	۱۰۲۶ ۱۰۶۰	کوکونیمبیت
۲۶۱	-	۱۶۲۲	۳۴۲۴	۶۰۳	۱۱۲۱	۴۵۲	۹۹۲	روزنیت
۲۹۲ ۱۲۸	۸۵۰	۱۴۶۱ ۱۶۵۸	۳۲۵۷	۶۰۳	۱۱۲۶	۴۵۲	۹۹۲	کالکانتیت + آلونزن
۴۴۶	۷۹۸ ۸۶۱	۱۶۶۸	۳۳۳۱	۶۰۳	۱۰۸۸ ۱۱۳۲	۴۴۶	۹۸۷	بروکانتیت
۲۹۲	۸۴۴	۱۳۰۱ ۱۳۹۸	۳۴۴۳	۶۰۳	۱۰۸۲ ۱۲۲۵	۴۵۹	۹۸۷	آنتلریت

داشت که قله رامان به علت مد ν₂ سولفات به طور قابل توجهی با مد کششی Cu-O مخلوط شده است.

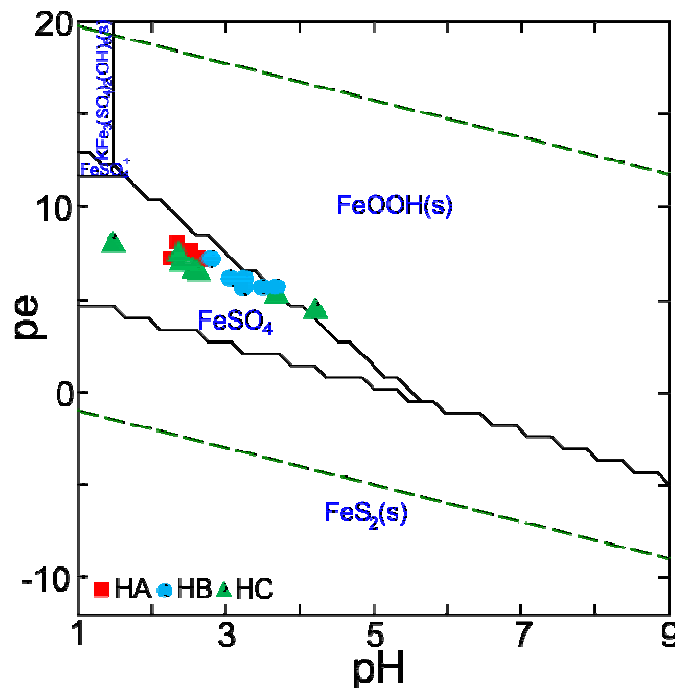
مدل‌سازی زمین شیمیایی شیرابه

توزیع گونه‌های آهن به مقادیر pH وابسته است. در مقادیر pH کمتر از ۳/۵، کمپلکس سولفات FeSO₄⁺ گونه غالب آهن سه ظرفیتی در فاز محلول شیرابه است (شکل ۶). در فاز رسوب، با افزایش مقادیر پتانسیل اکسایش-کاهش، احتمال رسوب کانی پتاسیم ژاروسیت برای آهن سه ظرفیتی وجود دارد. با افزایش مقادیر pH، احتمال ترسیب آهن سه ظرفیتی محلول به صورت کانی گوتیت وجود دارد. همچنین، FeSO₄ گونه غالب آهن دو ظرفیتی در فاز محلول شیرابه است. در بیشتر نمونه‌ها، FeSO₄ کمپلکس غالب است و در برخی از آن‌ها از جمله نمونه HC2 امکان ترسیب کانی گوتیت وجود دارد. بر اساس مقادیر برآورده شده برای شاخص اشباع (جدول ۳)، سولفات‌های آهن سه ظرفیتی شامل ژاروسیت آرسنیک-سرب و پلمبوژاروسیت در نمونه‌های شیرابه در حالت ابر اشباع قرار دارند. سولفات‌های آهن دو ظرفیتی شامل ملانتریت و سیدروتیل در برخی از نمونه‌های شیرابه کمی حالت ابر اشباع دارند. اکسی-هیدروکسیدهای آهن شامل گوتیت و هماتیت در شیرابه انباشته به صورت ابر اشباع هستند. سولفات‌های آلومینیم شامل آلونیت، باسالونیت و جوربانیت همراه با هیدروکسیدهای آلومینیم گیبسیت و بوهمیت در برخی از نمونه‌های شیرابه در حالت ابر اشباع قرار دارند. سولفات‌های مس از جمله

