

## بهبود روش استاندارد برای تعیین دقیق غلظت انواع سولفور در پایش زیست محیطی باطله‌های مس پورفیری

سعید یوسفی<sup>۱</sup>؛ فرامرز دولتی ارده‌جانی<sup>۲</sup>؛ منصور ضیایی<sup>۳</sup>؛ محمد کارآموزیان<sup>۳</sup>؛ عصمت اسماعیل‌زاده<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی اکتشاف معدن، دانشگاه صنعتی شاهرود s.yousefi@shahroodut.ac.ir  
۲- استاد دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران fdoulati@ut.ac.ir  
۳- استادیار دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود  
۴- کارشناس واحد آب و محیط زیست، امور تحقیقات و مطالعات، مجتمع مس سرچشمه، esmaeilzadeh@nicico.com

(دریافت ۱۶ تیر ۱۳۹۲، پذیرش ۱۵ بهمن ۱۳۹۲)

### چکیده

در ارزیابی اثرات زیست‌محیطی زهاب اسیدی معدن، تعیین دقیق میزان پیریت باقی‌مانده و کانی‌های هیدروکسی‌سولفات حاصل از اکسایش پیریت بسیار تعیین‌کننده است. روش استاندارد ASTM-D2492 یک روش آزمایشگاهی برای تعیین دقیق این کانی‌ها در باطله‌های زغال است که با توجه به تفاوت کانی‌شناسی باطله‌های زغال و مس پورفیری، برای کاربردی شدن در باطله‌های مس پورفیری باید اصلاح شود. مهمترین عامل خطا در این آزمایش برای باطله‌های مس پورفیری، عدم تعادل میزان اسید و مقدار نمونه اولیه در آزمایش است. بنابراین به نظر می‌رسد وزن نمونه اولیه در این آزمایش باید اصلاح شود. در این تحقیق روی ۳ نمونه باطله‌های معدن سرچشمه با وزن‌های اولیه ۱، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۱ گرم (جمعاً ۱۵ نمونه) آزمایش ASTM-D2492 انجام و با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD کمی مقایسه شد. بر اساس نتایج به دست آمده، مقدار سولفور موجود در کانی‌های هیدروکسی‌سولفات هیچ وابستگی به وزن نمونه نداشت و مقدار پیریت در وزن اولیه ۰/۲ گرم بیشترین هماهنگی را با نتایج XRD کمی نشان داد. به علاوه با استفاده از نتایج آزمایش ASTM-D2492، روش معرفی شده توسط رومرو و همکاران (۲۰۰۶)، توسعه داده شد که قادر است ریسک و زیست دسترس‌پذیری عناصر سمی را نشان دهد. این روش توسعه‌یافته شامل بررسی همبستگی آماری نتایج ASTM-D2492 و ICP و شناسایی عناصر سمی موجود در کانی‌های هیدروکسی‌سولفات و جذب شده روی هیدروکسیدهای آهن است. به منظور تایید روش، تعداد ۶۰ نمونه عمقی از دمپ‌های باطله شماره ۱۹ و ۳۱ معدن مس سرچشمه گرفته و با روش‌های ASTM-D2492 و ICP آنالیز شد. بر اساس نتایج به دست آمده عناصر Ni، Mn، Cu، Cr، Co، Cd به همراه کانی‌های هیدروکسی‌سولفات و عناصر As، Cr و Mo روی هیدروکسیدهای آهن جذب شده‌اند که این نتایج با توجه به نتایج تحقیقات قبلی انجام شده در معدن سرچشمه با روش استخراج ترتیبی تایید شد.

### کلمات کلیدی

اصلاح آزمایش ASTM-D2492، تعیین غلظت کانی‌های هیدروکسی‌سولفات و پیریت، زیست دسترس‌پذیری عناصر سمی، دمپ‌های معدن مس سرچشمه

## ۱- مقدمه

آن تعیین پتانسیل تولید اسید مواد باطله معدنی است به جای غلظت پیریت از غلظت سولفور کل نمونه استفاده شود [۴-۶] که این جایگزینی همراه با مقادیر بالای خطاست [۷-۸]. برای رفع این مشکل روش‌های چون استفاده از نُرُم کانی‌ها برای تعیین پیریت و سایر کانی‌ها نیز استفاده شده است [۹]. در این روش از آنالیز عناصر اصلی تشکیل دهنده خاک به علاوه کربن غیر آلی (جهت تعیین مقدار کربنات) برای پیش‌بینی ترکیب کانی شناسی استفاده می‌شود [۱۰]. ولی این روش هم تنها قادر است کانی‌های اولیه را پیش‌بینی کند و قادر به تعیین محصولات اکسایش پیریت و پیریت باقی‌مانده نیست [۱۱].

با توجه به کاستی‌های موجود در روش XRD و همچنین روش نُرُم کانی‌ها، تحقیقات متعددی با روش‌های شیمی تر برای اندازه‌گیری غلظت پیریت و کانی‌های هیدروکسی سولفات صورت گرفته است [۱۵-۱۲]. به عنوان نمونه دولت و فونتوت [۱۶] با استفاده از آمونیاک اگزالیک ۰/۲ مولار با لیچینگ ۲ ساعته نمونه، غلظت سولفات را تعیین کردند و گیلپوا و گاربر [۱۷] ۱۹۷۱ با حل کردن نمونه در استات روی، پیریت را از نمونه خارج و با روش رنگ‌سنجی مقدار آن را تعیین کردند. ولی روش‌های آزمایشگاهی ارائه شده مربوط به کانسارهای خاص با شرایط ویژه نمونه است و قابلیت کاربرد برای معادن مختلف را ندارد. یکی از روش‌های استاندارد شده آزمایشگاهی تعیین پیریت و کانی‌های هیدروکسی سولفات برای معادن زغال، روش استاندارد ASTM-D2492 است [۱۸]. این روش قادر است در دو مرحله لیچینگ نمونه‌های باطله زغال، به ترتیب کانی‌های هیدروکسی سولفات و پیریت را حل و با دقت بالایی غلظت آن‌ها را تعیین کند. با توجه به تفاوت کانی‌شناسی بین باطله‌های زغال و مس پورفیری روش مذکور برای اینکه در باطله‌های مس پورفیری استفاده شود، نیاز به اصلاح دارد. بر این اساس هدف این مقاله اصلاح روش استاندارد ASTM-D2492 برای باطله‌های مس پورفیری بوده که با معرفی روشی نوین با استفاده از نتایج این آزمایش در پایش زیست محیطی دمپ‌های مس سرچشمه نیز همراه خواهد بود.

## ۲- منطقه مورد مطالعه

کانسار پورفیری مس سرچشمه در ۱۶۰ کیلومتری جنوب غربی کرمان و ۵۰ کیلومتری جنوب غرب رفسنجان، در طول جغرافیایی ۵۵° و ۵۳° شرقی و عرض جغرافیایی ۲۹° و شمالی و در ارتفاع ۲۶۰۰ متری از سطح دریا واقع گردیده است. موقعیت جغرافیایی معدن مس سرچشمه در شکل ۱ نشان داده شده است. معدن مس سرچشمه به علت قرار گرفتن در مناطق کوهستانی، دارای زمستان‌های سرد، برفگیر و بادخیز

فعالیت‌های معدن‌کاری، حجم زیادی باطله تولید می‌کند که مدیریت صحیح این باطله‌ها نقش بسزایی در کاهش آسیب‌های زیست‌محیطی دارد. بدون شک تولید زهاب اسیدی معدن (AMD<sup>۱</sup>) ناهنجارترین مشکل زیست‌محیطی است که در معادن سولفیدی فلزی به دلیل حجم زیاد باطله حاوی کانی‌های سولفیدی و ایجاد شرایط مناسب جهت اکسایش آن‌ها، تولید می‌شود. زهاب اسیدی از طریق اسیدی کردن آب و خاک و حمل غلظت‌های بالای عناصر سمی<sup>۲</sup>، تعادل ژئوشیمیایی عناصر را در مناطق تحت‌تاثیر معدن‌کاری برهم زده و اثرات جبران‌ناپذیری روی محیط زیست دارد. زهاب اسیدی معمولاً حاوی تعداد زیادی یون‌های فلزی همچون آهن، مس، روی، آرسنیک و... است. چنین فلزاتی می‌توانند به عنوان پتانسیلی برای آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی باشند [۱].

اولین قدم در مدیریت زیست محیطی معادن، شناسایی خصوصیات منابع تولیدکننده زهاب اسیدی مثل دمپ و سدهای باطله و مناطق تحت تاثیر آن‌ها مانند رسوبات و زهاب‌های معدنی است. پیریت به عنوان منبع اصلی تولید اسید و کانی‌های هیدروکسی سولفات مثل ژاروسیت، ژیپس و... به عنوان محصول اولیه اکسایش پیریت مهمترین کانی‌های موثر در تولید زهاب اسیدی هستند به طوری که نسبت پیریت به سولفات را به عنوان یک شاخص پیشرفت تولید زهاب اسیدی در معدن، معرفی می‌شود [۲]. بنابراین تعیین غلظت دقیق این کانی‌ها در مطالعات زیست محیطی یک ضرورت است.

