

ارزیابی پتانسیل تولید زهاب اسیدی بر اساس روش‌های استاتیک در یکی از انباشته‌های کم عیار معدن مس میدوک

مجید شاه‌حسینی^۱، فرامرز دولتی ارده‌جانی^{۲*}، مهدی امینی^۳، لونا ابراهیمی^۴، عباس محبی پورکانی^۵

^۱ دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، m.shahhosseini@ut.ac.ir

^۲ دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، fdoulati@ut.ac.ir

^۳ دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، mamini@ut.ac.ir

^۴ مرکز تحقیق و توسعه هیدرومتالورژی، مجتمع مس شهربابک، معدن مس میدوک، کرمان، ebrahimi_1@nicico.com

^۵ واحد لیچینگ، مجتمع مس شهربابک، معدن مس میدوک، کرمان، Mohebi_a@nicico.com

(دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۰۱ و پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۵)

چکیده

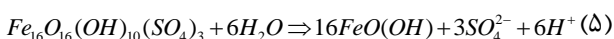
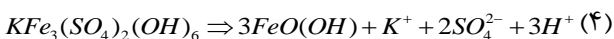
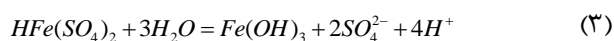
اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت مهم‌ترین منبع تولیدکننده اسید در باطله‌های معدنی به شمار می‌رود. علاوه بر پیریت، اکسایش سایر کانی‌های سولفیدی مانند کوولیت، کالکوپیریت و گالن نیز منجر به تولید اسید می‌شود. انباشته‌های باطله معادن با مقادیر بالای کانی‌های سولفیدی ممکن است در نتیجه فرآیندهای اکسایش و در ادامه هیدرولیز، زهاب اسیدی تولید کند. بنابراین میزان تولید و خنثی‌سازی باطله‌های انباشته شماره ۷ معدن میدوک با استفاده از آزمون‌های استاتیک متداول از جمله اسید- باز محاسباتی (ABA) و تولید اسید خالص (NAG) تعیین شد. همچنین، برای اعتبارسنجی آزمون‌های استاتیک، مطالعات کانی‌شناسی بر روی سولفیدهای اولیه و کانی‌های ثانویه با استفاده از روش‌های میکروسکوپ نوری، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز میکروسکوپ کاوشگر الکترونی (EPMA) انجام گرفت. استخراج انتخابی برای شناسایی کمی فازهای گوگرد همراه با سولفیدهای اولیه و کانی‌های ثانویه نیز به کار گرفته شد. قابلیت تشکیل زهاب اسیدی معدن با محتوای فلزی خیلی زیاد در انباشته شماره ۷ وجود دارد. بر مبنای مقایسه مقادیر NAG pH با NAPP، همه نمونه‌های باطله قابلیت تولید اسید (PAF) را دارند. کمترین و بیشترین میزان NAPP در نمونه‌های HB1 و HC1S به ترتیب با مقادیر ۲۰۰/۰۸ و ۶۵۴/۱ kg H₂SO₄/ ton تعیین شد. بر اساس مقادیر NAG pH و pH گل اشباع، همه نمونه‌های باطله در محدوده تولیدکننده اسید تا فوق العاده تولیدکننده اسید قرار گرفتند. به علت شدت اکسایش پیریت، میزان گوگرد فاز سولفاتی در محدوده ۱/۲ تا ۷/۲ درصد وزنی برآورد شد. بر اساس تحلیل سلسله مراتبی خوشه‌ای و تحلیل مولفه‌های اصلی، پارامتر pH مهم‌ترین نقش در انحلال مواد باطله را دارد. همچنین، عناصر Fe، As و Pb همبستگی مثبت و قوی نشان دادند که بیانگر منشا یکسان آن‌ها در فاز محلول در آب است. نتایج تحقیق حاضر در پیش‌بینی تولید زهاب اسیدی معدن و مدیریت باطله‌های معدنی کاربرد دارد.

کلمات کلیدی

کانی‌های سولفیدی، آزمون‌های استاتیک، زهاب اسیدی معدن (AMD)، EPMA، SEM، آنالیز آماری چند متغیره.

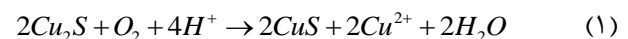
۱- مقدمه

حوضچه‌های فاقد تولید اسید بین ۲ تا ۲۰ هزار دلار در هر هکتار برآورد شده است [۸]. بنابراین، ارزیابی قابلیت و میزان تولید زهاب اسیدی باطله‌های معدنی یکی از اقدامات ضروری و پیشگیرانه به شمار می‌آید. روش‌های پیش‌بینی تولید اسید به دو گروه عمده روش‌های استاتیک [۹] و سینتیک تقسیم‌بندی می‌شود [۱۰، ۱۱]. روش سینتیک زمان بر و گران است در حالی که روش استاتیک برای پیش‌بینی قابلیت تولید اسید مواد باطله ساده، سریع و نسبتاً کم هزینه است [۱۲]. روش‌های استاتیک بر این مفهوم استوار است که مقدار pH زهاب معدن عمدتاً بر اساس تعادل بین اکسایش سولفیدهای تولیدکننده اسید و انحلال کانی‌های خنثی‌کننده اسید (به ویژه کربنات‌ها) کنترل می‌شود. روش‌های استاتیک شامل دو رویکرد اسید- باز محاسباتی و اکسایش مستقیم با هیدروژن پراکسید در آزمایش تولید اسید خالص است [۱۳، ۱۴]. آزمون‌های استاندارد ABA، نقش هیدروکسیدها و سولفات‌های آهن III در قابلیت تولید اسید از طریق واکنش‌های تعادلی را مد نظر قرار نمی‌دهند. گروه هیدروکسیدهای آهن III و هیدروکسید سولفات‌های آهن III (گروه ژاروسیت- آلونیت و شترمانیت^۱) همراه با سولفات‌های فلزی (کالکانتیت^۲ و رمبوکلاز^۳) ممکن است منبع مقادیر قابل توجهی اسید بر اساس واکنش‌های انحلال- تعادل (واکنش ۳) و یا تبدیل به کانی‌های ثانویه با شکل پایدار (واکنش‌های ۴ و ۵) باشند [۴].



در روش اسید- باز محاسباتی، حضور گوگرد غیرسولفیدی (سولفات و گوگرد آلی) باید در نظر گرفته شود [۹]. کانی‌های گروه آلونیت- ژاروسیت منبعی برای ذخیره اسید است. روش‌های تعیین فازهای گوگرد به علت عدم تکمیل واکنش برخی فازها مانند کالکوپیریت و گالن ممکن است محتوای سولفید را کمتر برآورد کند، از این‌رو روش‌های آزمایشگاهی استخراج انتخابی^۴ برای تعیین فازهای گوگرد در حال تکمیل شدن است [۱۵].

مسوولیت‌های اجتماعی و زیست‌محیطی اهمیت زیادی در توسعه فعالیت‌های معدنی آینده دارند. قوانین حفاظت محیط زیست سختگیرانه و افزایش آگاهی‌های اجتماعی نسبت به خطرات زیست‌محیطی بالقوه معدنکاری، می‌تواند بر توسعه معادن آینده اثرگذار باشد. زهاب اسیدی معدن با pH کمتر از ۵، مقادیر بالای سولفات و فلزات بالقوه خطرناک محلول قابل شناسایی است [۱، ۲]. کانی‌های سولفیدی آهن‌دار از جمله پیریت به عنوان مهم‌ترین کانی تولیدکننده زهاب اسیدی در حضور رطوبت به صورت مستقیم به وسیله اکسیژن و یا غیرمستقیم با Fe^{3+} اکسید می‌شوند. اکسایش هر مول پیریت در حضور اکسیژن منجر به تولید ۲ مول اسید سولفوریک می‌شود (جدول ۱). در حضور یون آهن III، اکسایش هر مول از کانی‌های سولفیدی پیریت، کولیت و گالن به ترتیب منجر به تولید ۱۶، ۸ و ۸ مول پروتون H^+ می‌شود (جدول ۱). کالکوسیت به عنوان یکی از مهم‌ترین کانی‌های سولفید مس ثانویه، از طریق واکنش دو مرحله‌ای و تولید محصول حدواسط شبه کولیت اکسید می‌شود [۳]. اکسایش کالکوسیت در حضور اکسیژن، ۴ مول اسید مصرف می‌کند اما در حضور یون فریک به علت اکسایش متعاقب کولیت ۸ مول اسید تولید خواهد کرد (واکنش‌های ۱ و ۲ و جدول ۱).



هیدروکسیدهای فلزی مانند گیبسیت ($Al(OH)_3$) در pH حدود ۴/۳، فری‌هیدریت ($Fe(OH)_3$ ، گوتیت $FeOOH$) در pH حدود ۳/۵، شترمانیت در pH حدود ۲/۵ تا ۳/۵ و ژاروسیت در pH حدود ۲ مهم‌ترین خنثی‌کننده‌ها در محدوده pH اسیدی به شمار می‌آیند [۴]. در نتیجه تشکیل زهاب اسیدی، بسته به نوع ذخیره معدنی فلزاتی مانند مس، روی، سرب، نیکل، کادمیم، کبالت، جیوه، آلومینیم، منگنز، اورانیوم و شبه فلزاتی شامل آرسنیک، آنتیموان و سلنیوم وارد فاز محلول می‌شوند [۲]. زهاب اسیدی و فرسویی فلزات همراه آن، پرهزینه‌ترین و جدی‌ترین مشکل زیست‌محیطی معدنکاری فلزی است [۵، ۶]. کل هزینه‌های تقریبی مرتبط با تعهدهای مالی مورد نیاز برای پاکسازی‌های اخیر و آینده زهاب اسیدی در حدود ۱۰۰ هزار میلیون دلار تخمین زده شده است [۷]. در کشور کانادا، هزینه‌های معمول برای بازسازی حوضچه‌های باطله فرآوری تولیدکننده اسید بین ۱۰۰ تا ۲۵۰ هزار دلار در هر هکتار و برای

^۱- Schwertmannite

^۲- Chalcantite

^۳- Rhomboclase

^۴- Sequential extraction

جدول ۱- واکنش‌های ایده‌آل اکسایش کانی‌های سولفیدی غالب به وسیله اکسیژن جو همراه با هیدرولیز یون آهن فریک و نیز اکسایش از طریق یون آهن فریک و میزان پروتون آزاد شده [۴].