مد خمشی متقارن ν₂ و مد ν₃ قله رامان به ترتیب در ۴۵۹ و ۱۱۲۱ بر سانتی‌متر ثبت شد. مدهای نوسانی کششی و خمشی آب به ترتیب در عدد موج‌های ۳۴۲۴ و ۱۶۲۲ بر سانتیمتر دیده شدند [۲]. قله رامان در ۹۹۲ بر سانتی‌متر به نوسان کششی متقارن ν₁ نسبت داده می‌شود. نوسان کششی نامتقارن ν₃ در ۱۱۲۶ cm⁻¹ قابل مشاهده است. قله رامان در ۳۲۵۷ بر سانتی‌متر مربوط به نوسان کششی آب است [۲۵]. در نمونه مورد بررسی برای بروکانتیت، قله‌های در ۱۰۸۸ و ۱۱۳۲ بر سانتی‌متر برای مد ν₃، قله ۹۸۷ بر سانتی‌متر برای ν₁ و قله ۶۰۳ بر سانتی‌متر مربوط به مد ν₄ هستند که حضور گروه‌های سولفات در ساختار کانی مورد بررسی را نشان می‌دهند. نوارهای مد کششی Cu-O در گستره ۳۷۰ تا ۵۱۰ بر سانتی‌متر حضور دارد و با شدتی کمی بیش از گروه OH در ترکیب شیمیایی بروکانتیت ظاهر می‌شوند. قله رامان، مد کششی متقارن ν₁ برای آنتلریت را در ۹۸۷ بر سانتی‌متر نشان داد. مد کششی نامتقارن ν₃ در ۱۰۸۲ و ۱۲۲۵ بر سانتی‌متر و ν₄ در ۶۰۳ بر سانتی‌متر دیده شدند. قله رامان برای بروکانتیت و آنتلریت در طول موج‌های پایین، به ویژه برای ν₂ بسیار مشابه است [۲۶]. قله رامان بسامد بالا در ۱۱۲۶ بر سانتی‌متر مربوط به مد نامتقارن سولفات، ν₃ است. در حالی که شدیدترین قله رامان در ۹۹۲ بر سانتی‌متر دیده شد که مربوط به مد کششی متقارن سولفات، ν₁ است. سایر قله‌های کالکانتیت برای مدهای خمشی سولفات خارج از صفحه (ν₂) و در صفحه (ν₄) به ترتیب در ۴۵۲ و ۶۰۳ بر سانتی‌متر دیده شد. این نکته را باید در نظر

در گستره ۳/۴۶- تا ۰/۲۳ و آنکلیزیت ($PbSO_4$) با شاخص اشباع ۱/۶۸- تا ۰/۵۹ در نمونه‌های شیرابه اشاره کرد. ترسیب کانی‌های اسکروودیت و پلمبوژاروسیت با حلالیت بسیار کم به ترتیب با لگاریتم ثابت حلالیت ۲۵/۸۳- و ۲۸/۴۳-، موجب تثبیت عناصر آرسنیک و سرب محلول در شیرابه انباشته می‌شود. سنگ گچ با شاخص اشباع ۰/۹۸- تا ۰/۵ در برخی از نمونه‌های شیرابه ابر اشباع است.