به طور معمول برای شناسایی نوع و غلظت کانی‌ها از روش پراش اشعه X (XRD) استفاده می‌شود که بیشتر برای شناسایی و اندازه‌گیری نمونه‌های دست نخورده با شبکه بلوری کامل مناسب است. وجود کانی‌های آمورف، انحراف از ترکیب شیمیایی ایده‌آل، تغییر درجه کریستاله شدن و وجود کانی‌ها در غلظت‌های پایین از مهمترین منابع خطا در این روش است [۳]. وجود طیف وسیعی از کانی‌های سیلیکاته، سولفیدی، اکسیدی و کربناته به عنوان کانی‌های اولیه معادن مس پورفیری باعث پایین بودن غلظت برخی از این کانی‌ها شده است. از طرف دیگر، کانی‌های اکسیدی، هیدروکسیدی و هیدروکسی سولفات موجود، به عنوان محصولات اکسایش پیریت شبکه بلوری تکامل یافته‌ای ندارند. بنابراین استفاده از XRD برای تعیین غلظت کانی‌های پیریت و هیدروکسی سولفات با دقت بالایی همراه نیست.

نبود روشی استاندارد و دقیق برای تعیین غلظت پیریت باعث شده است که در آزمایش استاتیکی اسید - باز<sup>۳</sup> که هدف

۴ کیلوگرم نمونه با اندازه کمتر از ۸ میلی‌متر برداشت شد. پس از نمونه‌برداری و خشک کردن نمونه‌ها مراحل آماده‌سازی آن‌ها در آزمایشگاه تحقیقات مجتمع مس سرچشمه انجام شد و روی نمونه‌ها آنالیز ICP, XRD و آزمایش استاندارد ASTM-D2492 انجام شد. در ادامه جهت سهولت بیشتر، نام آزمایش ASTM-D2492 به صورت اختصار ASTM استفاده خواهد شد.

### ۳-۱- آنالیز ICP

برای شناسایی مقادیر عناصر مهم زیست محیطی و نحوه تغییرات آن، نمونه‌های آماده‌سازی شده، در آزمایشگاه Labwest استرالیا برای ۶۰ عنصر با روش ICP-MS<sup>۶</sup> و ICP-OES<sup>۷</sup> آنالیز شدند.

### ۳-۲- آنالیز XRD

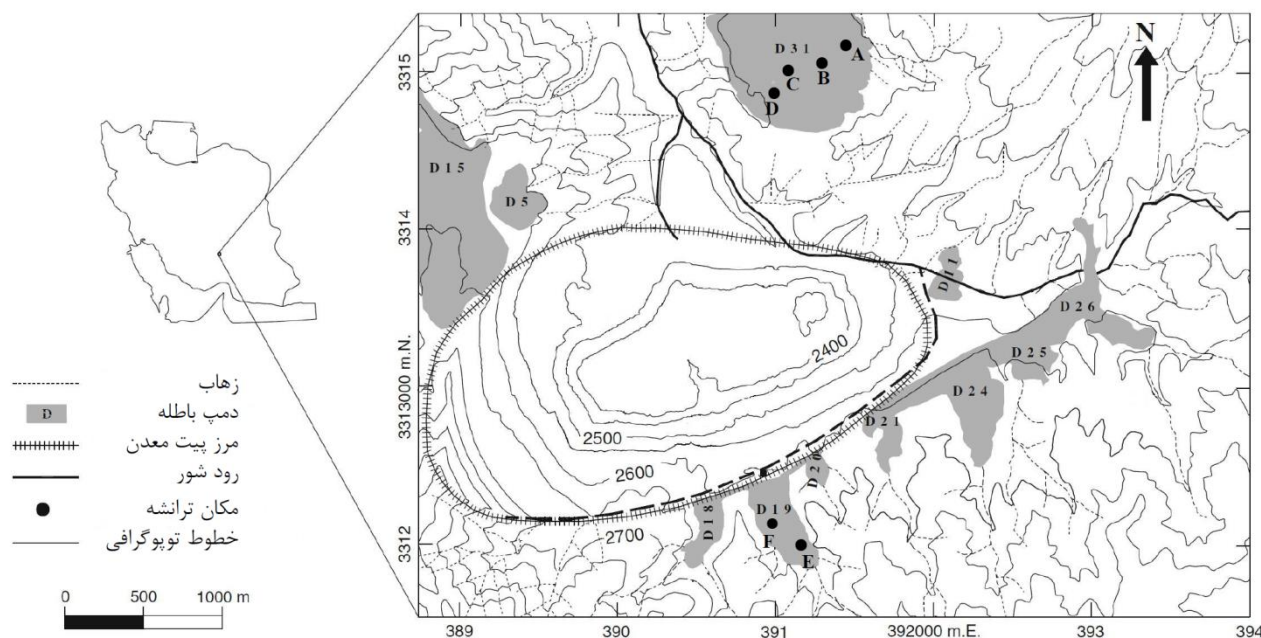
شناسایی انواع ترکیبات کانی شناختی مرتبط با نمونه‌های عمقی دمپ باطله از طریق آنالیز پراش اشعه X (XRD) انجام شد. آنالیز XRD برای نمونه‌های مذکور در مرکز فرآوری مواد معدنی ایران در کرج صورت گرفت و علاوه بر شناسایی کیفی کانی‌ها، با استفاده از نتایج ICP و روش کمی‌سازی ریتولد [۲۱] میزان کمی کانی‌ها نیز به دست آمد.

و تابستان‌های ملایم و معتدل است. میزان ریزش جوی بین ۳۰۰ تا ۵۵۰ میلی‌متر در سال گزارش شده است. این ریزش‌ها غالباً در فواصل زمانی آذر تا فروردین مشاهده می‌شود که یکی از پرباران‌ترین زیر حوضه‌های غرب تا جنوب غرب کرمان محسوب می‌گردد. درجه حرارت هوای منطقه از ۳۲+ درجه سانتیگراد در تابستان و ۲۰- درجه سانتیگراد در زمستان متغیر است [۱۹].

در حال حاضر سالانه ۲۲ میلیون تن ماده معدنی از معدن مس سرچشمه استخراج می‌شود که این فرآیند از آغاز معدن‌کاری تاکنون باعث تولید بیش از ۴۰۰ میلیون تن باطله معدنی شده است. باطله‌های تولید شده در ۳۱ محل، اطراف پیت معدن انباشته شده‌اند که بر اساس کاهش مسافت انتقال باطله‌ها و جلوگیری از جریان آب‌های سطحی به درون پیت معدن، مکان‌یابی شده‌اند [۲۰].

### ۳- مواد و روش‌ها

در راستای دستیابی به اهداف تحقیق، نمونه‌برداری از دمپ‌های باطله ۱۹ و ۳۱ معدن مس سرچشمه به صورت عمقی انجام شد. در این مرحله با حفر ۶ ترانشه A, B, C, D, E و F (شکل ۱)، در اعماق مشخص از سطح تا عمق ۶/۵ متری تعداد ۶۰ نمونه به صورت عمقی گرفته شد. به منظور برداشت نمونه معرف<sup>۵</sup> با توجه به اندازه ذرات، از هر نقطه نمونه‌برداری،



شکل ۱: موقعیت جغرافیایی معدن مس سرچشمه و مکان ترانشه‌های حفر شده در دمپ‌های ۱۹ و ۳۱

حضور محصولات اکسایش پیریت مثل کانی‌های هیدروکسی سولفات یا وجود کانی‌های خنثی‌کننده سریع مثل کانی‌های کربناته است. در این روش ۵۰ گرم نمونه آسیا شده با ۵۰ میلی

### ۳-۳- آزمون خمیری pH

آزمون خمیری pH<sup>۸</sup> یک روش بسیار ساده و ارزان برای تعیین pH خاک و نشان دادن اسیدزا بودن نمونه با توجه به

(حدود ۱ درصد) و معادن مس پورفیری (در مواردی به بالای ۱۰ درصد نیز می‌رسد) و افزایش ۱۰ برابری آن در معادن مس پورفیری به نظر می‌رسد با ثابت نگه داشتن میزان اسیدهای مصرفی در آزمایش، میزان نمونه مصرفی هم باید حدود ۱۰ برابر، کاهش یابد. این کاهش در وزن نمونه اولیه به منظور حفظ تعادل بین میزان اسید و نمونه، جهت شستشوی کامل کانی‌های هیدروکسی سولفات و پیریت، ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین با توجه به نمونه اولیه ۲ تا ۵ گرمی برای نمونه‌های زغال، مقادیر کمتر از ۰/۵ گرم برای نمونه‌های مس پورفیری قابل پیش‌بینی است. بنابراین به منظور اصلاح آزمایش استاندارد ASTM برای نمونه‌های مس پورفیری، از ۶۰ نمونه گرفته شده تعداد ۳ نمونه با میزان پیریت بالا انتخاب شد. انتخاب مقادیر بالای این کانی به علت امکان مقایسه نتایج روش XRD و روش استاندارد ASTM است. روش XRD حد آشکارسازی و خطای حدود ۲ درصد دارد [۲۳] و هر چه میزان آن بالاتر رود، دقیق‌تر و قابل استنادتر خواهد بود [۲۴]. برای هر یک از ۳ نمونه انتخابی نمونه‌هایی با وزن‌های اولیه ۱، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۱ گرم (جمعاً ۱۵ نمونه) تهیه و آزمایش استاندارد ASTM روی آن‌ها انجام شد.