تعداد مول H^+	واکنش شیمیایی	کانی سولفیدی
اکسایش از طریق اکسیژن و هیدرولیز Fe^{3+}		
۴	$FeS_2 + 3.75O_2 + 3.5H_2O = Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$	پیریت (FeS_2)
۳	$FeAsS + 2O_2 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} + 3H^+$	آرسنوپیریت ($FeAsS$)
۲	$CuFeS_2 + 4O_2 + 3H_2O = Cu^{2+} + Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	کالکوپیریت ($CuFeS_2$)
۴	$Cu_3AsS_4 + 8.75O_2 + 2.5H_2O = 3Cu^{2+} + HAsO_4^{2-} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$	انارژیت (Cu_3AsS_4)
۰	$CuS + 2O_2 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	کولیت (CuS)
۰	$PbS + 2O_2 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	گالن (PbS)
اکسایش از طریق یون آهن فریک		
۱۶	$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$	پیریت (FeS_2)
۱۵	$FeAsS + 13Fe^{3+} + 8H_2O = 14Fe^{2+} + SO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} + 15H^+$	آرسنوپیریت ($FeAsS$)
۱۶	$CuFeS_2 + 16Fe^{3+} + 8H_2O = Cu^{2+} + 17Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$	کالکوپیریت ($CuFeS_2$)
۳۹	$Cu_3AsS_4 + 35Fe^{3+} + 20H_2O = 3Cu^{2+} + HAsO_4^{2-} + 35Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 39H^+$	انارژیت (Cu_3AsS_4)
۸	$CuS + 8Fe^{3+} + 4H_2O = 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$	کولیت (CuS)
۸	$PbS + 8Fe^{3+} + 4H_2O = 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$	گالن (PbS)

کانی‌های تولیدکننده و خنثی‌کننده احتمالی اسید در باطله های معدن و ارزیابی میزان تولید اسید در انباشته باطله کم عیار مس معدن میدوک است.

۱-۱- محدوده مورد مطالعه

کانسار مس میدوک همراه با اکثر کانسارهای مس تیپ پورفیری ایران از جمله ذخایر عظیم سرچشمه بر روی زون ارومیه- دختر قرار دارد. زون ارومیه- دختر با جنس کالک-آلکان و با سن ائوسن- میوسن، کمر بند نفوذی- آتشفشانی ایران نیز نامیده می‌شود. معدن مس میدوک در بخش جنوب شرقی زون ارومیه- دختر و در ۸۵ کیلومتری شمال غرب معدن عظیم مس سرچشمه قرار دارد. ذخیره میدوک حاوی ۱۷۰ میلیون تن ماده معدنی با عیار میانگین ۰٫۸۶ درصد مس، ۰٫۰۷ درصد مولیبدن، ۸۲ میکروگرم بر کیلوگرم طلا و ۱٫۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم نقره برآورد شده است [۱۸]. معدن میدوک در ۴۵ کیلومتری شمال شرقی شهربابک در استان کرمان واقع است. معدنکاری روباز از سال ۱۳۷۵ آغاز شده است و تنها در سال ۱۳۹۶ میزان ۲۴ میلیون تن باطله تولید و در اطراف معدن انباشت شده است. باطله‌های معدن در سه انباشته فعال شامل انباشته‌های شماره ۵، ۶ و ۱۱ و دو انباشته غیرفعال شماره ۷ و ۸ انباشت شده است. انباشته شماره ۷ با محتوای سولفید بالا از سال ۱۳۸۷ غیرفعال و هیچ‌گونه مواد باطله‌ای بر

تفسیر دقیق گونه‌های گوگرد به ویژه در نمونه‌های پیچیده نیازمند کاربرد روش‌های کانی‌شناسی مستقیم است. مطالعات جامع کانی‌شناسی برای فهم بهتر منابع تولید اسید و فروشویی فلزات و کانی‌های خنثی‌کننده ضروری است [۱۷، ۱۶]. در سال‌های اخیر، نرم‌افزارهای کانی‌شناسی خودکار QEMSCAN^۱ و MLA^۲ برای خواص سنجی مواد معدنی با کمک تصاویر SEM به ویژه در زمینه‌های زیست‌محیطی کاربرد فراوانی پیدا کرده است. در مطالعه حاضر روش‌های آزمایشگاهی از جمله آزمون pH گل اشباع^۳، روش اسید- باز محاسباتی (ABA)، آزمون تولید اسید خالص (NAG)، آزمون تعیین پیریت باقی‌مانده بر اساس استاندارد ASTM-D2492 و استخراج انتخابی برای تعیین گونه‌های مختلف گوگرد به کار گرفته شد. همچنین، مطالعات جامع کانی‌شناسی شامل مطالعه مقاطع صیقلی و نازک با میکروسکوپ نوری، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز میکروسکوپ کاوشگر الکترونی برای شناسایی دقیق کانی‌ها و اعتبارسنجی روش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. مهم‌ترین اهداف مطالعه حاضر، شناسایی

^۱- Quantitative Evaluation of Minerals by SCANing electron microscopy (QEMSCAN)

^۲- Mineral Liberation Analysis (MLA)

^۳- Paste pH

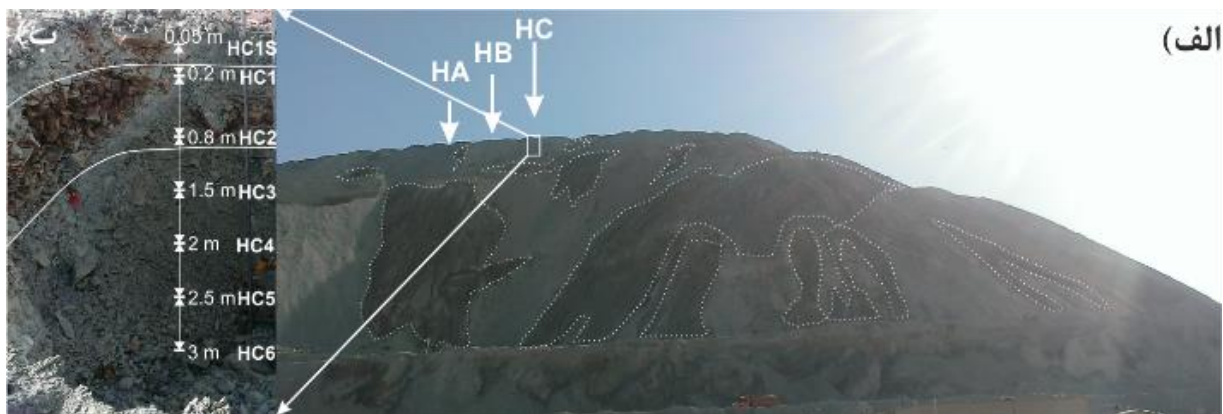
عمق ۳ متری نمونه‌برداری انجام شد (شکل ۱). بر اساس شواهد اکسایش کانی‌های سولفیدی، وجود کانی‌های ثانویه حاصل از هوازدگی و مشخصات ظاهری مانند رنگ و بافت، نمونه‌برداری با فواصل تقریباً یکسان ۵۰ سانتی‌متری از سطح تا عمق انجام شد. در نیمرخ HC، در فاصله سطح تا عمق ۲۰ سانتی‌متر، شواهد اکسایش سولفیدها با رنگ زرد مشاهده و نمونه HC1S از این محل برداشت شد. همچنین، نمونه معرف OD با نمونه‌برداری از سطح تا عمق ۱ متری از حداقل ۳۰ نقطه تصادفی از بخش‌های مختلف سطح و دیواره انباشته باطله و اختلاط آن‌ها تهیه شد [۱۹]. به غیر از نمونه OD، در مجموع ۱۹ نمونه با وزن تقریبی ۱ کیلوگرم در دی ماه ۱۳۹۵ برداشت شد.

روی آن انباشت نشده است. آب و هوای محدوده معدن میدوک با میانگین دمای سالانه ۱۳/۱۷ درجه سانتی‌گراد، میانگین بارش سالانه ۲۵۳/۸ میلی‌متر و میانگین رطوبت نسبی ۳۹/۵ درصد از نوع گرم و خشک طبقه‌بندی می‌شود.

۲- روش کار

۲-۱- نمونه‌برداری و شواهد صحرایی

انباشته شماره ۷ با ارتفاع تقریبی ۱۰۰ متر و طول تقریبی ۳۰۰ متر برای نمونه‌برداری انتخاب شد. شواهد اکسایش کانی‌های سولفیدی و تشکیل کانی‌های ثانویه بر روی دیواره‌های انباشته کاملاً مشخص است (شکل ۱). سه نیمرخ عمودی HA، HB و HC با فواصل ۵۰ متر بر روی انباشته ۷ انتخاب و تا



شکل ۱- الف) محل‌های نمونه‌برداری و شواهد سطحی اکسایش کانی‌های سولفیدی و ناپایداری انباشته باطله، ب) فواصل نمونه‌برداری عمقی در محل نیمرخ HC از انباشته شماره ۷ معدن مس میدوک.

روش تیتراسیون با دی‌کرومات مورد استفاده قرار گرفت [۲۰]. غلظت آهن فریک از تفاضل غلظت آهن فرو از آهن کل حاصل شد. همچنین، خاصیت اسیدی نمونه‌های محلول به وسیله تیتراسیون با NaOH تعیین شد [۲۱].