کالکانتیت، آنتلریت و بروکانتیت در هیچ نمونه‌ای از شیرابه ابر اشباع نیستند. همچنین، سولفات‌های آهن و آلومینیم شامل کوکوئیمبیت، فری کوپاپیت، هیدرونیوم ژاروسیت و آلونژن در هیچ نمونه‌ای از شیرابه در حالت ابر اشباع قرار ندارند. بنابراین، بیشتر آهن به صورت کمپلکس‌های محلول به عمق انباشته منتقل می‌شود. از کانی‌های ثانویه آرسنیک و سرب، می‌توان به ابر اشباع بودن اسکروودیت ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) با شاخص اشباع



شکل ۶ نمودار pe-pH شیرابه‌های Fe-S-K-O-H برای میانگین لگاریتم فعالیت Fe^{2+} ، K^+ و SO_4^{2-} به ترتیب برابر با ۲/۲۵-، ۴/۲۱- و ۱/۹۲-.

جدول ۳ پیش‌بینی تشکیل کانی‌های ثانویه آهن، آلومینیم و مس در ۱۹ نمونه شیرابه مربوط به انباشته شماره ۷ میدوک.

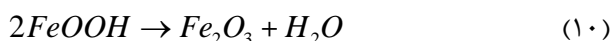
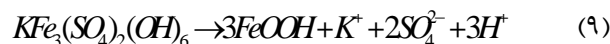
کانی ثانویه	فرمول شیمیایی	کمینه	میانگین	بیشینه	میانه	انحراف معیار
کوکوئیمبیت	$Fe_{1.47}Al_{0.53}(SO_4)_3 \cdot 9.65(H_2O)$	-۲۰/۵	-۱۲/۵۸	-۶/۵۱	-۱۲/۶۶	۳/۱۴
PbAs ژاروسیت	$(H_3O)_{0.68}Pb_{0.32}Fe_{2.86}(SO_4)_{1.69}(AsO_4)_{0.31}(OH)_{5.59}$	-۴/۹۵	-۰/۹۴	۲/۰۶	-۱/۵۷	۱/۹۲
پلمبوژاروسیت	$Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-۱۵/۳۲	۰/۰۰۱	۱۵/۲۵	۸/۸۵	۱۳/۰۷
گوتیت	FeOOH	-۰/۳۷	۰/۹۶	۱/۷۶	۱/۰۵	۰/۵۸
هماتیت	Fe ₂ O ₃	۱/۳۱	۳/۹۴	۵/۵۲	۴/۱	۱/۱۶
روزنیت	FeSO ₄ ·4H ₂ O	-۴/۴۷	-۲/۱۶	-۰/۰۷	-۲/۱۱	۰/۸۹
سیدروتیل	FeSO ₄ ·5H ₂ O	-۴/۲	-۱/۹	۰/۱۶	-۱/۸۴	۰/۸۸
آلونیت	Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	-۵/۷۴	۰/۹	۱۰/۲۴	-۰/۲۹	۴/۳۱
آلونژن	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	-۷/۱۸	-۵/۸۷	-۴/۲۹	-۵/۹۱	۰/۶۳
بوهمیت	AlOOH	-۷/۴۶	-۳/۲۳	۲/۰۱	-۴/۰۶	۲/۲۳
کالکانتیت	CuSO ₄ ·5H ₂ O	-۳/۳۱	-۱/۹۲	-۰/۹۳	-۱/۶۵	۰/۸
آنتلریت	Cu ₃ (OH) ₄ SO ₄	-۱۲/۲۷	-۶/۸	-۲/۰۴	-۶/۹۱	۳/۲۱
بروکانتیت	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	-۱۸/۴۲	-۱۰/۸۳	-۳/۹	-۱۱/۲۲	۴/۷



در pH های بیشتر از ۴/۵ و کمتر از ۶، هیدروکسیدهای آهن از جمله گوتیت بر اساس فرآیند آبکافت تشکیل می‌شود (واکنش ۸). در نتیجه این واکنش تعادلی سه مول اسید تولید و یا مصرف می‌شود.