برای انجام محاسبات تعیین غلظت پیریت و کانی‌های هیدروکسی سولفات به مشخصات شیمیایی این کانی‌ها و اجزاء شیمیایی مهم آن‌ها نیاز است که این مشخصات شیمیایی در جدول ۱ برای ۳ نمونه انتخابی آمده است. در جدول ۲ نتایج آنالیز XRD کمی ۳ نمونه انتخابی برای مقایسه با نتایج آزمایش ASTM آمده است. جهت سهولت استفاده از نتایج غلظت کانی‌ها حاصل از XRD کمی، نتایج به صورت غلظت سولفور سولفات ( $S_s$ ) و سولفور پیریتی ( $S_{py}$ ) از طریق محاسبات وزن مولکولی و اتمی نیز ارائه شد. در این محاسبات از طریق برقراری تناسب بین وزن مولکولی کانی و وزن اتمی گوگرد، غلظت سولفور سولفات و پیریتی قابل محاسبه خواهد بود. بر این اساس، روابط ۱ و ۲ به ترتیب برای محاسبه غلظت سولفور سولفات و پیریتی با استفاده از نتایج XRD به دست آمد.

لیتر آب مقطر اشباع می‌شود تا نمونه خمیری حاصل شود. میزان pH نمونه پس از به تعادل رسیدن خمیر (۱۲ تا ۲۴ ساعت) اندازه‌گیری می‌شود [۲۲].

### ۳-۴- آنالیز میزان سولفور با روش ASTM

روش ASTM بر اساس دو اصل مهم مقدار انواع سولفورها را در باطله‌های زغال تعیین می‌کند. این دو اصل به شرح زیر است:

۱- سولفور سولفاتی ( $S_s$ ) موجود در فاز کانی‌های هیدروکسی سولفات با اسید کلردریک قابل استخراج است.  
۲- سولفور پیریتی ( $S_{py}$ ) در اسید نیتریک رقیق حل شده و تحت تاثیر اسید کلردریک قرار نمی‌گیرند.  
بر این اساس با استفاده از روش استاندارد ASTM، در دو مرحله میزان سولفور سولفاتی و سولفور پیریتی به صورت زیر در باطله‌های معدن زغال تعیین می‌شود:

مرحله ۱- به میزان ۲ تا ۵ گرم نمونه معرف زیر ۲۰۰ مش (۷۵ میکرون) در محلول ۱۰ میلی لیتر اسید کلردریک غلیظ (۳۷ درصد حجمی) و ۱۵ میلی لیتر آب مقطر ریخته و مخلوط می‌شود. مخلوط حاصل تا زمان رسیدن به حجم ۱۰ میلی لیتر حرارت داده می‌شود. این کار به این علت صورت می‌گیرد که تمام مواد قابل حل در اسید کلردریک حل شود. سپس رسوبات حل نشده با استفاده از یک کاغذ صافی جدا شده و با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده می‌شود. میزان سولفات موجود در محلول گذر کرده از کاغذ صافی با روش ته نشینی با اضافه کردن ۱۰ میلی لیتر محلول  $BaCl_2$  و توزین میزان  $BaSO_4$  تولید شده و یا با سایر روش‌های آنالیز شیمیایی قابل تعیین است که در این تحقیق از روش اسپکترومتری نشری میزان یون سولفات و با روش جذب اتمی میزان آهن موجود اندازه‌گیری شد.

مرحله ۲- رسوب باقی‌مانده از مرحله قبل را در محلولی شامل ۷ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۵ درصد حجمی) و ۵۰ میلی لیتر آب ریخته و به مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده می‌شود. در ادامه مواد غیر محلول که شامل کانی‌های سیلیکاته هستند با کاغذ صافی جدا شده و محلول حاصل پس از به حجم رسیدن برای تعیین میزان پیریت باقی‌مانده تجزیه می‌شود. برای سهولت تعیین میزان پیریت به جای اندازه‌گیری مقدار سولفات، میزان آهن با روش جذب اتمی تعیین می‌گردد.

### ۴- نتایج و بحث

با مقایسه غلظت‌های معمول پیریت در معادن زغال سنگ

جدول ۱: مشخصات شیمیایی کانی‌های سولفیدی و هیدروکسی سولفات دپ‌های معدن سرچشمه و مشخصات شیمیایی اجزاء مهم آن‌ها

| اجزاء شیمیایی |                 |    | کانی‌های هیدروکسی سولفات  |  |                                       |  |  | کانی سولفیدی     | خصوصیات شیمیایی         |
|---------------|-----------------|----|---|--|---------------------------------------|--|--|------------------|-------------------------|
| Fe            | SO <sub>4</sub> | S  | Bel   | Car  | Gib                                   | Bat  | Jar  | پیریت            |                         |
| Fe            | SO <sub>4</sub> | S  | Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O | (H <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Fe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> | CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O | Fe(SO <sub>4</sub> )(OH) · 2H <sub>2</sub> O | kFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> | FeS <sub>2</sub> | فرمول شیمیایی           |
| ۵۶            | ۹۶              | ۳۲ | ۳۳۴/۴۷  | ۸۲۸/۴۳   | ۱۷۲/۲                                 | ۲۰۴/۹۵                                       | ۵۰۰/۸۱   | ۱۱۹/۹۸           | وزن ملکولی و اتمی (گرم) |

Jar: ژاروسیت Bat: باتلریت Gib: ژپیس Car: کارفوسیدریت Bel: بلودیت

جدول ۲: نتایج XRD کمتی برای کانی‌های سولفیدی و هیدروکسی

سولفات موجود در ۳ نمونه انتخابی

| شماره نمونه | کانی سولفیدی (درصد) | کانی‌های هیدروکسی سولفات (درصد) |     |     | ترکیب شیمیایی (درصد) |                 |
|-------------|---------------------|---------------------------------|-----|-----|----------------------|-----------------|
|             |                     | Car                             | Bat | Jar | S <sub>s</sub>       | S <sub>py</sub> |
| ۱           | ۱۹                  | ۰                               | ۵   | ۰   | ۰/۱۴                 | ۰/۷۸            |
| ۲           | ۱۲                  | ۰                               | ۴   | ۵   | ۶/۴                  | ۱/۲۶            |
| ۳           | ۱۳                  | ۴                               | ۵   | ۰   | ۶/۹۳                 | ۱/۴             |

Jar: ژاروسیت Bat: باتلریت Car: کارفوسیدریت S<sub>s</sub>: گوگرد سولفات S<sub>py</sub>: گوگرد پیریتی

جدول ۳: نتایج غلظت سولفور سولفاتی و پیریتی حاصل از آزمایش

استاندارد ASTM

| نمونه | وزن نمونه (g) | تعیین غلظت سولفور سولفاتی            |                    | تعیین غلظت سولفور پیریتی |           |
|-------|---------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------------|-----------|
|       |               | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l) | S <sub>s</sub> (%) | Fe (mg/l)                | پیریت (%) |
| ۱     | ۰/۱           | ۱۱۰                                  | ۰/۷۳               | ۷۰۰                      | ۱۵        |
|       | ۰/۴           | ۴۴/۶                                 | ۰/۷۴               | ۳۰۰                      | ۱۶/۰۷     |
|       | ۰/۳           | ۳۲/۵                                 | ۰/۷۲               | ۲۴۰                      | ۱۷/۱۴     |
|       | ۰/۲           | ۲۳/۱                                 | ۰/۷۷               | ۱۷۰                      | ۱۸/۲۱     |
|       | ۰/۱           | ۱۱/۹                                 | ۰/۷۹               | ۹۰                       | ۱۹/۲۸     |
| ۲     | ۰/۱           | ۲۲۸                                  | ۱/۵۲               | ۳۷۰                      | ۷/۹۳      |
|       | ۰/۴           | ۹۲/۵                                 | ۱/۵۴               | ۱۹۰                      | ۱۰/۱۸     |
|       | ۰/۳           | ۷۰/۲                                 | ۱/۵۶               | ۱۵۰                      | ۱۰/۷۱     |
|       | ۰/۲           | ۴۴                                   | ۱/۴۷               | ۱۱۰                      | ۱۱/۷۸     |
|       | ۰/۱           | ۲۳/۸                                 | ۱/۵۸               | ۵۴                       | ۱۱/۵۷     |
| ۳     | ۰/۱           | ۲۳۵                                  | ۱/۵۷               | ۴۶۰                      | ۹/۸۶      |
|       | ۰/۴           | ۹۱                                   | ۱/۵۱               | ۲۲۰                      | ۱۱/۷۸     |
|       | ۰/۳           | ۷۱                                   | ۱/۵۸               | ۱۷۰                      | ۱۲/۱۴     |
|       | ۰/۲           | ۴۷                                   | ۱/۵۷               | ۱۲۰                      | ۱۲/۸۶     |
|       | ۰/۱           | ۲۳/۷                                 | ۱/۵۸               | ۶۰                       | ۱۲/۸۶     |

$$S_s = \sum_{i=1}^k \frac{m_i \times M_s \times C_i}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

S<sub>s</sub>: غلظت سولفور سولفاتی (درصد)

k: تعداد کانی‌های هیدروکسی سولفات

m<sub>i</sub>: تعداد اتم گوگرد موجود در فرمول شیمیایی کانی

هیدروکسی سولفات i

M<sub>s</sub>: وزن اتمی گوگرد (گرم)

C<sub>i</sub>: غلظت کانی (درصد)

M<sub>i</sub>: وزن ملکولی (گرم) کانی i است.

$$S_{py} = \frac{2 M_s \times C_{py}}{M_{py}} \times 100 \quad (2)$$

که در آن

S<sub>py</sub>: غلظت سولفور پیریتی (درصد)

M<sub>s</sub>: وزن اتمی گوگرد (گرم)

C<sub>py</sub>: غلظت پیریت (درصد) و

M<sub>py</sub>: وزن ملکولی کانی پیریت (گرم) است.