۲-۳- مطالعات کانی‌شناسی

در مجموع، چهار نمونه (با ابعاد کوچکتر از ۲ میلی‌متر) از بخش‌های سطحی و اکسید شده (نمونه‌های HA1 و HC1S) و از بخش‌های عمقی و کمتر اکسید شده (نمونه‌های HA6 و HC6) برای تهیه مقاطع صیقلی و نازک انتخاب شد. مطالعات میکروسکوپی با میکروسکوپ نوری پلاریزان عبوری و انعکاسی، مدل Litzte، ساخت کشور آلمان و در آزمایشگاه کانی‌شناسی دانشکده مهندسی معدن، پردیس فنی دانشگاه تهران انجام شد. در مجموع، دو نمونه (به وزن ۱۰ گرم با ابعاد کوچکتر از ۷۵

۲-۲- مطالعات ژئوشیمیایی

پس از همگن کردن، ۵۰ گرم (با ابعاد کوچکتر از ۷۵ میکرون یا عبوری از الک ۲۰۰ مش) از نمونه‌های خاک معرف نیمرخ‌های HA، HB و HC انتخاب شد. نمونه‌های محلول حاصل از شیرابه مخلوط گل اشباع، به دو بخش تقسیم شد. بخش اول از نمونه با اضافه کردن چند قطره اسید نیتریک و تنظیم pH به کمتر از ۱/۵ برای آنالیز عناصر انتخاب شد. در مجموع ۱۹ نمونه خاک و ۱۹ نمونه محلول برای تعیین غلظت عناصر عمده و جزئی به روش ICP-OES به شرکت مطالعات مواد معدنی زرآرما ارسال شد. بخش دوم به سرعت برای تعیین غلظت یون‌های عمده شامل سولفات به روش کدورت‌سنجی با BaCl₂، کلرید به روش تیتراسیون نقره‌سنجی^۱ و آهن فرو به

^۱- Argentometric titration

محاسبه شد:

$$(۶) \quad ۳۰/۶ \times \text{گوگرد کل (درصد)} = \text{بیشینه پتانسیل اسید}$$

رابطه فوق بر این فرض استوار است که همه گوگرد کل از نوع پیریتی است و در صورت اکسایش ۱ درصد گوگرد، ۳۰/۶ کیلوگرم اسید سولفوریک به ازای هر تن از مواد باطله تولید می‌شود. آزمون‌های استاتیک شامل میزان ظرفیت خنثی‌سازی اسید^۴ (ANC) و آزمون تولید اسید خالص (NAG) برای نمونه های خاک انباشته به کار گرفته شد. آزمون محاسبه اسید- باز (ABA) برای به دست آوردن حداکثر میزان خنثی‌سازی و تولید اسید به عنوان اولین آزمون استاتیک انجام شد. پس از آن، نتایج آزمون تولید اسید خالص برای اعتبارسنجی نتایج آزمون محاسبه اسید- باز استفاده شد. با استفاده از یک تا دو قطره اسید کلریدریک رقیق، میزان درجه‌بندی جوشش^۵ برای ۱۹ نمونه خاک صفر درجه تعیین شد. بنابراین هیچ‌گونه واکنشی ناشی از خنثی‌سازی اسید کلریدریک به وسیله کانی‌های خنثی‌کننده اسید به ویژه کربنات‌ها در نمونه‌ها مشاهده نشد. برای افزایش آهنگ انحلال کانی‌های سیلیکاته، مقدار ۴ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به همراه ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به ۲ گرم از نمونه‌های باطله (با ابعاد کوچکتر از ۷۵ میکرون) اضافه شد و برای ۱ تا ۲ ساعت در دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد [۲۲]. نمونه شاهد بدون اضافه کردن نمونه خاک مطابق دستور فوق آماده شد. بعد از سرد شدن محلول نهایی، ۱۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول اضافه و حجم هیدروکسید سدیم مصرفی (۰/۱ مولار) به وسیله تیتراسیون تا مقدار pH ۷ تعیین شد. ظرفیت خنثی‌سازی اسید با واحد kg H₂SO₄/ ton بر اساس رابطه ۷، محاسبه شد [۲۲]:

$$ANC = \left(\frac{Y \times M_{HCl}}{wt} \right) \times 49$$

$$Y = (y - (x \times b))$$

$$b = \left(\frac{Y_{Blank}}{X_{Blank}} \right)$$

که در آن:

y حجم اسید کلریدریک مصرفی (میلی‌لیتر)

x حجم هیدروکسید سدیم مصرفی (میلی‌لیتر)

b ضریب اصلاح نمونه شاهد

M_{HCl} مولاریته اسید کلریدریک

wt وزن نمونه خاک (گرم)

میکرون) از بخش‌های سطحی و اکسید شده (نمونه HC1S) و از بخش‌های عمقی و نمونه معرف OD برای مطالعه کانی‌شناسی با پراش پرتو ایکس انتخاب شد. آنالیز به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker در آزمایشگاه اشعه ایکس دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران انجام شد. دو نمونه از مقاطع صیقلی تهیه شده HC1S و HC6 برای انجام مطالعه میکروسکوپ الکترونی با روش کربن پوشیده شدند. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل CamScan MV2300 مجهز به ابزارهای اسپکترومتر EDS^۱ و تهیه تصاویر BSE^۲ برای مطالعه کانی‌شناسی واقع در دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران استفاده شد. چهار نمونه از مقاطع صیقلی HA1، HA6، HC1S و HC6 پس از پوشش کربن برای انجام مطالعه کانی‌شناسی با دستگاه میکروسکوپ کاوشگر الکترونی مدل CAMECA SX-100 در محل مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران، کرج استفاده شد. این دستگاه به چهار ابزار WDS^۳ برای انجام آنالیز شیمیایی کمی نقطه‌ای مجهز است.

۲-۴- آزمون‌های شیمیایی

مقدار pH گل اشباع پس از اختلاط ۵۰ گرم نمونه جامد با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و گذشت زمان تقریبی ۱۶ ساعت برای تعادل اندازه‌گیری شد [۲۲]. پس از اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی- شیمیایی گل اشباع، شیرابه گل با پمپ خلا با فشار مکش ۸۰ کیلوپاسکال از مخلوط گل جدا و برای انجام آنالیزهای ژئوشیمیایی استفاده شد. در همه آزمون‌های شیمیایی تحقیق حاضر، pH و پتانسیل اکسایش- کاهش (Eh) با استفاده از دستگاه Mettler Toledo مدل MP120 و مقادیر اکسیژن محلول (DO)، هدایت الکتریکی (EC) و شوری (Salinity) به وسیله مولتی‌متر AZ مدل 8603 در آزمایشگاه هیدروژئولوژی و محیط‌زیست معدنی دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران اندازه‌گیری شد. برای محاسبه بیشینه خاصیت اسیدی، میزان سولفور کل نمونه‌های خاک باید معلوم باشد. از این‌رو مقادیر گوگرد کل نمونه‌ها (۲۰ گرم با ابعاد کوچکتر از ۷۵ میکرون) با استفاده از دستگاه ELTRA توسط شرکت تحقیقات کانی‌شناسی و زمین‌شناسی کان‌پژوه، تهران تعیین شد. مقدار بیشینه پتانسیل خاصیت اسیدی برای هر نمونه بر حسب kg H₂SO₄/ ton و از رابطه ۶

^۱- Energy Dispersion Spectrometer (EDS)

^۲- Backscattered Electron

^۳- Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS)

^۴- Acid Neutralizing Capacity (ANC)

^۵- Fizz Rating

۴۹ ضریب تبدیل به واحد $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{ton}$

پس از محاسبه MPA و ANC مقدار NAPP بر اساس رابطه ۸ و با واحد $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{ton}$ قابل محاسبه است:

$$NAPP = MPA - ANC \quad (۸)$$

برای تعیین قابلیت تولید اسید خالص (NAG)، ۲۵۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن ۱۵ درصد به ۲/۵ گرم نمونه در ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری اضافه و در زیر هود آزمایشگاهی برای زمان ۲۴ ساعت قرار گرفت تا واکنش کامل شود، سپس محلول حاصل برای دو ساعت حرارت داده شد. پس از سرد شدن محلول، مقادیر pH (NAGpH) و EC ثبت شد. محلول حاصل با هیدروکسید سدیم استاندارد (۰/۵ مولار) تا مقدار pH ۷ تیترا شد. برای تعیین فازهای گوگرد در نمونه‌های خاک، آزمون استخراج انتخابی سه مرحله‌ای مشابه استاندارد ASTM- [۲۳D2492] به وسیله آب مقطر، اسید کلریدریک گرم (۳۷ درصد) و اسید نیتریک گرم (۶۷ درصد) مورد استفاده قرار گرفت [۲۴]. در این روش استخراج، ابتدا مقدار ۵۰ گرم نمونه خاک (ابعاد کوچکتر از ۷۵ میکرون) با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر برای مدت زمان ۱۶ تا ۲۰ ساعت در تعادل قرار گرفت. شیرابه مخلوط حاصل با استفاده از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون، ارلن خلا، قیف بوختر و پمپ با فشار مکش ۰/۸ بار، جدا شد. پس از اندازه‌گیری پارامترهای pH و EC، محلول حاصل به دو بخش تقسیم شد. بخشی از نمونه برای تعیین غلظت آنیون سولفات با استفاده از روش کدورت‌سنجی به وسیله BaCl_2 با دستگاه اسپکتروفتومتر در آزمایشگاه هیدروژئولوژی و محیط‌زیست معدنی دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران آنالیز شد. بخش دیگر پس از اضافه کردن اسید نیتریک برای آنالیز غلظت عناصر جزئی به روش ICP-OES ارسال شد. مقدار ۰/۲ گرم از نمونه باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی پس از خشک شدن در درجه حرارت محیط مطابق استاندارد برای تعیین میزان پیریت باقی‌مانده با ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ (۳۷ درصد) و ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر تا رسیدن به حجم ۱۰ میلی‌لیتر جوشانده شد. مخلوط حاصل پس از سرد شدن از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت آنیون سولفات بر مبنای روش کدورت‌سنجی تعیین شد. بخش باقی مانده بر روی کاغذ صافی با ۷ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۷ درصد) و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر برای مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده شد. میزان آهن و مس محلول به وسیله دستگاه جذب اتمی در آزمایشگاه ژئوشیمی دانشکده مهندسی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران تعیین شد [۲۴، ۹]. مراحل

آزمون‌های شیمیایی در محل آزمایشگاه‌های هیدروژئولوژی و محیط‌زیست معدنی، ژئوشیمی و فرآوری دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران انجام شد.

۲-۵- مقایسه نتایج آزمون‌ها

روش‌های تخمین زهاب اسیدی، مواد را به سه گروه مختلف شامل فاقد امکان تولید اسید (NAF)، قابلیت تولید اسید (PAF) و نامشخص (UC) تقسیم می‌کند. برای مقایسه آزمون‌های استاتیک NAPP و NAGpH به ترتیب از مقادیر صفر و ۴/۵ به عنوان مرجع در نمودارهای مربوطه استفاده می‌شود (روابط ۹، ۱۰ و ۱۱).

$$NAF = NAPP \leq 0, NAGpH \geq 4.4 \quad (۹)$$

$$PAF = NAPP > 0, NAGpH < 4.4 \quad (۱۰)$$

$$UC = (NAPP \leq 0, NAGpH < 4.5), \quad (۱۱)$$

$$UC = (NAPP > 0, NAGpH \geq 4.5)$$

۲-۶- آنالیز آماری چند متغیره

آنالیزهای آماری چند متغیره برای ارزیابی رفتار عناصر و یون‌های محلول و گروه‌بندی نمونه‌های محلول با ترکیب شیمیایی مشابه در بسیاری از مطالعات هیدروژئوشیمیایی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵، ۲۶]. پیش از آغاز تحلیل‌های آماری و در حین مراحل نرمال‌سازی داده‌ها، نرمال بودن داده‌ها از طریق آزمون کلموگروف-اسمیرنوف اعتبارسنجی شد. از تبدیل‌های باکس-کاکس و جانسون برای نرمال‌سازی داده‌ها استفاده شد. آزمون‌های همبستگی پیرسون، آنالیز مولفه‌های اصلی و آنالیز خوشه‌بندی سلسله مراتبی با استفاده از نرم‌افزار IBM SPSS نسخه ۲۲ بر روی ۱۹ نمونه محلول انجام شد. تعداد مولفه‌های اصلی با توجه به مقادیر ویژه بزرگتر از یک، واریانس تجمعی و نمودار خزش تعیین شد [۲۷]. خوشه‌بندی سلسله مراتبی بر اساس روش وارد^۱ و توان دوم فاصله اقلیدسی اعمال شد [۲۵].