کانی‌های پتاسیم ژاروسیت به کندی و در مدت زمان طولانی دگرسان و به گوتیت تبدیل می‌شوند (واکنش ۹). این تبدیل با تولید ۳ مول اسید همراه است. آهن دو ظرفیتی در آخرین مرحله با گذشت زمان طولانی از گوتیت به هماتیت دگرسان می‌شود (واکنش ۱۰).

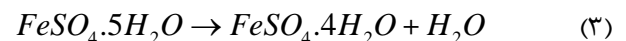
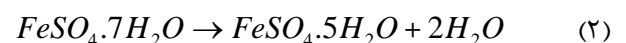
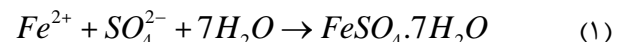


امکان ترسیب و انحلال دوباره برخی دیگر از کانی‌های ثانویه شامل هالوتریکیت، کالکانتیت و سنگ گچ به ترتیب برپایه واکنش‌های (۱۱) تا (۱۳) در انباشته شماره ۷ میدوک وجود دارد.

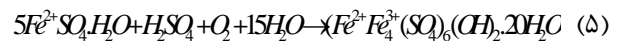
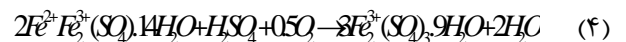


مدل مفهومی تشکیل کانی‌های ثانویه

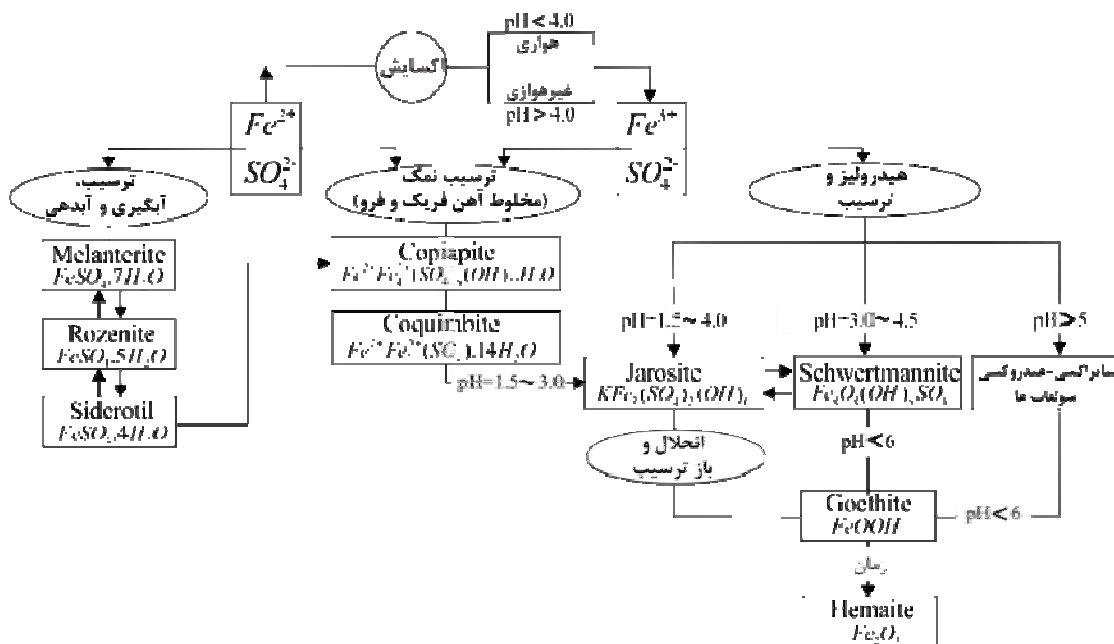
تعادل‌های پیچیده موجود که وابسته به pH، دما، فشار بخار آب، غلظت‌های اسید و یون‌های آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی آب منفذی است بر تشکیل کانی‌های سولفات آهن اثر گذار است [۵، ۱۴، ۲۷، ۲۸]. حضور آهن دو ظرفیتی ناشی از اکسایش پیریت در شیرابه منجر به تشکیل سولفات‌های آهن دو ظرفیتی طی فرآیندهای ترسیب، آبگیری و آب‌زدایی می‌شود (شکل ۷). بر اساس تغییرات دما و رطوبت نسبی، چرخه آب‌زدایی منجر به تبدیل ملانتریت به سیدروتیل می‌شود:



بر اساس شرایط هوازی یا بی‌هوازی، اکسایش آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در محلول آب منفذی رخ می‌دهد. بنابراین، سولفات‌های آهن مرکب دو ظرفیتی و سه ظرفیتی شامل کوکوئیمبیت و کوپاپیت به ترتیب برپایه واکنش‌های (۴) و (۵) از آب منفذی رسوب می‌نماید.



در pH های کمتر از ۴/۵، سولفات‌های آهن سه ظرفیتی ژاروسیت، پلمبوژاروسیت و شرتمانیت در نتیجه فرآیندهای ترسیب تشکیل می‌شود:



شکل ۷ مراحل تشکیل کانی‌های ثانویه در انباشته باطله شماره ۷، معدن مس میدوک.

[2] Buzatu A., Dill H.G., Buzgar N., Damian G., Maftai A.E., Apopei A.I., "Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) - Acid mine drainage and climatological approach", Science of the Total Environment 542 (2016) 629–641.

[3] Maki Zadeh M. A., Taghipour B., Salafzoon M., Reza Zadeh H., "Mineralogy and geochemistry of the hydrate sulfate minerals in relation to the black shales, Qroqchy, Mymeh, Isfahan", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (3) (2016) 595–604.

[4] Bigham J.M., Nordstrom D.K., "Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters", Review in Mineralogy and Geochemistry 40 (2000) 351–403

[5] Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S.J., Winland R.L., Wolf M., "Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters", Geochimica Cosmochimica Acta 60 (1996) 2111–2121

[6] Dold B., "Acid rock drainage prediction: A critical review", Journal of Geochemical Exploration 172 (2017) 120–132.

[7] Carrero S. Pérez-López R., Fernandez-Martinez A., Cruz-Hernández P., Agnieszka C., Poulain A., "The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage", Chemical Geology 417 (2015) 414–423.

[8] Jamieson H. E., Robinson C., Alpers C. N., McCleskey R. B., Nordstrom D. K., Peterson R. C., "Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California", Chemical Geology 215 (2005) 387–405

[9] Klingelhöfer G., Morris R. V., Bernhardt B., Schröder C., Rodionov D. S., de Souza Jr. P. A., Yen A., Gellert R., Evlanov E. N., Zubkov B., Foh J., Bonnes U., Kankleit E., Gütlich P., Ming D. W., Renz F., Wdowiak T., Squyres S. W., Arvidson R. E., "Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer", Science 306 (2004) 5702 1740–1745

[10] Shi X-Zh., Lau I. C., Aspandiar M., "Comparison of PLSR modelling and indicative mineral mapping of airborne hyperspectral imagery for acid sulphate soil assessment", International Journal of Remote Sensing 35 (2014) 1309–1330

[11] Zabcic N., Rivard B., Ong C., Mueller A., "Using airborne hyperspectral data to characterize the surface pH and mineralogy of pyrite mine tailings", International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation 32 (2014) 152–162

کانی‌های ثانویه از جمله ژاروسیت و شترمانیت به عنوان ته‌نشین کننده موقت عناصر جزئی سرب، آرسنیک و کروم از طریق فرآیند هم‌رسوبی عمل می‌کنند [۲۵]. همراهی آلومینیم (۲/۹۲ درصد وزنی) و مس (۰/۶ درصد وزنی) با سولفات‌های آهن نیز تعیین شد (شکل ۴ ب). همراهی مس (۶/۹۴ درصد وزنی) و آرسنیک (۰/۴۸ درصد وزنی) با کانی کوکوئیمبیت نیز تایید شد (شکل ۴ پ). کوکوئیمبیت در مقایسه با سایر سولفات‌ها نقش بیشتری در بازداشت آرسنیک دارد [۲۱]. ترکیب شیمیایی فری کوپیاپیت به ترتیب همراهی مس (۴/۶۵ درصد وزنی)، آلومینیم (۳/۸۵ درصد وزنی) و آرسنیک (۰/۲۶ درصد وزنی) را تایید نمود (شکل ۴ ت). کانی‌های گروه کوپیاپیت قابلیت همراهسازی فلزات سنگین با خود را دارند [۲۱]. همچنین، همراهی سرب (۰/۷۲ درصد وزنی) با سولفات‌های مس نیز تعیین شد (شکل ۴ ج).