مشخصات شیمیایی لازم برای روابط (۱) و (۲) در جدول ۱ آمده است.

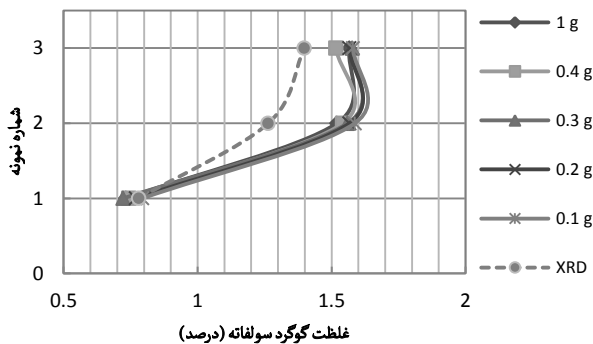
نتایج مربوط به غلظت یون SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> و تبدیل آن به سولفور سولفاتی S<sub>s</sub> حاصل از مرحله اول آزمایش و Fe مربوط به مرحله دوم و مقادیر پیریت و سولفور پیریتی محاسبه شده، در جدول ۳ آمده است. غلظت سولفور سولفاتی S<sub>s</sub> بر حسب درصد با استفاده از غلظت یون سولفات (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) بر حسب میلی گرم بر لیتر و بر اساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$S_s = \frac{C_{SO_4} \times M_s \times V}{M_{SO_4} \times W} \times 100 \quad (3)$$

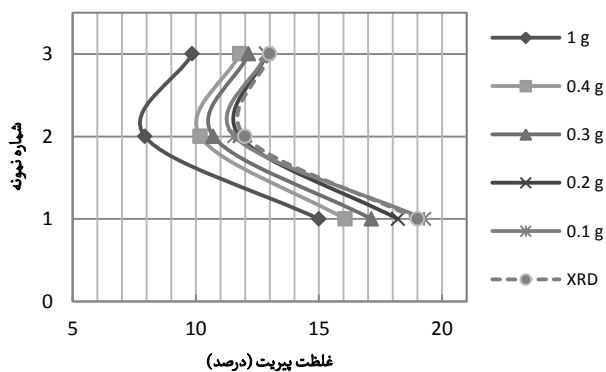
به صورت مشابه غلظت پیریت و سولفور پیریتی S<sub>py</sub> به ترتیب از روابط ۴ و ۵ قابل محاسبه است:

نمونه‌های کمتر از یک گرم، نتیجه یکسانی ارائه می‌دهد. شکل ۳ نمودار تغییرات غلظت پیریت در ۳ نمونه انتخابی برای وزن‌های اولیه مختلف، حاصل از آزمایش ASTM و مقایسه آن با نتایج XRD را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار مشخص است در وزن‌های اولیه بالاتر از ۰/۲ گرم، مقادیر پیریت به دست آمده به مراتب کمتر از مقادیر XRD است. این اختلاف به علت عدم توانایی اسید نیتریک مصرفی برای شستشوی تمامی پیریت نمونه و وارد کردن آن به فاز محلول است. در نمونه‌های ۰/۱ و ۰/۲ گرمی نتایج آزمایش و نتایج XRD کاملاً به هم نزدیک شده و هماهنگی مناسبی بین این دو روش مشاهده می‌شود.

با توجه به نتایج به دست آمده میزان سولفور پیریتی برای نمونه‌های با وزن اولیه ۰/۲ و ۰/۱ گرم بهترین نتیجه را می‌دهد. از طرف دیگر برای اجتناب از بالا رفتن خطای توزین نمونه‌ها برای نمونه‌های با وزن کم می‌توان حد بهینه برای تعیین سولفور پیریتی در آزمایش را ۰/۲ گرم معرفی کرد.



شکل ۲: میزان گوگرد سولفات برای وزن‌های اولیه مختلف در آزمایش ASTM و مقایسه آن با نتایج XRD



شکل ۳: میزان پیریت برای وزن‌های اولیه مختلف در آزمایش ASTM و مقایسه آن با نتایج XRD

$$C_{py} = \frac{C_{Fe} \times M_{py} \times V}{M_{Fe} \times W} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{py} = \frac{C_{Fe} \times 2M_s \times V}{M_{Fe} \times W} \times 100 \quad (5)$$

که در آن

$C_{py}$  و  $S_{py}$ : به ترتیب غلظت سولفور سولفاتی، پیریت و سولفور پیریتی (درصد)

$C_{SO4}$  و  $C_{Fe}$ : غلظت یون سولفات و آهن در محلول (میلی گرم بر لیتر)

$M_{SO4}$ ،  $M_{py}$  و  $M_{Fe}$ : به ترتیب وزن اتمی گوگرد، وزن مولکولی سولفات، وزن مولکولی پیریت و وزن اتمی آهن (گرم) (جدول ۱)

$V$ : حجم محلول (لیتر) و

$W$ : وزن اولیه نمونه (میلی گرم) است.

قابل ذکر است که در مرحله اول آزمایش (تعیین غلظت سولفور سولفاتی)، محلول به حجم ۲۰۰ میلی لیتر و در مرحله دوم (تعیین غلظت سولفور پیریتی) به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد لذا میزان حجم محلول در رابطه‌های ۳، ۴ و ۵ به ترتیب برابر ۰/۲، ۰/۱ و ۰/۱ لیتر خواهد بود.

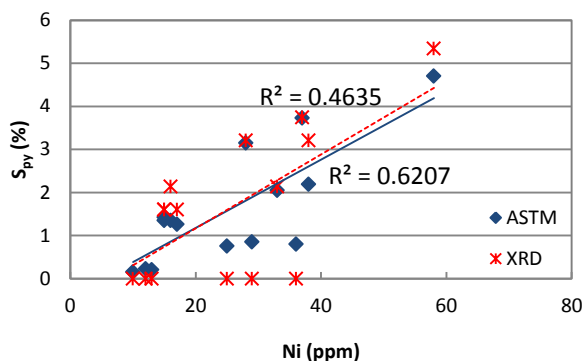
مقادیر سولفور سولفاتی حاصل از آزمایش ASTM در وزن‌های اولیه مختلف و نتایج XRD برای ۳ نمونه انتخابی در شکل ۲ مقایسه شده است. همان‌گونه که در این نمودار مشاهده می‌شود نتایج حاصل از آزمایش ASTM برای همه وزن‌های اولیه همخوانی مناسبی دارد. این حالت نشان‌گر کافی بودن میزان اسید کلردریک برای هضم همه سولفات‌های موجود در نمونه اولیه است. علاوه بر سولفات‌ها، اکسیدهای آهن و کربنات‌ها نیز در این مرحله توسط اسید کلردریک حل می‌شوند که عدم حضور کربنات‌ها در دمپ‌های معدن مس سرچشمه [۲۰] می‌تواند هضم کامل سولفات‌ها و اکسیدها حتی در نمونه‌های با وزن بالا (۱ گرم) را سبب شود.

نکته قابل توجه در این نمودار عدم هماهنگی بین نتایج XRD و آزمایش استاندارد ASTM است. این اختلاف با توجه به پایین بودن دقت XRD برای کانی‌های هوازده به علت عدم رشد کافی بلور [۳] و تقسیم در فازهای کانیاپی مختلف، قابل توجیه است [۲۵]. همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است کانی‌های هیدروکسی سولفات به عنوان کانی‌های محصول هوازده‌گی در ۳ فاز کانیاپی تقسیم شده‌اند که هر کدام به نوبه خود با خطای آشکارسازی ۲ درصد همراه هستند.

بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که غلظت سولفور سولفاتی هیچ وابستگی به وزن نمونه نداشته و برای تمامی

۴-۱- اعتبارسنجی نتایج

XRD است (۰/۶۲ در مقابل ۰/۴۶) که نشان دهنده دقت بالاتر این آزمایش در تعیین غلظت پیریت در مقایسه با XRD است. همبستگی بالاتر مقادیر سولفور پیریتی در آزمایش ASTM با مقادیر نیکل به دلیل تعیین دقیق محتوای پیریت نمونه‌های با غلظت کمتر از ۲ درصد است که در آنالیز XRD میزان صفر را نشان می‌دهند. علاوه بر این، در نتایج XRD خطای گرد شدگی برای رساندن مجموع غلظت‌ها به ۱۰۰ درصد وجود دارد که در نتایج آزمایش ASTM این مشکل دیده نمی‌شود.



شکل ۴: خطوط رگرسیون نیکل و سولفور پیریتی برای نتایج آزمایش ASTM و XRD

کارایی روش آزمایش ASTM در غلظت‌های کمتر از ۲ درصد کانی پیریت، جایی که این کانی توسط XRD قابل شناسایی نیست، ملموس تر می‌شود. برای اثبات کارایی روش در مقادیر کمتر از ۲ درصد، از روش همبستگی آماری استفاده شد. بر اساس تحقیقات گذشته انجام شده در معدن مس سرچشمه [۲۶-۲۷] منبع اصلی فلز نیکل، اکسایش کانی پیریت در pH های پایین است. به این منظور بر اساس آزمون خمیری pH از ۶۰ نمونه آنالیز شده ۱۱ نمونه با pH کمتر از ۴، انتخاب و همبستگی آماری بین نیکل و گوگرد پیریتی به دست آمده از آزمایش ASTM و XRD محاسبه شد. غلظت نیکل و محتوای پیریت این نمونه‌ها با دو روش ASTM و XRD در جدول ۴ آمده است.