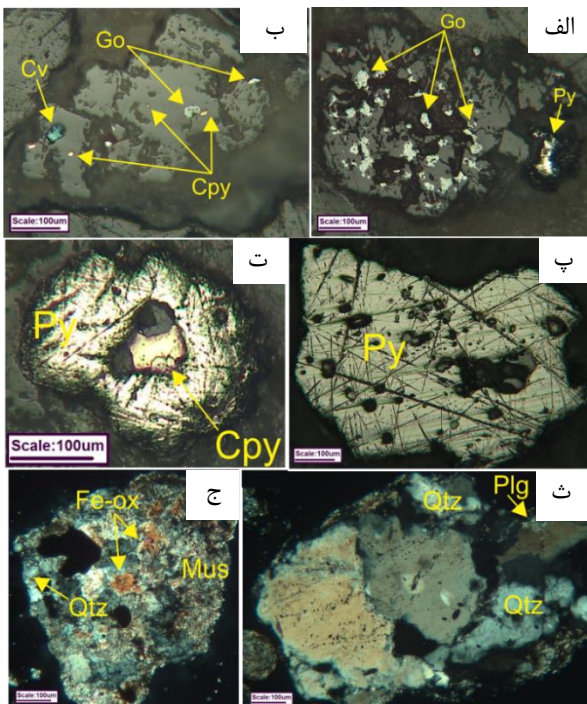
۳- نتایج و بحث

۳-۱- توزیع عناصر شیمیایی

گوگرد، آلومینیم، آهن، پتاسیم، منیزیم، سدیم، فسفر، مس و کلسیم به ترتیب عناصر عمده غالب همراه باطله به شمار می‌آیند. فراوانی عناصر Al و K به علت وجود کانی‌های سیلیکاته آلومینیم‌دار است (شکل ۲). مقدار غلظت بالای آهن همراه

^۱- Ward's method

پذیری نسبی ۱، نقش کانی‌های کانگ باطله در



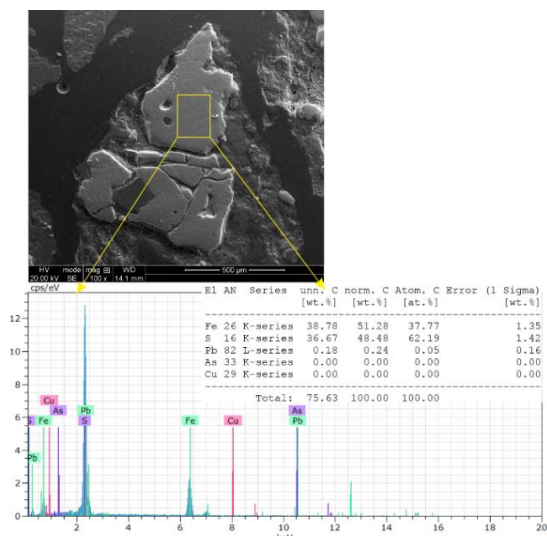
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری برای، الف و ب) مقطع صیقلی نمونه سطحی HA1، پ و ت) مقطع صیقلی نمونه عمقی HA6، ث) مقطع نازک نمونه HA1 و ج) مقطع نازک نمونه HC1S. Py: پیریت، Cv: کولیت، Go: گوتیت، Cpy: کالکوپیریت، Fe-ox: اکسید و هیدروکسیدهای آهن، Mus: مسکوویت، Qtz: کوارتز، Plg: پلاژیوکلاز)

سولفیدی مس شامل کالکوپیریت و کولیت در حد چند صد درصد در نمونه‌های سطحی یافت شد (شکل ۴- ب). دانه‌های پیریت سالم، درشت و غیراکسید شده در بخش‌های عمقی دیو قابل مشاهده است. در نمونه عمقی HA6، نسبت پیریت‌های سالم به اکسید شده، ۹ به ۱ به نظر می‌رسد (شکل ۴- پ). در برخی از بلورهای پیریت، ادخال‌های ریز کالکوپیریت در اندازه‌های ۴۵ میکرون مشاهده شد (شکل ۴- ت). کانی‌های فیلسیلیکاته ریز از نوع سریسیت و مسکوویت فراوان‌ترین کانی کانگ همراه مواد باطله است. کوارتز به صورت میکروکریستالین و پُرکننده ریز شکستگی‌ها دیگر کانی کانگ فراوان به شمار می‌آید. در حد ۲ تا ۳ درصد کانی‌های رسی نیز در نمونه‌های انباشته شماره ۷ قابل مشاهده است (شکل ۴). همچنین، آغستگی‌های قرمز رنگ ناشی از وجود هیدروکسیدهای آهن گوتیت و کمتر لیمونیت در زمینه نمونه سطحی HC1S قابل تشخیص است (شکل ۴). بر اساس کانی‌شناسی نوری، پیریت مهم‌ترین کانی سولفیدی همراه مواد باطله است و اثری از حضور کربنات‌ها (کلسیت و دولومیت) در انباشته شماره ۷ معدن میدوک یافت نشد. نتایج آنالیز کانی‌شناسی پراش پرتو ایکس، وجود کانی‌های سولفیدی مانند پیریت، کالکوپیریت و کالکوسیت و کانی‌های کانگ مانند کوارتز و مسکوویت همراه باطله‌های معدن انباشته شماره ۷ را تایید می‌کند (شکل ۵). در اکثر نمونه‌های انباشته شماره ۷، فراوانی نسبتاً زیاد کانی‌های موسکوویت، مونت مورینیت، کائولینیت و ایلیت مشاهده شد.

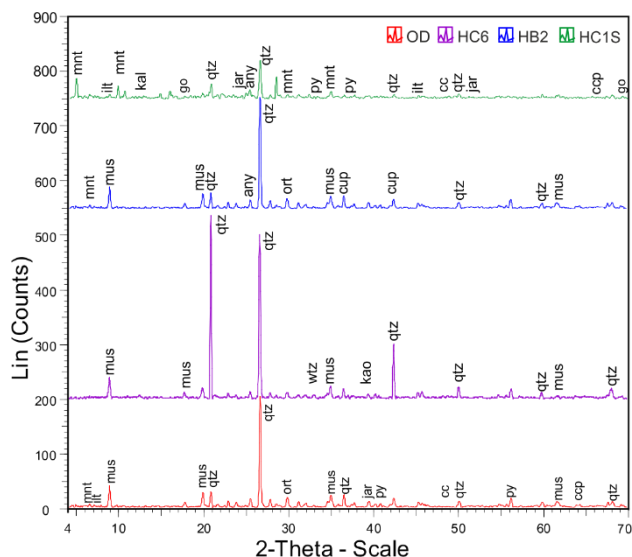
در نمونه‌های عمقی انباشته مانند نمونه HC6 کانی‌های حاصل از اکسایش سولفیدها مشاهده نشد. در نمونه عمقی HC6 کانی وورتزیت^۱ با فرمول شیمیایی ZnS گزارش شد که بیانگر وجود مقادیر بسیار کمی سولفید روی در انباشته باطله است. شناسایی کانی کوپیریت در نمونه HB2 معرف وجود اکسید مس همراه مواد باطله انباشته است. تشکیل زهاب اسیدی در انباشته شماره ۷، موجب انحلال کانی‌های اکسید و سولفات مس می‌شود. کوارتز همراه با سایر کانی‌های سیلیکاتی به عنوان مهم‌ترین کانگ، در زمینه همراه با کانی‌های سولفیدی حضور دارد (شکل ۵). واکنش‌پذیری نسبی (در pH مساوی ۵) برای کانی‌های کانگ کائولینیت و مونت‌مورینیت با هوازدگی آهسته برابر با ۰/۰۲ برای کانی‌های فلدسپار پتاسیم و موسکوویت با هوازدگی خیلی آهسته مساوی با ۰/۰۱ و برای کوارتز با حالت تقریباً بی‌اثر به میزان ۰/۰۰۴ گزارش شده است [۴]. در مقایسه با کانی‌های کلسیت و دولومیت با واکنش

^۱- Wurtzite

SEM، به حضور گالن مرتبط است. قابلیت اکسایش و تولید اسید با کانی گالن در مقایسه با سایر کانی‌های سولفیدی باطله شامل پیریت و کولیت پایین است.



شکل ۶- نتایج آنالیز SEM مربوط به ترکیب شیمیایی پیریت موجود در انباشته باطله شماره ۷، معدن میدوک



شکل ۵- نتایج آنالیز XRD برای کانی‌های همراه با بخش اکسیده (نمونه HC1S) و نمونه معرف OD انباشته شماره ۷ معدن میدوک (py: پیریت، cc: کالکوسیت، go: گوتیت، ccp: کالکوپیریت، mnt: مونت مورینیت، ilt: ایلیت، kao: کائولینیت، ort: ارتوکلاز، cup: کوپریت، mus: مسکویت، qtz: کوارتز، jar: ژاروسیت، any: انیدریت، wtz: وورتزیت)