برداشت

این پژوهش گامی اولیه برای تهیه نقشه‌های pH خاک و کانی‌های ثانویه با استفاده از روش‌های پردازش تصاویر است. نقشه‌های تصویری به ارزیابی آثار انباشته باطله معدن طی زمان کمک می‌کند. برنامه‌های پایشی در شناسایی مناطق پرخطر و مدیریت زیست‌محیطی معدن موثر است. ویژگی‌های آب زمین شیمی آب منفذی از مهمترین عوامل کنترل کننده کانی‌شناسی اکسی-هیدروکسی سولفات‌ها در انباشته شماره ۷ معدن میدوک است. مقادیر pH پایین، غلظت‌های بالای سولفات، آهن و آلومینیم منجر به تشکیل سولفات‌های آهن از جمله کوکوئیمبیت، پلمبوژاروسیت و روزنیت شده است. سولفات‌های آهن سه ظرفیتی در بخش‌های با شدت اکسایش بیشتر توسط طیف‌سنجی رامان به خوبی شناسایی شدند. کمپلکس $FeSO_4^+$ و گونه $FeSO_4$ به ترتیب از مهمترین گونه‌های آهن دو و سه ظرفیتی همراه با فاز محلول هستند. با توجه به بارش‌های اندک، انتقال گونه‌های محلول توسط آب منفذی به اعماق انباشته به کندی صورت می‌گیرد. اقلیم گرم و خشک منطقه معدن بر فرآیندهای آب‌زدایی و تشکیل سولفات‌های ثانویه اثر دارد. تشکیل کانی‌های ثانویه اسکورودایت و پلمبوژاروسیت با ثابت‌های حلالیت بسیار پایین منجر به خارج‌سازی آرسنیک و سرب از فاز محلول و تثبیت آن‌ها می‌شود. سولفات‌های فری کوپیاپیت و کوکوئیمبیت بیشترین نقش را در بازداشت آرسنیک از محلول دارند.

مراجع

[1] INAP, "The International Network for Acid Prevention. Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide)", 2009, <<http://www.gardguide.com/>>.