برای نشان دادن همبستگی آماری نیکل و پیریت، از تحلیل رگرسیونی استفاده شد. به این منظور مقادیر نیکل و سولفور پیریتی به دست آمده از آزمایش ASTM و XRD نسبت به هم رسم (شکل ۴) و ضریب همبستگی رگرسیونی ( $R^2$ ) برای دو گروه داده، محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است ضریب  $R^2$  برای مقادیر  $S_{py}$  آزمایش ASTM بزرگتر از

جدول ۴: غلظت نیکل و پیریت برای نمونه‌های با pH خمیری کمتر از ۴

| نمونه | آزمون خمیری pH | ICP (ppm) Ni | XRD (%)  |       | ASTM      |           |
|-------|----------------|--------------|----------|-------|-----------|-----------|
|       |                |              | $S_{py}$ | پیریت | پیریت (%) | Fe (mg/l) |
| A1*   | ۳/۹۲           | ۱۴           | ۱/۰۷     | ۲     | ۱/۷۸      | ۰/۹۵      |
| A2    | ۲/۴۳           | ۲۸           | ۳/۲۱     | ۶     | ۵/۹۱      | ۳/۱۵      |
| A3    | ۳/۱۶           | ۳۷           | ۳/۷۴     | ۷     | ۶/۹۹      | ۳/۷۳      |
| A4    | ۳/۳            | ۵۸           | ۵/۳۴     | ۱۰    | ۸/۸۲      | ۴/۷۰      |
| A6    | ۳/۷۹           | ۲۹           | ۰        | ۰     | ۱/۵۹      | ۰/۸۵      |
| A7    | ۳/۸۶           | ۳۳           | ۲/۱۴     | ۴     | ۳/۸۴      | ۲/۰۵      |
| B1    | ۳/۱۳           | ۳۸           | ۳/۲۱     | ۶     | ۴/۱۰      | ۲/۱۹      |
| B12   | ۲/۸۸           | ۳۶           | ۰        | ۰     | ۱/۵۰      | ۰/۸۰      |
| D8    | ۳/۹۹           | ۲۵           | ۰        | ۰     | ۱/۴۱      | ۰/۷۵      |
| E1    | ۳/۸۴           | ۱۷           | ۱/۶۰     | ۳     | ۲/۳۶      | ۱/۲۶      |
| F1    | ۲/۹۴           | ۱۶           | ۲/۱۴     | ۴     | ۲/۵۳      | ۱/۳۵      |
| F2    | ۳/۷۵           | ۱۵           | ۱/۶۰     | ۳     | ۲/۵۳      | ۱/۳۵      |
| F3    | ۳/۷۲           | ۱۵           | ۱/۶۰     | ۳     | ۲/۶۶      | ۱/۴۲      |
| F4    | ۳/۸۴           | ۱۰           | ۰        | ۰     | ۰/۲۹      | ۰/۱۵      |
| F5    | ۳/۸۸           | ۱۲           | ۰        | ۰     | ۰/۴۳      | ۰/۲۳      |
| F7    | ۳/۶۳           | ۱۳           | ۰        | ۰     | ۰/۳۸      | ۰/۲۰      |

\* حروف انگلیسی ابتدای نام نمونه‌ها، معرف نام ترانسه است

#### ۴-۲- توسعه روش رومرو و همکاران در پایش زیست‌محیطی معدن مس سرچشمه

امروزه به خوبی مشخص شده است که توزیع، تحرک و زیست دسترس پذیری<sup>۱</sup> عناصر سمی در محیط‌های طبیعی وابسته به غلظت کل آن‌ها نیست و قرارگیری در فازهای مختلف کانیایی، ریسک عناصر سمی را برای محیط زیست معادن، تعیین می‌کند [۲۸]. به طور معمول زیست دسترس پذیری عناصر سمی با استفاده از آزمایش‌هایی تحت عنوان استخراج ترتیبی<sup>۱۱</sup> انجام می‌شود [۲۹]. در این آزمایش‌ها با یک سری حلال‌های خاص با قدرت‌های انحلال مختلف، شرایط متنوعی برای آزادسازی و انحلال عناصر مرتبط با فازهای مختلف و یا ساختارهای کانی شناختی خاص در نمونه فراهم می‌شود. بر اساس روش استخراج ترتیبی، عناصر سمی در فازهای محلول در فاز آبی<sup>۱۱</sup>، تبادل‌پذیر<sup>۱۲</sup>، کاهش‌پذیر<sup>۱۳</sup>، اکسیدشونده<sup>۱۴</sup> و باقی‌مانده<sup>۱۵</sup> طبقه‌بندی می‌شوند. این فازها به ترتیب به عناصر سمی همراه در کانی‌های هیدروکسی سولفات، جذب شده روی سطح کانی‌های رسی و کربنات‌ها، جذب روی اکسیدهای آهن و منگنز، عناصر جذب شده توسط مواد آلی و کانی‌های اکسیدشونده مثل پیریت و در نهایت به عناصر سمی موجود در سیلیکات‌ها نسبت داده می‌شوند [۳۰]. با توجه به این تقسیم‌بندی، خطر زیست محیطی عناصر سمی از فاز "محلول در فاز آبی" به فاز "باقی مانده" کاهش می‌یابد [۳۱].

هر چند تاکنون آزمایش‌های استخراج ترتیبی در بسیاری از پروژه‌های محیط زیستی برای ارزیابی ریسک عناصر سمی اجرا شده است، اما به خاطر پیچیدگی روش‌های اجرا، هزینه‌های بالا و کارایی پایین در دمپ‌های معدنی به سبب بالا بودن به هم‌ریختگی مواد، این روش در بررسی ریسک عناصر سمی در دمپ‌های باطله معدنی کمتر استفاده شده است [۳۲-۳۴].

با توجه به کاستی‌های روش استخراج ترتیبی، رومرو و همکاران در سال ۲۰۰۶ [۳۵] با استفاده از روش آماری آنالیز همبستگی موفق شدند عناصر سمی جذب شده در فاز "کاهش‌پذیر" (جذب روی اکسیدهای آهن) را تشخیص دهند. آن‌ها با بررسی ضریب همبستگی بین عناصر سمی و غلظت آهن و کل و استفاده از حد ۰/۵ برای معناداری همبستگی بین پارامترها، عناصر سمی موجود در فاز "کاهش‌پذیر" را تعیین کردند. هر چند این روش ساده و کم هزینه است اما در تعیین عناصر موجود در سایر فازها کارایی ندارد. بنابراین در ادامه به نقش داده‌های حاصل از آزمایش ASTM در بهبود این روش پرداخته می‌شود.

همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد در مرحله اول

آزمایش ASTM، اسید کلردریک رقیق استفاده شده، قادر است فازهای کانیایی هیدروکسی سولفات، هیدروکسیدی و کربنات را حل کند. با توجه به عدم حضور کانی‌های کربنات در دمپ‌های مس سرچشمه [۲۰] می‌توان یون‌های فلزی موجود در این مرحله آزمایش را به دو فاز کانیایی هیدروکسی سولفات و هیدروکسیدی نسبت داد. بنابراین در این تحقیق غلظت‌های  $SO_4^{2-}$  و Fe که نقش تعیین کننده‌ای در تشخیص فازهای "محلول در فاز آبی" و "کاهش‌پذیر" دارند، به ترتیب با روش اسپکترومتری نشری و جذب اتمی اندازه‌گیری شدند.

بر اساس مطالعات قبلی صورت گرفته روی خاک و رسوبات اسیدی در معدن مس سرچشمه با استفاده از آزمایش استخراج ترتیبی [۳۶] عناصر Ni, Mn, Cu, Cr, Co, Cd در فاز "محلول در فاز آبی" قرار گرفته‌اند و پر ریسک‌ترین عناصر موجود در معدن سرچشمه هستند. برای تحقیق کارایی نتایج آزمایش ASTM در شناسایی عناصر سمی قرار گرفته در این فاز، ابتدا نمونه‌های با pH خمیری کمتر از ۴ انتخاب و با استفاده از روابط ۱ و ۳ میزان سولفور سولفاتی ( $S_s$ ) به ترتیب برای نتایج XRD و ASTM محاسبه شد. داده‌های مربوط به عناصر Ni, Mn, Cu, Cr, Co, Cd حاصل از آنالیز ICP، غلظت کانی‌های هیدروکسی سولفات به دست آمده از آنالیز XRD و نتایج محاسبات سولفور سولفاتی برای داده‌های XRD و ASTM در جدول ۵ آمده است. مطابق انتظار گپ زیادی بین نتایج سولفور سولفاتی حاصل از XRD و ASTM وجود دارد که همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد به دلیل عدم تکامل شبکه کانی‌های هیدروکسی سولفات به عنوان کانی‌های محصول هوازدگی و تقسیم در فازهای مختلف با غلظت کم، این اختلاف به وجود آمده است. از طرف دیگر با توجه به نزدیکی طیف کانی‌های هیدروکسی سولفات در آنالیز XRD و احتمال اشتباه در تشخیص نوع کانی، باعث تخصیص اشتباه وزن مولکولی در رابطه ۱ شده و خطای زیادی در محاسبه سولفور سولفاتی را باعث می‌شود.