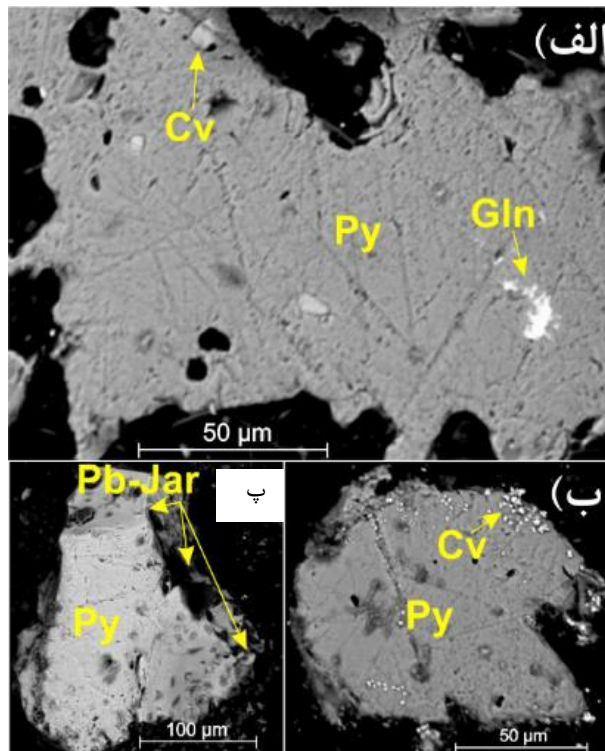
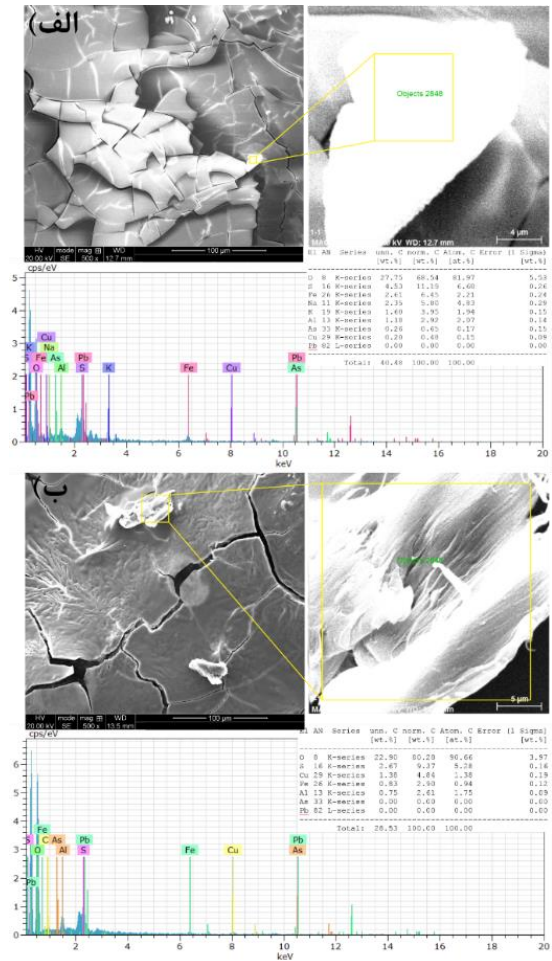
خنثی‌سازی اسید تولیدی در انباشته شماره ۷ قابل چشم پوشی است. مقادیر پیک ضعیف پیریت در نمونه‌های OD و HC1S ممکن است ناشی از شدت هوازدگی در بخش‌های سطحی انباشته و درصد فراوانی پایین پیریت باشد. همچنین، کانی‌های حاصل از هوازدگی پیریت مانند ژاروسیت همراه نمونه‌های معرف OD و HC1S یافت شد. برای تشخیص و تعیین ترکیب شیمیایی کانی‌های سولفیدی اولیه و کانی‌های ثانویه ناشی از اکسایش سولفیدها در انباشته باطله از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به شناساگر EDS بهره گرفته شد. از این رو، ترکیب شیمیایی و همراهی سولفیدهای فلزی و گانگ در نمونه‌های باطله مورد مطالعه قرار گرفت (شکل‌های ۶ و ۷). ترکیب شیمیایی برخی از پیریت‌های باطله حاوی مقادیر اندکی سرب به عنوان ناخالصی است (شکل ۶). کولیت به عنوان فراوان ترین سولفید مس در نمونه‌های باطله وجود دارد. در اکثر موارد کولیت به صورت درگیر با پیریت در نمونه‌ها قابل مشاهده است. شواهد اکسایش کانی‌های سولفیدی و تشکیل کانی‌های ثانویه ژاروسیت و سولفات مس در بخش‌های سطحی انباشته باطله یافت شد (شکل ۷). همراهی گالن با برخی از پیریت‌های باطله با استفاده از تصاویر میکروسکوپ کاوشگر الکترونی شناسایی شد (شکل ۸). غلظت سرب در نمونه‌های خاک انباشته شماره ۷ با حضور کانی گالن مرتبط است.

همچنین، غلظت سرب همراه با پیریت بر اساس نتایج

شکل ۷- نتایج آنالیز SEM مربوط به حضور کانی‌های ثانویه الف) ژاروسیت در نمونه HC1S و ب) سولفات مس در نمونه HB1

۳-۳- ارزیابی و مقایسه نتایج آزمون‌های استاتیک

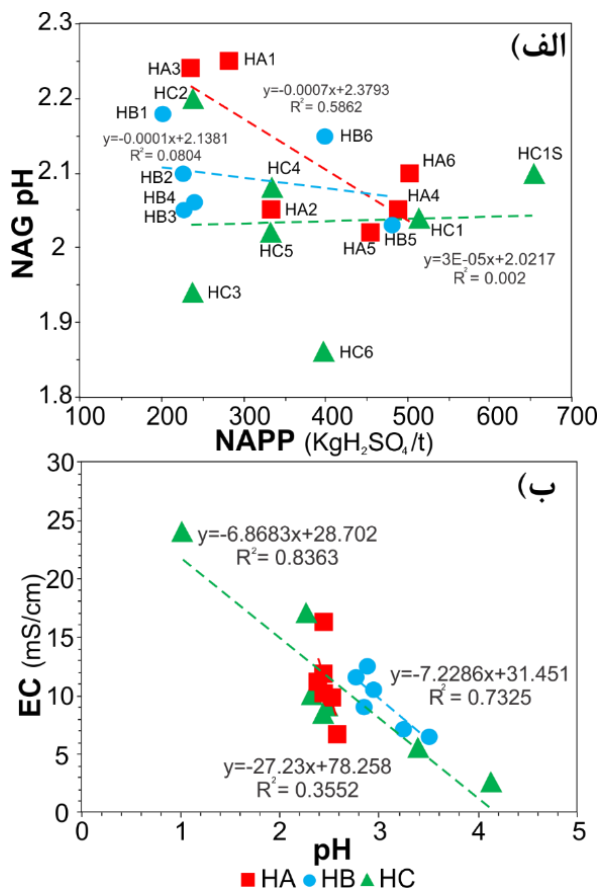
بر اساس نتایج آزمون‌های استاتیک همه نمونه‌های باطله انباشته شماره ۷ پتانسیل بالای تولید اسید دارند (جدول ۲). مقادیر بالای پیریت همراه خاک و نبود کانی‌های کربناته با قابلیت خنثی‌کنندگی بالای اسید از جمله دلایل پتانسیل بالای تولید اسید در این نمونه‌ها است. مقادیر بالای NAPP نمونه‌ها به مقادیر فوق‌العاده مثبت MPA و نیز مقادیر منفی ANC مرتبط است. مقادیر pH محلول آزمون NAG برای نمونه‌ها حدود ۲ است، بنابراین نیاز به مصرف مقادیر باز بالایی برای رساندن pH محلول به بالاتر از ۴/۵ است. مقادیر ANC برای همه نمونه‌های باطله منفی و نمونه‌های HC1S و HC1 به ترتیب با مقادیر منفی ۲۳۱/۲ و ۱۶۷/۴ کمترین میزان خنثی‌کنندگی اسید را از خود نشان دادند. مقادیر pH گل اشباع به جز نمونه‌های HB2، HB3، HC2 و HC3، برای اکثر نمونه‌ها کمتر از ۳ است. کمترین و بیشترین مقدار pH گل اشباع به ترتیب برای نمونه‌های HC1S و HC2 با مقادیر



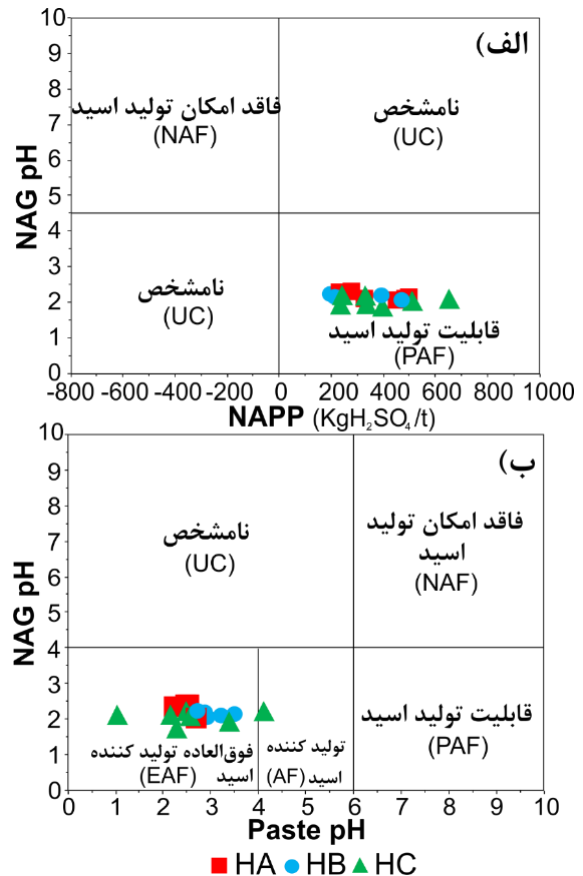
شکل ۸- تصاویر EPMA نشان‌دهنده الف) همراهی گالن و کولیت با پیریت، ب) حضور کولیت در حاشیه پیریت و پ) رخداد کانی ثانویه ژاروسیت سرب‌دار در حاشیه پیریت به شدت هوازده

جدول ۲- نتایج آزمون‌های استاتیک برای نمونه‌های انباشته باطله شماره ۷، معدن مس میدوک