- [22] Noli F., Misaelides P., Hatzidimitriou A., Pavlidou E., Kokkoris M., "Investigation of artificially produced and natural copper patina layers" *Journal of Material Chemistry* 13 (2003) 114–120.
- [23] Frost R. L., Zigovecki Gobac Z., López A., Xi Y., Scholz R., Lana C., Malena Fernandes Lima R., "Characterization of the sulphate mineral coquimbite, a secondary iron sulphate from Javier Ortega mine, Lucanas Province, Peru – Using infrared, Raman spectroscopy and thermogravimetry", *Journal of Molecular Structure* 1063 (2014) 251–258
- [24] Frost R. L., Wills R. A., Weier M. L., Martens W., Mills S. "A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites", *Spectrochimica Acta Part A* 63 (2006) 1–8
- [25] Kosek F., Culka A., Zacek V., Laufek F., Skoda R., Jehlicka J., "Native alunogen: A Raman spectroscopic study of a well-described specimen", *Journal of Molecular Structure* 1157 (2018) 191–200
- [26] Apopei A. I., Buzgar N., Gheorghe D., Buzatu A., "The Raman study of weathering minerals from the Coranda-Hondol open pit (Certej gold-silver deposit) and their photochemical degradation products under laser irradiation", *The Canadian Mineralogist* 52 (2014) 1027-1038.
- [27] Quispe D., Pérez-López R., Acero P., Ayora C., Nieto J. M., "The role of mineralogy on element mobility in two sulfide mine tailings from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain)" *Chemical Geology* 345 (2013) 119–129.
- [28] Liua Q., Chena B., Haderleinc S., Gopalakrishnan G., Zhou Y. "Characteristics and environmental response of secondary minerals in AMD from Dabaoshan Mine, South China", *Ecotoxicology and Environmental Safety* 155 (2018) 50–58.
- [29] Kosek F., Culka A., Jehlicka J., "Raman spectroscopic study of six synthetic anhydrous sulfates relevant to the mineralogy of fumaroles", *Journal of Raman Spectroscopy* (2018) 1-12.
- [30] Kahlenberg V., Braun D.E., Kruger H., Schmidmair D., Orlova M., "Temperature and moisture-dependent studies on alunogen and the crystal structure of meta-alunogen determined from laboratory powder diffraction data", *Physics Chemistry and Mineralogy* 44 (2017) 95-107.
- [31] Wang A., Zhou Y., "Experimental comparison of the pathways and rates of the dehydration of Al-, Fe-, Mg- and Ca-sulfates under Mars relevant conditions", *Icarus* 234 (2014) 162–173.
- [12] Civeira M., Oliveira M. L. S., Hower J. C., Agudelo-Castañeda D. M., Taffarel Silvio R., Ramos C. G., Kautzmann R. M., Silva L. F. O., "Modification, adsorption, and geochemistry processes on altered minerals and amorphous phases on the nanometer scale: examples from copper mining refuse, Touro, Spain", *Environmental Science Pollutant Research* 23 (2016) 6535–6545
- [13] Sobron P., Alpers C. N., "Raman Spectroscopy of Efflorescent Sulfate Salts from Iron Mountain Mine Superfund Site, California", *ASTROBIOLOGY* 13 (2013) 3 270-278.
- [14] Parviainen A., Cruz-Hernández P., Pérez-López R., Nieto J. M., Delgado-López J. M., "Raman identification of Fe precipitates and evaluation of As fate during phase transformation in Tinto and Odiel River Basins", *Chemical Geology* 398 (2015) 22–31.
- [15] Richards J. P., Sholeh A., "The Tethyan Tectonic History and Cu-Au Metallogeny of Iran", *Economic Geologist Special Publication*, (2016) 193-212.
- [16] Shahhosseini M., Doulati Ardejani F., Amini M., Ebrahimi L., Mohebi Poorkani A., "Environmental geochemistry of As and Pb in a copper low-grade dump, Miduk copper mine, Kerman province, SE Iran", *Journal of Geochemical Exploration* 198 (2019) 54–70.
- [17] Smart R., Skinner B., Levay G., Gerson A., Thomas J., Sobobieraj H., Schumann R., Weisener C., Weber P., Miller S., Stewart, W., "ARD test handbook: project P387A prediction and kinetic control of acid mine drainage", In: *Predict. Kinet. Control Acid Mine Drainage*, (2002) Proj. P387A 42.
- [18] Rull F., Guerrero J., Venegas G., Gázquez F., Medina J., "Spectroscopic Raman study of sulphate precipitation sequence in Rio Tinto mining district (SW Spain)", *Environmental Science Pollution Research* 21 (2014) 6783–6792.
- [19] Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., "PHREEQC (Version 3)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations", In: *Model. Tech. B.* (2013).
- [20] Elisa M., Gomes P., Favas P. J.C., "Mineralogical controls on mine drainage of the abandoned Ervedosa tin mine in north-eastern Portugal", *Applied Geochemistry* 21(2006) 1322–1334
- [21] Romero A., Gonzalez I., Galan E., "The role of efflorescent sulfates in the storage of trace elements in stream waters polluted by acid mine-drainage: The case of Pena Del Hierro, southwestern Spain", *The Canadian Mineralogist* 44 (2006) 1431-1446.