بر اساس داده‌های موجود و محاسبات انجام شده برای تعیین سولفور سولفاتی، ماتریس همبستگی بین پارامترها محاسبه شد. ماتریس همبستگی مذکور در جدول ۶ آمده است. همان‌طور که در جدول ۶ مشخص است از آنالیز XRD تنها ارتباط Co و سولفور سولفاتی ( $R=0/6$ ) قابل شناسایی است و بقیه عناصر همبستگی معنی‌داری با سولفور سولفاتی نشان نمی‌دهند. در مقابل، نتایج سولفور سولفات به دست آمده از آزمایش ASTM برای همه عناصر مورد نظر، همبستگی بسیار بالای ۰/۸ را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان با انجام آزمایش ASTM و تعیین همبستگی سولفور سولفات با عناصر سمی،



عناصر سمی قرار گرفته در فاز "محلول در فاز آبی" را مشخص کرد و از انجام آزمایش‌های استخراج ترتیبی پیچیده و هزینه‌بر صرف نظر کرد.

به منظور درک بهتر ارتباط بین عناصر سمی و سولفور سولفاته به دست آمده از آزمایش ASTM، در شکل ۵، مقادیر غلظت مس در مقابل غلظت سولفور سولفاتی به دست آمده از آنالیز XRD و آزمایش ASTM رسم و خطوط رگرسیون برای دو سری داده نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است سولفور سولفاتی به دست آمده از آزمایش ASTM رابطه رگرسیونی بسیار قوی‌تری ( $R^2_{ASTM}=0/73$  و  $R_{ASTM}=0/85$ ) نسبت به سولفور سولفاتی حاصل از آنالیز XRD ( $R^2_{XRD}=0/044$ ) و  $R_{XRD}=0/21$ ) دارد که نشان دهنده کارایی آزمایش ASTM در شناسایی عناصر حل شده در کانی‌های هیدروکسی سولفاته در دمپ‌های معدن مس سرچشمه است.

جدول ۵: غلظت عناصر سمی و کانی‌های هیدروکسی سولفاته و نتایج محاسبات سولفور سولفاتی از داده‌های XRD و ASTM برای نمونه‌های با pH خمیری کمتر از ۴

| ASTM               |   | XRD (%)        |     |     |     |     |     | ICP (ppm) |     |      |    |      |      | آزمون خمیری<br>pH | نمونه |
|--------------------|---|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|------|----|------|------|-------------------|-------|
| S <sub>s</sub> (%) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/l) | S <sub>s</sub> | Bel | Car | Gib | Bat | Jar | Ni        | Mn  | Cu   | Cr | Co   | Cd   |                   |       |
| 0/74               | 22/30                                   | 0/78           | .   | .   | .   | 5   | .   | 14        | 465 | 632  | 10 | 21   | 0/44 | 3/92              | A1    |
| 1/54               | 46/25                                   | 2/42           | .   | .   | .   | 9   | 8   | 28        | 589 | 1030 | 1  | 55/4 | 0/46 | 2/43              | A2    |
| 1/83               | 36/57                                   | 2/02           | .   | 6   | .   | 7   | .   | 37        | 765 | 1360 | 32 | 81/2 | 0/42 | 3/16              | A3    |
| 3/22               | 64/40                                   | 2/27           | .   | .   | 6   | .   | 9   | 58        | 870 | 1790 | 70 | 93/4 | 0/77 | 3/3               | A4    |
| 0/85               | 16/97                                   | 2/36           | 7   | .   | .   | .   | 8   | 29        | 663 | 722  | 13 | 23   | 0/35 | 3/79              | A6    |
| 0/75               | 15/03                                   | 0/77           | .   | .   | .   | .   | 6   | 33        | 488 | 560  | 5  | 19   | 0/24 | 3/86              | A7    |
| 1/50               | 45/10                                   | 2/14           | .   | .   | .   | .   | 5   | 38        | 591 | 1006 | 16 | 43   | 0/7  | 3/13              | B1    |
| 2/34               | 70/23                                   | 0/64           | .   | .   | 6   | .   | 8   | 36        | 813 | 1860 | 23 | 31   | 0/76 | 2/88              | B12   |
| 1/08               | 32/33                                   | 0/77           | .   | .   | .   | .   | 6   | 25        | 611 | 767  | 15 | 25/6 | 0/41 | 3/99              | D8    |
| 1/47               | 44/20                                   | 1/02           | .   | .   | .   | .   | 8   | 17        | 567 | 546  | 20 | 44/6 | 0/45 | 3/84              | E1    |
| 1/66               | 74/50                                   | 1/02           | .   | .   | .   | .   | 8   | 16        | 546 | 1100 | 4  | 31/3 | 0/56 | 2/94              | F1    |
| 0/36               | 16/30                                   | .              | .   | .   | .   | .   | .   | 15        | 216 | 290  | 3  | 13   | 0/41 | 3/75              | F2    |
| 0/66               | 29/80                                   | .              | .   | .   | .   | .   | .   | 15        | 322 | 1210 | 3  | 10   | 0/22 | 3/72              | F3    |
| 0/45               | 20/10                                   | 1/11           | .   | .   | 6   | .   | .   | 10        | 197 | 629  | 4  | 17/8 | 0/32 | 3/84              | F4    |
| 0/45               | 13/60                                   | 1/75           | .   | .   | 6   | .   | 5   | 12        | 179 | 453  | 3  | 13/8 | 0/29 | 3/88              | F5    |
| 0/90               | 25/80                                   | 1/70           | .   | .   | 5   | .   | 6   | 13        | 222 | 652  | 5  | 21/6 | 0/31 | 3/63              | F7    |

Jar: ژاروسیت Bat: باتریت Gib: ژیبس Car: کارفوسیدریت Bel: بلویدیت

جدول ۶: ضرایب همبستگی (R) بین عناصر سمی و سولفور سولفاتی محاسبه شده از نتایج XRD و ASTM

|                       | Cd   | Co    | Cr   | Cu   | Mn   | Ni   | S <sub>s</sub> (XRD) | S <sub>s</sub> (ASTM) |
|-----------------------|------|-------|------|------|------|------|----------------------|-----------------------|
| Cd                    | 1/00 |       |      |      |      |      |                      |                       |
| Co                    | 0/59 | 1/00  |      |      |      |      |                      |                       |
| Cr                    | 0/64 | 0/82  | 1/00 |      |      |      |                      |                       |
| Cu                    | 0/68 | 0/63  | 0/66 | 1/00 |      |      |                      |                       |
| Mn                    | 0/69 | 0/73  | 0/72 | 0/74 | 1/00 |      |                      |                       |
| Ni                    | 0/65 | 0/77  | 0/81 | 0/70 | 0/83 | 1/00 |                      |                       |
| S <sub>s</sub> (XRD)  | 0/26 | 0/60* | 0/36 | 0/21 | 0/38 | 0/48 | 1/00                 |                       |
| S <sub>s</sub> (ASTM) | 0/83 | 0/84  | 0/83 | 0/85 | 0/85 | 0/81 | 0/40                 | 1/00                  |

\* همبستگی‌های معنی دار به صورت پررنگ نشان داده شده است

$$Fe_{hs-h} = \frac{C_{Fe} \times V}{W} \times 100 \quad (6)$$

که در آن

$Fe_{hs-h}$ : غلظت مجموع آهن موجود در کانی‌های هیدروکسی سولفات‌ها و کانی‌های هیدروکسیدی (درصد)

$C_{Fe}$ : غلظت آهن در محلول حاصل از مرحله اول آزمایش ASTM (میلی گرم بر لیتر)

$V$ : حجم محلول (لیتر)، که در آزمایش، محلول به حجم ۲۰۰ میلی لیتر می‌رسد بنابراین  $V$  در این رابطه عدد ۰/۲ لیتر خواهد بود و

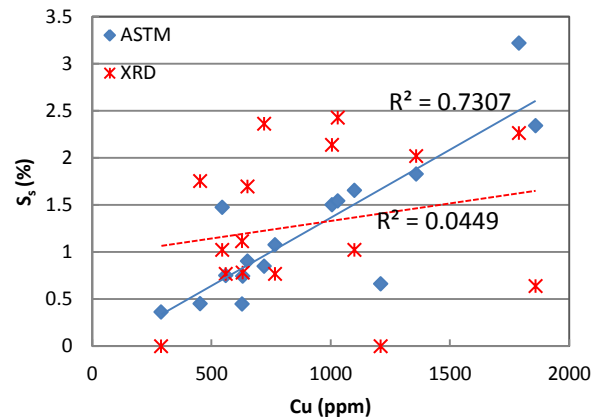
$W$ : وزن اولیه نمونه (میلی گرم) که برای همه نمونه‌ها ۰/۲ گرم یا ۲۰۰ میلی گرم است.