نمونه	گل اشباع pH	EC شیرابه (mS/cm)	pH شیرابه NAG	EC شیرابه NAG	مگنیزیم کل (درصد)	MPA (kgH ₂ SO ₄ /t)	ANC (kgH ₂ SO ₄ /t)	NAG (kgH ₂ SO ₄ /t)	NAPP (kgH ₂ SO ₄ /t)	رده
HA1	۲/۵	۹/۹	۲/۲	۳/۰۳	۸/۴	۲۵۷/۳	-۲۳/۹	۴۸/۱	۲۸۱/۲	PAF
HA2	۲/۴	۱۰/۲	۲/۰۵	۴/۳	۱۰/۱	۳۰۹/۶	-۲۲/۳	۵۰/۹	۳۳۱/۹	PAF
HA3	۲/۳	۱۱/۲	۲/۲	۳/۱	۶/۷	۲۰۶/۲	-۲۹/۳	۵۰/۱	۲۳۵/۶	PAF
HA4	۲/۴	۱۱/۸	۲/۰۵	۴/۲	۱۵/۰۵	۴۶۰/۵	-۲۶/۶	۵۴/۸	۴۸۷/۱	PAF
HA5	۲/۴	۱۶/۳	۲/۰۲	۳/۹	۱۴/۱	۴۳۲/۹	-۲۱/۶	۶۴/۶	۴۵۴/۶	PAF
HA6	۲/۵	۶/۶	۲/۱	۳/۴	۱۵/۷	۴۸۱/۹	-۱۹/۳	۵۸/۲	۵۰۱/۳	PAF
HB1	۲/۷	۱۱/۵	۲/۱	۳/۲	۵/۷	۱۷۵/۰۳	-۲۵/۰۵	۵۳/۸	۲۰۰/۰۸	PAF
HB2	۳/۵	۶/۵	۲/۱	۳/۲	۶/۶	۲۰۳/۴	-۲۲/۷	۵۸/۳	۲۲۶/۲	PAF
HB3	۳/۲	۷/۱	۲/۰۵	۳/۳	۶/۷	۲۰۶/۵	-۲۱/۶	۵۶/۳	۲۲۸/۱	PAF
HB4	۲/۸	۹/۰۵	۲/۰۶	۳/۵	۷/۲	۲۲۱/۸	-۱۹/۳	۴۸	۲۴۱/۲	PAF
HB5	۲/۹	۱۰/۴	۲/۰۳	۴/۲	۱۵/۱	۴۶۲/۰۶	-۱۸/۲	۷۷/۳	۴۸۰/۲	PAF
HB6	۲/۸	۱۲/۴	۲/۱	۳/۴	۱۲/۵	۳۸۲/۵	-۱۷/۰۷	۵۹/۲	۳۹۹/۵	PAF
HC1S	۱/۰۳	۲۴/۱	۲/۱	۴/۶	۱۳/۸	۴۲۲/۸	-۲۳۱/۲	۲۰۵/۷	۶۵۴/۱	PAF
HC1	۲/۲	۱۷/۰۲	۲/۰۴	۳/۶	۱۱/۵	۳۵۱/۹	-۱۶۷/۴	۶۸/۵	۵۱۹/۳	PAF
HC2	۴/۱	۲/۵	۲/۲	۳/۷	۴/۶	۱۴۲/۲	-۹۹/۱	۵۵/۰۵	۲۴۱/۳	PAF
HC3	۳/۳	۵/۵	۱/۹	۴/۱	۵/۲	۱۶۰/۹	-۷۶/۳	۶۸/۵	۲۳۷/۲	PAF
HC4	۲/۴	۸/۵	۲/۰۸	۴/۱	۸/۹	۲۷۳/۸	-۶۴/۹	۶۳/۶	۳۳۸/۷	PAF
HC5	۲/۴	۹/۱	۲/۰۲	۴/۶	۹/۵	۲۹۰/۷	-۵۳/۵	۷۰/۵	۳۴۴/۲	PAF
HC6	۲/۳	۱۰/۱	۱/۸	۵/۲	۱۱/۶	۳۵۵/۸	-۴۲/۱	۱۲۶/۸	۳۹۸/۰۱	PAF



شکل ۱۰- همبستگی بین پارامترهای، الف) NAG و pH، ب) pH گل اشباع و EC شیرابه گل اشباع



شکل ۹- طبقه‌بندی نمونه‌های باطله معدن انباشته شماره ۷ معدن مس میدوک، الف) قابلیت تولید اسید خالص (NAPP) در مقابل تولید اسید خالص (NAG)، ب) pH گل اشباع در مقابل تولید اسید خالص

تولیدکننده اسید (EAF) طبقه‌بندی شدند. نمونه HC2 در بخش تولیدکننده اسید (AF) قرار گرفت. به نظر می‌رسد کانی‌های ثانویه ناشی از اکسایش پیریت و سولفیدهای مس در محاسبات آزمون‌های استاتیک برای نمونه‌های نیم‌رخ‌های HB و HC نقش موثرتری ایفا می‌کنند. همچنین، همبستگی بین مقادیر pH و EC شیرابه گل برای نمونه‌های نیم‌رخ‌های HA، HB و HC مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۱۰). بنابراین کاملاً مشخص است که شدت اکسایش پیریت و سولفیدهای مس در نیم‌رخ‌های HA، HB و HC متفاوت و به طبع آن میزان فراوانی کانی‌های ثانویه حاصل از اکسایش نیز متفاوت است. وجود کانی‌های ثانویه با تاثیر بر نتایج آزمون‌های استاتیک مانند مقادیر ANC و NAPP و نیز مقادیر pH گل اشباع بر قابلیت تولید اسید نمونه‌های خاک باطله کاملاً موثرند. مقادیر EC محلول NAG، در محدوده ۳/۰۳ تا ۵/۲ میلی‌زیمنس ثبت شد. بیشترین مقادیر EC مربوط به نمونه‌های نیم‌رخ HC است که ناشی از حضور یون‌های آزاد مانند

۱/۰۳ و ۴/۱ به دست آمد. به طور کلی مقادیر pH گل اشباع برای نمونه‌های نیم‌رخ HC کمتر از نمونه‌های دو نیم‌رخ HA و HB تعیین شد. به طور متوسط مقادیر pH محلول آزمون NAG نمونه‌ها حدود ۲ است. دو نمونه HC3 و HC6 به ترتیب با مقادیر ۱/۹ و ۱/۸ کمترین مقادیر pH محلول NAG را در بین سایر نمونه‌ها نشان دادند. برای به دست آوردن داده‌های با دقت بیشتر درباره تعیین قابلیت تولید اسید، مقادیر NAPP نسبت به NAG pH و نیز مقادیر pH گل اشباع نسبت به NAG pH برای نمونه‌های باطله به صورت گرافیکی به نمایش درآمد (شکل ۹). بر اساس NAPP و NAG pH، همه نمونه‌های باطله قابلیت تولید اسید (PAF) دارند. بیشترین میزان همبستگی منفی بین مقادیر NAPP و NAG pH برای نمونه‌های نیم‌رخ HA مشاهده شد (شکل ۱۰).

همچنین، بر اساس رابطه بین Paste pH و NAG pH، همه نمونه‌های باطله به جز نمونه HC2، در بخش فوق‌العاده

اسید تولیدی ناشی از اکسایش گوگرد همراه با فاز پیریتی خواهد بود. میزان گوگرد پیریتی در بخش‌های عمقی نیمرخ‌ها و کمتر هوازده بیشتر است که احتمالاً ناشی از اکسایش کمتر پیریت در اعماق انباشته است. گوگرد همراه با کولیت با مقادیر بین ۰/۰۱ تا ۰/۱۱ درصد بخش کمی از گوگرد کل را به خود اختصاص داد که منطبق با نتایج کانی‌شناسی است. گوگرد سولفات نامحلول در آب سهم بیشتری در مقایسه با گوگرد محلول در آب به خود اختصاص داده است. نمونه‌های عمقی HC5 و سطحی HC1S به ترتیب بیشترین مقادیر سولفات نامحلول و محلول در آب با مقادیر ۳/۷ و ۵/۰۶ درصد را نشان دادند. نمونه‌های HA3، HB1 و HC1S به ترتیب با مقادیر ۰/۵۵، ۰/۵۷ و ۱/۲ بیشترین نسبت گوگرد سولفاتی به گوگرد سولفیدی را نشان دادند که معرف زون‌های با بیشترین شدت اکسایش‌اند.

Pb^{2+} و Cu^{2+} ، Fe^{2+} در محلول NAG است. با افزایش pH محلول NAG به بالاتر از ۴/۵ در طول مرحله تیتراسیون با NaOH، یون های فلزی محلول با تشکیل هیدروکسیدهای فلزی تولید اسید می‌کنند [۲۲]. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی و وجود کانی‌های ثانویه ژاروسیت و گوتیت، تبدیل کانی ژاروسیت به گوتیت می‌تواند یکی از منابع تولید اسید در انباشته باشد.

برای شناسایی کمی میزان کانی‌های ثانویه سولفاته، روش استخراج انتخابی به کار گرفته شد. مقادیر گوگرد کل برای نیمرخ‌های HA، HB و HC به ترتیب در محدوده ۶/۷ تا ۱۵/۷ درصد، ۵/۷ تا ۱۵/۱ درصد و ۴/۶ تا ۱۳/۸ درصد متغیر است (جدول ۳). مقادیر کانی پیریت باقی‌مانده برای نیمرخ‌های HA، HB و HC به ترتیب در بازه ۸/۰۴ تا ۲۴/۴ درصد، ۵/۸ تا ۲۳/۵ درصد و ۵/۱ تا ۱۵/۹ درصد تعیین شد. بخش عمده گوگرد کل و

جدول ۳- توزیع گوگرد در فازهای مختلف انباشته باطله شماره ۷ معدن مس میدوک.

نمونه	گوگرد کل (درصد)	گوگرد پیریت (درصد)	گوگرد کولیت (درصد)	گوگرد نامحلول در آب (درصد)	گوگرد سولفات محلول در آب (درصد)	نسبت گوگرد به سولفات به گوگرد سولفید	بیشینه تولید اسید کل (kgH ₂ SO ₄ /t)	بیشینه تولید اسید پیریت (kgH ₂ SO ₄ /t)
HA1	۸/۴	۷/۰۸	۰/۰۱	۱/۰۱	۰/۲۸	۰/۱۸	۲۵۷/۳	۲۱۶/۸
HA2	۱۰/۱	۶/۷	۰/۰۰۳	۳/۰۱	۰/۳۱	۰/۴۹	۳۰۹/۶	۲۰۶/۹
HA3	۶/۷	۴/۲	۰/۰۰۴	۲/۰۱	۰/۳۸	۰/۵۵	۲۰۶/۲	۱۳۱/۵
HA4	۱۵/۰۵	۶/۹	۰/۰۰۴	۲/۷	۰/۳۹	۰/۴۵	۴۶۰/۵	۲۱۲/۵
HA5	۱۴/۱	۱۰/۳	۰/۰۰۶	۳/۰۴	۰/۷۱	۰/۳۶	۴۳۲/۹	۳۱۶/۹
HA6	۱۵/۷	۱۳/۰۸	۰/۰۰۴	۲/۵	۰/۱۳	۰/۲	۴۸۱/۹	۴۰۰/۲
HB1	۵/۷	۳/۱	۰/۰۰۲	۱/۴	۰/۳۶	۰/۵۷	۱۷۵/۰۳	۹۵/۵
HB2	۶/۶	۴/۶	۰/۰۰۲	۱/۷	۰/۱۸	۰/۴۱	۲۰۳/۴	۱۴۲/۸
HB3	۶/۷	۴/۳	۰/۰۰۱	۲/۱	۰/۱۷	۰/۵۲	۲۰۶/۵	۱۳۴/۶
HB4	۷/۲	۵/۳	۰/۰۰۱	۱/۴	۰/۳۳	۰/۳۳	۲۲۱/۸	۱۶۳/۸
HB5	۱۵/۱	۱۲/۵	۰/۰۰۲	۱/۸	۰/۴	۰/۱۸	۴۶۲/۰۶	۳۸۵/۲
HB6	۱۲/۵	۸/۷	۰/۰۰۲	۳/۲	۰/۴۳	۰/۴۱	۳۸۲/۵	۲۶۸/۳
HC1S	۱۳/۸	۵/۷	۰/۰۰۲	۲/۲	۵/۰۶	۱/۲۶	۴۲۲/۸	۱۷۶/۶
HC1	۱۱/۵	۸/۵	۰/۰۰۱	۱/۸	۰/۸۵	۰/۳۲	۳۵۱/۹	۲۶۰/۶
HC2	۴/۶	۲/۵	۰/۰۰۸	۱/۹	۰/۰۶	۰/۸	۱۴۲/۲	۷۷/۴
HC3	۵/۲	۲/۷	۰/۰۰۲	۱/۷	۰/۱	۰/۶۷	۱۶۰/۹	۸۴/۵
HC4	۸/۹	۶/۹	۰/۰۰۲	۱/۷	۰/۱۷	۰/۲۷	۲۷۳/۸	۲۱۲/۵
HC5	۹/۵	۵/۱	۰/۰۰۱	۳/۷	۰/۱۸	۰/۷۷	۲۹۰/۷	۱۵۷/۵
HC6	۱۱/۶	۸/۱	۰/۰۰۱	۳/۲	۰/۲۱	۰/۴۳	۳۵۵/۸	۲۴۸/۹