بر اساس تحقیقات انجام شده با استفاده از آزمایش استخراج ترتیبی در معدن مس سرچشمه [۲۸] در نمونه‌های با pH متوسط عناصر Cr, As, Mo روی سطح هیدروکسیدهای آهن جذب و از خطر زیست محیطی آن‌ها کاسته می‌شود. به منظور نشان دادن توانایی آزمایش ASTM در شناسایی این گونه عناصر، همبستگی آماری عناصر با آهن کل به دست آمده از روش ICP (روش استفاده شده توسط رومرو و همکاران (۲۰۰۶) و آهن به دست آمده از مرحله اول آزمایش ASTM ( $Fe_{hs-h}$ ) مقایسه شد. داده‌های مربوط به غلظت عناصر Cr, As, Mo و Fe حاصل از آنالیز ICP، غلظت آهن در مرحله اول آزمایش ASTM و نتایج میزان  $Fe_{hs-h}$  محاسبه شده بر اساس رابطه ۶، برای pHهای خمیری محدوده ۴ و ۵، در جدول ۷ آمده است.

جدول ۷: غلظت As, Cr, Mo و Fe حاصل از ICP و مقادیر  $Fe_{hs-h}$  به دست آمده از آزمایش ASTM برای نمونه‌های با pH خمیری بین ۴ و ۵

| ASTM            |           | ICP (ppm) |      |    |      | آزمون خمیری<br>pH | نمونه |
|-----------------|-----------|-----------|------|----|------|-------------------|-------|
| $Fe_{hs-h}$ (%) | Fe (mg/l) | Fe        | Mo   | Cr | As   |                   |       |
| ۲/۳۸            | ۲۳/۸۰     | ۶۴۰۰۰     | ۱۱   | ۳۲ | ۱۳/۲ | ۴/۳۶              | A5    |
| ۱/۷۰            | ۱۷/۰۱     | ۲۱۱۰۰     | ۵    | ۵  | ۴/۷  | ۴/۰۴              | A8    |
| ۳/۷۸            | ۳۷/۸۰     | ۵۶۰۰۰     | ۱۸/۶ | ۱۵ | ۱۱/۱ | ۴/۲۴              | D4    |
| ۳/۰۶            | ۳۰/۶۰     | ۹۵۵۰۰     | ۳/۱  | ۶  | ۷/۶  | ۴/۱۹              | E12   |
| ۳/۱۳            | ۳۱/۳۳     | ۹۵۵۰۰     | ۲/۲  | ۹  | ۲۴/۵ | ۴/۴۲              | E13   |
| ۲/۳۳            | ۲۳/۲۷     | ۹۸۶۰۰     | ۲/۴  | ۱۰ | ۲۳/۵ | ۴/۱۳              | E14   |
| ۴/۸۷            | ۴۸/۶۷     | ۷۴۰۰۰     | ۲۵/۶ | ۴۰ | ۲۳/۵ | ۴/۵۷              | E3    |
| ۵/۸۳            | ۵۸/۳۰     | ۶۶۱۰۰     | ۳۳/۴ | ۳۳ | ۵۳/۵ | ۴/۳۶              | F11   |
| ۶/۱             | ۶۱/۰۰     | ۷۵۱۰۰     | ۲۰/۲ | ۳۶ | ۵۸/۳ | ۴/۱۷              | F12   |
| ۵/۰۸            | ۵۰/۸۰     | ۶۰۵۰۰     | ۳۰   | ۳۷ | ۴۱   | ۴/۹               | F13   |
| ۶/۷۷            | ۶۷/۷۰     | ۸۲۳۰۰     | ۳۲/۵ | ۳۹ | ۵۶/۶ | ۴/۱۷              | F14   |

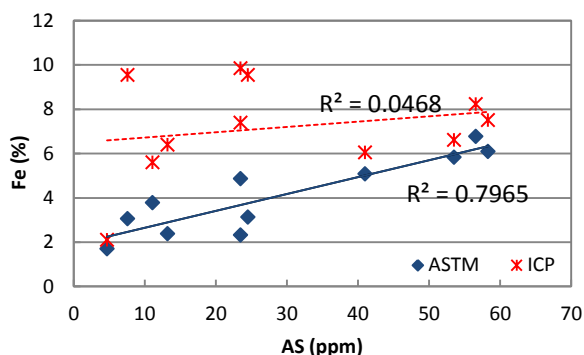
$Fe_{hs-h}$ : آهن در فاز کانی‌های هیدروکسی سولفات‌ها و هیدروکسیدی



شکل ۵: خطوط رگرسیون مس و سولفور سولفات‌ها برای نتایج آزمایش ASTM و XRD

رومرو و همکاران در سال ۲۰۰۶ [۳۵] در یکی از معادن پلی متال کمر بند پیریتی ایبرین<sup>۱۶</sup> در کشور اسپانیا توانستند با بررسی همبستگی آماری بین غلظت عناصر سمی و آهن کل، عناصر جذب شده روی هیدروکسیدهای آهن را تعیین کنند. به علت وجود طیف وسیعی از کانی‌های آهن دار شامل کانی‌های سیلیکاته، پیریت، هیدروکسی سولفات‌ها و هیدروکسیدهای آهن در دمپ‌های باطله معدن مس سرچشمه، انتظار نمی‌رود همبستگی آماری بین عناصر مختلف و آهن کل، وجود ارتباط معنی‌داری را مشخص کند. لذا علاوه بر غلظت آهن کل به دست آمده از آنالیز ICP، غلظت مجموع آهن موجود در فاز هیدروکسی سولفات‌ها و هیدروکسیدی ( $Fe_{hs-h}$ ) نیز در ماتریس همبستگی وارد شد.  $Fe_{hs-h}$  با استفاده از میزان آهن موجود در مرحله اول آزمایش ASTM طبق رابطه ۶ قابل محاسبه است.

|                    |      |       |       |      |
|--------------------|------|-------|-------|------|
| Cr                 | ۰/۷۱ | ۱     |       |      |
| Mo                 | ۰/۷۳ | ۰/۸۶  | ۱     |      |
| Fe                 | ۰/۲۲ | -۰/۰۲ | -۰/۱۷ | ۱    |
| Fe <sub>hs-h</sub> | ۰/۸۹ | ۰/۷۹  | ۰/۸۷  | ۰/۱۶ |



شکل ۶: خطوط رگرسیون آرسنیک با Fe بدست آمده از ICP و Fe<sub>hs-h</sub> محاسبه شده از نتایج ASTM

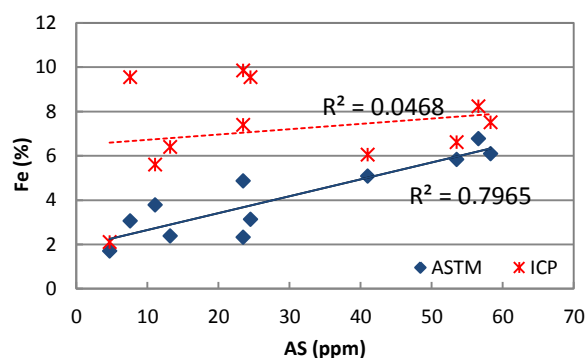
### ۵ - نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از انجام آزمایش ASTM روی وزن‌های اولیه مختلف، وزن ۰/۲ گرم را برای اصلاح این آزمایش در باطله‌های مس پورفیری پیشنهاد می‌کند. با استفاده از این آزمایش امکان تعیین دقیق غلظت پیریت به شکل سولفور پیریتی و کانی‌های هیدروکسی سولفات به شکل سولفور سولفات فراهم می‌شود. بررسی همبستگی آماری بین نتایج این روش و غلظت عناصر سمی بدست آمده از نتایج ICP، قادر است عناصر موجود در دو فاز "محلول در فاز آبی" و "کاهش‌پذیر" را مشخص کند که نیاز به انجام آزمایشات پیچیده و هزینه بر استخراج ترتیبی برای عناصر موجود در این دو فاز را مرتفع می‌کند. بر اساس نتایج به دست آمده عناصر Cd, Co, Cr, Cu, Mn و Ni به همراه کانی‌های هیدروکسی سولفات و در فاز "محلول در فاز آبی" و عناصر As, Cr و Mo روی هیدروکسیدهای آهن جذب شده‌اند که در فاز "کاهش‌پذیر" قرار می‌گیرند. بنابراین می‌توان عناصر Cd, Co, Cr, Cu, Mn و Ni را پر ریسک‌ترین عناصر از نظر راه یافتن به منابع آب سطحی و زیرزمینی در دمپ‌های باطله معدن سرچشمه دانست.