۳-۴- ارزیابی‌های آماری

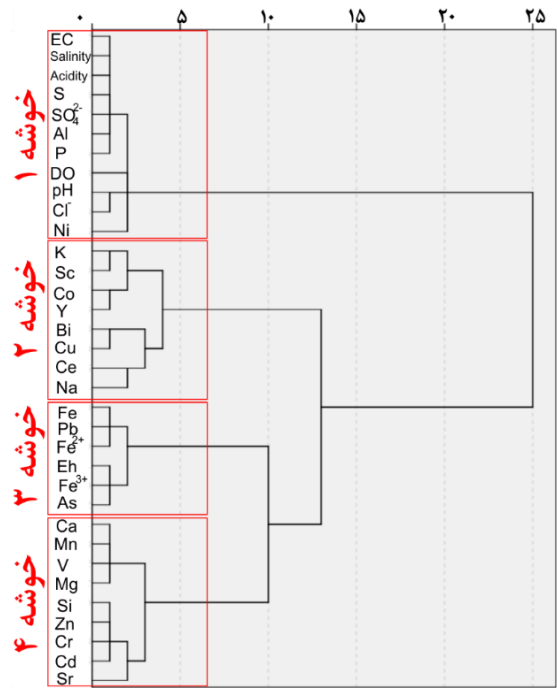
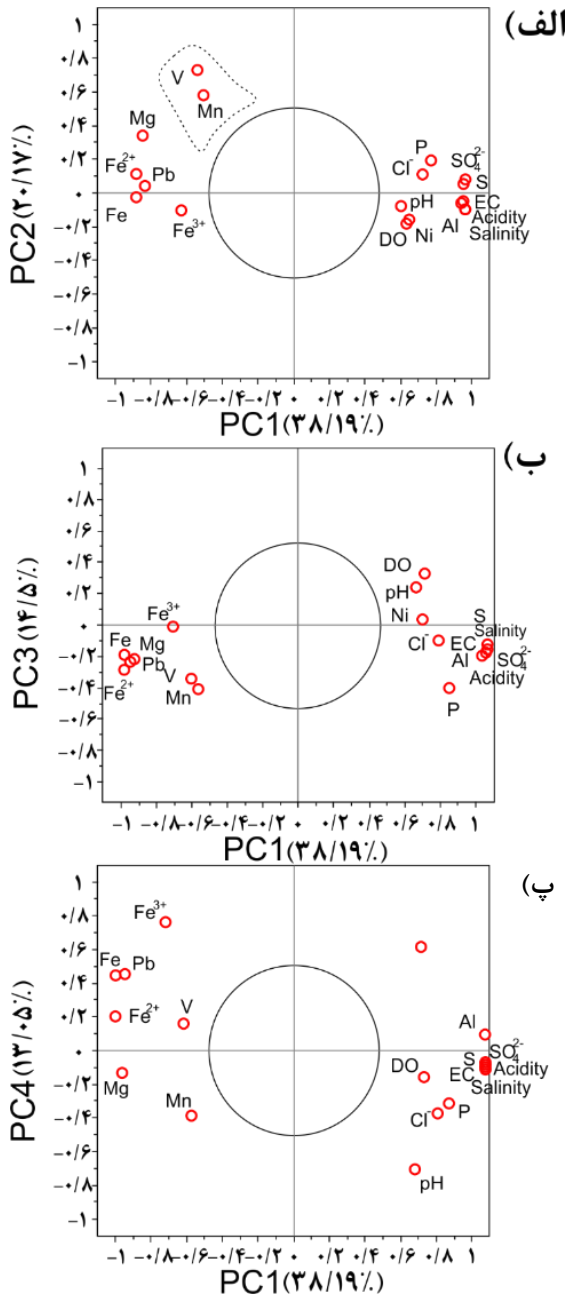
بر اساس ماتریس ضرایب همبستگی پیرسون، همبستگی منفی زیاد بین pH و عناصر Fe، As، Pb و مشاهده شد که بیانگر افزایش تحرک این عناصر با کاهش pH است (جدول ۴). همبستگی مثبت Fe، Pb، As و K احتمالاً به همراهی این عناصر با یکدیگر در کانی‌های ثانویه اندک محلول در آب مانند کانی‌های گروه ژاروسیت مرتبط است. همبستگی منفی بین SO_4^{2-} و عناصر Fe، As، Pb نشان‌دهنده عدم همراهی این عناصر با کانی‌های سولفات محلول در آب یا سهم پایین آن‌ها در این بخش از سولفات‌ها است. امکان همراهی عناصر Fe، As، Pb با کانی‌های سولفات با ضرایب حلالیت پایین مانند پلمبوژاروسیت ($\text{Log} = -25/44$) و اسکرودیت ($\text{Log} K_{sp} = -25/83$) عاملی برای غلظت پایین عناصر در فاز محلول است. همچنین، مدت زمان کم (۱۶ ساعت) برای به تعادل رسیدن خاک و آب نیز در انحلال کمتر کانی‌های حامل عناصر فوق نیز می‌تواند در انحلال کم آن‌ها موثر باشد. همراهی کم As با کانی‌های سولفات آهن و در مقابل جذب بیشتر آن با هیدروکسیدهای آهن در انباشته باطله مس در معدن سرچشمه گزارش شده است [۲۴]. همبستگی مثبت بین SO_4^{2-} و Al ($r = 0/95$ و $p < 0/01$) نشان‌دهنده همراهی بالای سولفات و آلومینیم در فاز محلول در آب مواد باطله است. چهار خوشه مجزا با پارامترهای ژئوشیمیایی مشابه بر اساس آنالیز خوشه‌بندی در نمونه‌های شیرابه حاصل از تعادل باطله و آب مقطر شناسایی شد (شکل ۱۱). خوشه شماره ۱ از پارامترهای فیزیکی-شیمیایی، یون‌ها و عناصر شامل pH، EC، DO، شوری، اسیدیته، گوگرد، سولفات، کلرید، آلومینیم، فسفر و نیکل تشکیل شده است. این

خوشه نقش پارامترهای ناشی از انحلال مواد باطله در خاک را مشخص می‌کند. همراهی خاصیت اسیدی، سولفات و سولفید فاز محلول در خوشه شماره ۱، بیانگر حضور سولفات ناشی از اکسایش سولفیدها و افزایش خاصیت اسیدی محلول است.

خوشه شماره ۲ متشکل از عناصر K، Sc، Co، Y، Bi، Cu، Ce و Na است که همراهی مس با عناصر نادر خاکی موجود در زمینه به فرم محلول را نشان می‌دهد. خوشه شماره ۳ از پارامتر Eh، یون‌های آهن فرو و آهن فریک و عناصر آهن، سرب و آرسنیک تشکیل شده است. همراهی این عناصر به صورت محلول با یکدیگر بیانگر منبع یکسان و رفتار مشابه آن‌ها است. خوشه شماره ۴ از عناصر Mn، Ca، V، Mg، Si، Zn، Cr، Cd و Sr تشکیل شده است. این خوشه منشا سیلیکاته عناصر گانگ را مشخص می‌کند. بر اساس تحلیل مولفه‌های اصلی، تعداد ۵ مولفه اصلی از پارامترهای نمونه‌های محلول استخراج شد که در مجموع ۹۱/۲۹ درصد از واریانس مجموعه داده‌ها است (شکل ۱۲). مولفه اول (PC1) با ۳۸/۱۹ درصد از کل واریانس داده‌ها با مقادیر مولفه مثبت برای pH، EC، DO، شوری، اسیدیته، سولفات، کلرید، آلومینیم، نیکل، فسفر و گوگرد و مقادیر مولفه منفی برای یون‌های آهن فرو و فریک و عناصر آهن، منیزیم، منگنز، سرب و وانادیوم شناسایی شد. مولفه دوم (PC2) با ۲۰/۱۷ درصد از کل واریانس داده‌ها از مولفه‌های مثبت برای Ca، Cd، Cr، Mn، Si، Sr، V و Zn و مقادیر منفی برای Ce و Cu تشکیل شده است. مولفه سوم (PC3) با ۱۴/۵ درصد از کل واریانس شامل مقادیر مثبت برای عناصر Bi، Co، Cu، K، Sc و Y است. مولفه چهارم (PC4) با ۱۳/۰۵ درصد از کل واریانس شامل مقدار منفی برای pH و مقادیر مثبت برای Eh، آهن فریک، آرسنیک و نیکل است.

جدول ۴- ضرایب همبستگی بین پارامترهای مختلف در شیرابه حاصل از بخش محلول در آب مقطر مواد باطله انباشته کم عیار. (نشانه‌های * و ** به ترتیب معادل معنی‌داری در سطح‌های ۰/۰۵ و ۰/۰۱ است)

	pH	EC	K	Ca	SO_4^{2-}	Al	As	Cu	Fe	Pb	Zn
pH	۱										
EC	۰/۶۷*	۱									
K	-۰/۱۷	-۰/۱۵	۱								
Ca	-۰/۰۷	۰/۴۲	-۰/۰۳	۱							
SO_4^{2-}	۰/۶۱*	۰/۹۷**	-۰/۱۹	-۰/۳۱	۱						
Al	۰/۴۸	۰/۹۶**	-۰/۱۱	-۰/۴۳	۰/۹۵**	۱					
As	-۰/۷**	-۰/۵۵	۰/۵۸*	-۰/۰۹	-۰/۵۸*	-۰/۴	۱				
Cu	۰/۲۶	-۰/۲۶	۰/۳۱	-۰/۱۹	-۰/۳۸	-۰/۳۹	۰/۰۵	۱			
Fe	-۰/۸**	-۰/۸۹**	۰/۰۵	۰/۲۱	-۰/۸۸**	-۰/۷۸**	۰/۶۴*	-۰/۰۱	۱		
Pb	-۰/۷**	-۰/۸۴**	۰/۰۱	۰/۳۱	-۰/۸۴**	-۰/۷۲**	۰/۶۴*	-۰/۰۸	۰/۹۴**	۱	
Zn	۰/۱۶	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۷۸**	۰/۲	۰/۰۸	-۰/۲۱	-۰/۳۴	-۰/۲۵	-۰/۱۶	۱



شکل ۱۱- نمودار خوشه‌بندی پارامترهای شیرابه حاصل از تعادل باطله و آب مقطر (مدت زمان ۱۶ ساعت).

مولفه پنجم (PC5) با ۵/۳۶ درصد از کل واریانس فقط شامل مقدار مثبت برای عنصر Na است.

مولفه‌های اول و چهارم به انحلال محصولات اکسایش پیریت در مواد باطله اشاره می‌کند. فاکتورهای دوم و سوم به انحلال مواد گانگ و بخش همراه مس در انحلال با آب مقطر مربوط است.

۴- نتیجه گیری و پیشنهادها

پیریت با مقادیر بین ۵/۱ تا ۲۴/۴ فراوان‌ترین کانی سولفیدی تولیدکننده اسید در انباشته باطله کم عیار شماره ۷ معدن میدوک است. از میان سایر سولفیدهای فلزی اندک همراه باطله، کوولیت، کالکوپیریت و گالن نیز قابلیت تولید اسید را دارند. کانی‌های گانگ باطله عمدتاً مسکوویت، کائولینیت و مونت‌موریونیت‌اند و نقش قابل توجهی در خنثی سازی اسید تولیدی ندارند. میزان ANC برای همه نمونه‌ها منفی بود. مقادیر MPA، برای همه نمونه‌ها مثبت و در بازه ۱۴۲/۲ تا ۴۸۱/۹ kgH₂SO₄/t تعیین شد. میزان NAPP برای همه نمونه‌ها مثبت بود. با توجه به شدت اکسایش پیریت، کانی‌های ثانویه ژاروسیت و ژپس همراه نمونه‌های باطله شناسایی شد. مقادیر گوگرد سولفاته با میزان ۱/۲۸ تا ۷/۲ درصد نقش قابل توجهی در تولید اسید از خود نشان می‌دهد. بنابراین در محاسبات بیشینه تولید اسید (MPA)، استفاده از مقادیر گوگرد کل به شرایط واقعی نزدیک‌تر است.

شکل ۱۲- مولفه‌های اصلی استخراج شده برای پارامترهای شیرابه حاصل از تعادل باطله و آب مقطر، (الف) PC1/PC2، (ب) PC1/PC3 و (پ) PC1/PC4

بر اساس ارزیابی‌های آماری، تشکیل کانی‌های ثانویه حاصل از اکسایش پیریت و میزان انحلال آن‌ها بر تحرک عناصر در داخل انباشته موثر است. عناصر همراه بخش قابل حل مواد باطله قابلیت تحرک بالایی دارند. تحرک عناصر آهن، آرسنیک و سرب به وسیله کانی‌های ثانویه گروه ژاروسیت و جذب سطحی بر روی هیدروکسیدهای آهن کنترل می‌شود. مطالعه حاضر سهم ویژه‌ای در ارزیابی‌های زیست‌محیطی انباشته‌های باطله و باطله کم عیار در معادن فعال و متروکه دارد. همچنین،

8. Bouzazhah H.; Benzaazoua M.; Bussiere B.; Plante B.; "Prediction of acid mine drainage: Importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests", *Mine Water and the Environment* 33, 54-65.
9. Shahhoseiny, M.; Doulati Ardejani, F.; Shafaei, S.Z.; Noaparast, M.; Hamidi, D.; 2013; "Geochemical and Mineralogical Characterization of a Pyritic Waste Pile at the Anjir Tangeh Coal Washing Plant, Zirab, Northern Iran", *Mine Water and the Environment*, 32, 84-96.
10. Sobek, A.A.; Schuller, W.A.; Freeman, J.R.; Smith, R.M.; 1978; "Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils", *Environmental Protection Technology Series EPA-6002-78-054*.
11. Stewart, W.S.; Miller, S.D.; Smart, R.; 2006; "Advances in acid rock drainage (ARD) characterisation of mine wastes", In: *Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage*, pp. 2098-2119.
12. Plante, B.; Bussiere, B.; Benzaazoua, M.; 2012; "Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials", *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69.
13. Abrosimova N.; Gaskova O.; Loshkareva A.; Edelev A.; Bortnikova S.; 2015; "Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu-Mo deposit", *Journal of Geochemical Exploration* 157, 1-14.
14. Çelebi, E. E.; Oncel, M. S.; 2016; "Determination of acid forming potential of massive sulfide minerals and the tailings situated in lead/zinc mining district of Balya (NW Turkey)", *Journal of African Earth Sciences*, 124, 487-496.
15. Vithana, C. L.; Sullivan, L. A.; Bush, R. T.; Burton, E. D.; 2014; "Jarosite quantification in soils: An enhanced sequential extraction procedure", *Applied Geochemistry*, 51, 130-138.
16. INAP; 2009; The International Network for Acid Prevention. *Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide)*. <<http://www.gardguide.com/>>.
17. Price, W. A.; 2009; "Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials: Mine Environment Neutral
- با توجه به محتوای مس بالا و نیز پتانسیل تولید اسید بالای انباشته باید امکان استفاده از مواد باطله کم عیار انباشته شماره ۷ معدن میدوک برای بازیابی مس مورد ارزیابی قرار گیرد. از این رو انجام آزمایش‌ها در مقیاس نیمه‌صنعتی مرتبط با فرآیند لیچینگ مواد باطله پیشنهاد می‌شود.
- ### تقدیر و تشکر
- از شرکت ملی صنایع مس ایران، واحد کرمان به دلیل حمایت مالی تحقیق حاضر قدردانی می‌شود. از حمایت‌های علمی و آزمایشگاهی دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران تشکر می‌شود. نویسندگان کمال تشکر و قدردانی خود را از همکاری واحدهای تحقیق و توسعه و لیچینگ مجتمع مس شهر بابک، معدن میدوک ابراز می‌نمایند.
- ### منابع
- دولتی ارده‌جانی، فرامرز؛ شفائی سید ضیاءالدین؛ میر حبیبی علی؛ بدیعی خشایار؛ ۱۳۸۴؛ "بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست‌محیطی و مدیریت پساب‌ها"، پژوهشکده صنایع رنگ، تهران، جلد اول.
 - Nordstrom D. K.; 2011; "Mine waters: acidic to circumneutral", *Elements*, 7, 393-398.
 - Manchisi J. ; Hansford G. S.; Gaylard P.; Simukanga S.; Nyirenda R. L.; Sichalwe A.; 2012; "Potential for bioleaching copper sulphide rougher concentrates of Nchanga Mine, Chingola, Zambia", *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 112, 1051-1058.
 - Dold B.; 2017; "Acid rock drainage prediction: A critical review", *Journal of Geochemical Exploration* 172, 120-132.
 - Jamieson H. E.; Walker S. R.; Parsons M. B.; 2015; "Mineralogical characterization of mine waste", *Applied Geochemistry*, 57, 85-105.
 - Chopard A., Benzaazoua M., Bouzazhah H., Plante B., Marion P.; 2017; "A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes", *Chemosphere*, 175, 97-107.
 - Tremblay G. A.; Hogan C. M.; 2001; "Mine environment neutral drainage (MEND) manual 5.4.2d: prevention and control", *Natural Resources Canada, Ottawa*.

23. ASTM, 2012. D2492-02 Standard test method for forms of sulfur in coal, Astm. ASTM International
۲۴. یوسفی، سعید؛ دولتی ارده‌جانی فرامرز؛ ضیایی منصور؛ کارآموزیان محمد؛ اسماعیل‌زاده عصمت؛ ۱۳۹۲؛ «بهبود روش استاندارد برای تعیین دقیق غلظت انواع سولفور در پایش زیست‌محیطی باطله‌های مس پورفیری»، مهندسی معدن، ۸، ۵۳، ۲۱ تا ۶۵.
25. Guler, C.; Thyne, G. D.; McCray, J. E. Turner, A. K.; 2002; "Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data". Hydrogeology Journal 10, 455-474
26. Sahraei Parizi, H.; Samani, N.; 2013; "Geochemical evolution and quality assessment of water resources in the Sarcheshmeh copper mine area (Iran) using multivariate statistical techniques". Environmental Earth Sciences 69: 1699-1718.
27. Kaiser, H. F.; 1960; "The application of electronic computers to factor analysis". Educ. Psychol. Meas. 20, 141-151.
- Drainage (MEND)", Report 1.20.1, 579 p
18. Taghipour, N.; Aftabi, A.; Mathur, R.; 2008; "Geology and Re-Os Geochronology of Mineralization of the Miduk Porphyry Copper Deposit, Iran". Resource Geology, 58, 143-160.
19. Smith, K.S.; Ramsey, C.A.; Hageman, P.L.; 2000; "Sampling strategy for the rapid screening of mine waste dumps on abandoned mine lands". Open-File Rep. 1453-1461.
20. APHA; 1998; "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)". Standard Methods.
21. Hedin, R. S.; 2006; "The Use of Measured and Calculated Acidity Values to Improve the Quality of Mine Drainage Datasets". Mine Water and the Environment. 25, 146-152.
22. Smart, R.; Skinner, B.; Levay, G.; Gerson, A.; Thomas, J.; Sobobieraj, H.; Schumann, R.; Weisener, C.; Weber, P.; Miller, S.; Stewart W.; 2002; "ARD test handbook: Project P387A prediction and kinetic control of acid mine drainage", AMIRA International, 42.