### ۶ - تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت مالی واحد امور تحقیقات و مطالعات معدن مس سرچشمه انجام شده است. به این وسیله از جناب آقای مهندس سعید قاسمی، مدیر محترم این مجموعه و سرکار خانم مهندس افسر اسلامی رئیس امور آب و محیط زیست در

ماتریس ضرایب همبستگی آماری بین پارامترهای جدول ۷، در پیریتی و کانی‌های هیدروکسی سولفات به شکل سولفور سولفات فراهم می‌شود. بررسی همبستگی آماری بین نتایج این روش و غلظت عناصر سمی بدست آمده از نتایج ICP، قادر است عناصر موجود در دو فاز "محلول در فاز آبی" و "کاهش‌پذیر" را مشخص کند که نیاز به انجام آزمایشات پیچیده و هزینه بر استخراج ترتیبی برای عناصر موجود در این دو فاز را مرتفع می‌کند. بر اساس نتایج به دست آمده عناصر Cd, Co, Cr, Cu, Mn و Ni به همراه کانی‌های هیدروکسی سولفات و در فاز "محلول در فاز آبی" و عناصر As, Cr و Mo روی آهن آمده است. همان‌طور که در این جدول مشخص است هیچ همبستگی معنی‌داری بین عناصر As, Cr و Mo با Fe کل وجود ندارد در حالی که این عناصر با Fe<sub>hs-h</sub> به دست آمده از آزمایش ASTM همبستگی بسیار بالایی نشان می‌دهند. ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که با توجه به سهم بسیار کم Fe در کانی‌های هیدروکسی سولفات و پایین بودن غلظت این کانی‌ها نسبت به هیدروکسیدهای آهن دار در دمپ، می‌توان میزان Fe<sub>hs-h</sub> را بیشتر به هیدروکسیدهای آهن نسبت داد. لذا می‌توان عناصر As, Cr و Mo را جذب شده روی هیدروکسیدهای آهن دانست. به منظور درک بهتر ارتباط عناصر جذب شده روی هیدروکسیدهای آهن و غلظت Fe<sub>hs-h</sub>، به عنوان نمونه ارتباط رگرسیونی بین عنصر As با Fe و Fe<sub>hs-h</sub> در



شکل ۶ مقایسه شد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود خط رگرسیون AS و Fe<sub>hs-h</sub> ضریب رگرسیونی بسیار قوی‌تری نسبت به As و Fe کل نشان می‌دهد (R<sup>2</sup><sub>ASTM</sub>=۰/۷۹۶ و R<sup>2</sup><sub>ASTM</sub>=۰/۸۹ در مقابل R<sup>2</sup><sub>ICP</sub>=۰/۰۴۶ و R<sub>ICP</sub>=۰/۲۲).

جدول ۸: ضرایب همبستگی (R) بین عناصر سمی و Fe بدست آمده از ICP و Fe<sub>hs-h</sub> محاسبه شده از نتایج ASTM

|    | As | Cr | Mo | Fe | Fe <sub>hs-h</sub> |
|----|----|----|----|----|--------------------|
| As | ۱  |    |    |    |                    |

3, No. 5, pp. 598-608.

[14] Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. and Berner R.A.; 1986; "The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales"; Chemical Geology, Vol. 5, No. 4, pp.49-55.

[15] David, M.B., Mitchell, M.J., Aldcorn, J. and Harrisson, R.B.; 1989; "Analysis of sulfur in soil, plant and sediment materials"; sample handling and use of an automated analyzer, Soil Biology and Biochemistry, Vol. 2, No. 11, pp. 19-23.

[16] Dold, B. and Fontbote, L.; 2001; "Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing"; Journal of Geochemical Exploration, Vol. 74, pp. 3-55.

[17] Gilboa-Garber, N.; 1971; "Direct spectrophotometric determination of inorganic in biological materials and in other complex mixtures"; Analytical Biochemistry, Vol. 4, No. 31, pp. 29-33.

[18] American Society for Testing and Materials (ASTM); 1986; Standard test method for forms of sulfur in coal: Annual book of ASTM standards: gaseous fuels; coal and coke, Sec. 5, vol. 5.05, D 2492-84, p. 354-358, ASTM International, West Conshohocken, United States.

[۱۹] کمیزی، علی، (۱۳۷۹)، بررسی آلودگی آب رودخانه شور

مجتمع مس سرچشمه کرمان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ۱۲۰ صفحه.

[۲۰] علی‌زادگان، علی، (۱۳۸۹)، بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی کپه‌های باطله با دیدگاه اقتصادی و

زیست‌محیطی در معدن مس سرچشمه کرمان، زون ارومیه - دختر، ایران، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده زمین‌شناسی، تهران، ۱۴۶ صفحه.

[21] Dercz, G., Oleszak, D., Prusik, K. and Paja, J.L.; 2008; "Rietveld-based quantitative analysis of multiphase powders with nanocrystalline NiAl and FeAl phases"; Reviews on Advanced Materials Science, Vol. 18, pp. 764-768.

[22] Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M. and Smart, R.; 2004; "Improved acid neutralization capacity assessment of iron carbonates by titration and theoretical calculation", Applied Geochemistry, Vol. 19, pp. 687-694.

[23] Brady, J.B., and Boardman, S.J.; 1995; "Introducing Mineralogy Students to X-ray Diffraction Through Optical Diffraction Experiments Using Lasers"; Journal of Geological Education, Vol. 43, No. 5, pp. 471-476.

[24] Jenkins, R. and Snyder R.L.; 1996; *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Wiley Publishing, Hoboken.

[25] Hakkou, R., Benzaazoua, M. and Bussière B.; 2008; "Acid Mine Drainage at the Abandoned Kettara Mine (Morocco): 1. Environmental Characterization"; Mine Water Environment, Vol. 27, pp. 145-159.

[26] Boyle, R.W.; 1974; "The use of major elemental ratios in detailed geochemical prospecting utilizing primary halos"; Journal of Geochemical Exploration, Vol. 3, pp. 345-369.

فراهم آوردن امکانات و تسهیلات و همچنین از جناب دکتر حسن صحرایی پاریزی برای کمک‌های بی‌دریغ ایشان در مراحل نمونه‌برداری، صمیمانه تقدیر و تشکر به عمل می‌آید. در نهایت از جناب دکتر اسماعیل سلیمانی عضو هیات علمی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود برای راهنمایی علمی ایشان در این پژوهش صمیمانه سپاس‌گذاری می‌گردد.

## ۷- مراجع

[۱] دولتی ارده‌جانی، فرامرز؛ شفایی تنکابنی، سید ضیا الدین؛ میرحبیبی، علی و بدیعی، خشایار؛ (۱۳۸۴)، *بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی مدیریت پساب‌ها*، پژوهشکده صنایع رنگ، تهران، جلد اول.

[2] Graf, G.J.; 2008; "Mineralogical and Geochemical Changes Associated with Sulfide and Silicate Weathering in Natural Alteration Scars, Taos County, New Mexico", Ms.c. Thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, Earth and Environmental Science Department, Socorro, New Mexico.

[3] Islam, A.K. and Lotse, E.G.; 1986; "Quantitative mineralogical analysis of some Bangladesh soils with X-ray, ion exchange and selective dissolution techniques"; Clay Minerals, Vol. 21, pp. 31-42.

[4] Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., and Smith, R.M.; 1978; *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils*, U.S. Environmental Protection Agency Report.

[5] MEND; 1991; *Acid rock drainage prediction manual*, Report by Coastech Research Inc., MEND Report 1.16.1b, Natural Resources Canada, Ottawa.

[6] Lapakko K., 1994; "Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative"; In: Proceedings of the international land reclamation and mine drainage conference, NTIS, Springfield, VA, pp. 129-137.

[7] Members of the Prediction Workgroup of the Acid Drainage Technology Initiative (ADTI); 2000; *Prediction of Water Quality at Surface Coal Mines*, The National Mine Land Reclamation Center Report.

[8] Lottermoser, B.G.; 2007; *Mine waste characterization, treatment, environment impacts, second edition*, Springer -Verlag Berlin Heidelberg.

[9] Lawrence, R. W. and Scheske M.; 1997; "A method to calculate the neutralization potential of mining wastes"; Environmental Geology, Vol. 32, pp. 100-106.

[10] Cox, K.G., Bell, J.D. and Pankhurst, R.J.; 1979; *The interpretation of igneous rocks*, Allen and Unwin, London.

[11] Paktunc, A.D.; 1999; "Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage"; Environmental Geology, Vol. 39, No. 2, pp. 101-112.

[12] Smittenberg, J., Harmsen, G.W., Quispel, A. and Otzen, D.; 1951; "Rapid methods for determining different types of sulfur compounds in soil"; Plant soil, Vol. 3, No. 3, pp.53-60.

[13] Hawarth, R.W. and Merkel, S.; 1984; "Pyrite formation and measurement of sulfate reduction in salt marsh sediments"; Limnology and Oceanography, Vol.

1996; "Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction"; Journal of Geochemical Exploration, Vol. 56, pp. 59–78.

[33] Mc Carty, D.K., Moore, J.N. and Marcus, W.A.; 1998; "Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions"; Applied Geochemistry, Vol. 13, pp. 165–176.

[34] Gleyzes, C., Tellier, S. and Astruc, M.; 2002; "Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures"; Analytical Chemistry, Vol. 21, No. 6.

[35] Romero, A., Gonza'lez, I. and Gala'n, E.; 2006; "Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Pen'a del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions"; Applied Geochemistry, Vol. 21, pp. 1093–1108.

[36] Khorasanipour, M., Tangestani, M. and Naseh, R.; 2011; "Application of multivariate statistical methods to indicate the origin and geochemical behavior of potentially hazardous elements in sediment around the Sarcheshmeh copper mine, SE Iran"; Environmental Earth Science, Vol. 66, No. 2, pp. 589-605.

#### زیر نویس ها

[27] Atapour, H. and Aftabi, A.; 2007; "The geochemistry of gossans associated with Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Rafsanjan, Kerman, Iran: Implications for exploration and the environment"; Journal of Geochemical Exploration, Vol. 93, pp. 47–65.

[۲۸] خراسانی پور، مهدی، (۱۳۹۰)، تعیین گونه پذیری عناصر کمیاب در خاک و رسوبات اطراف مجتمع مس سرچشمه، رهیافتی بر پایه زیست محیطی، رساله دکتری، دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش علوم زمین، شیراز، ۳۸۰ صفحه.

[29] Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M.; 1979; "Sequential extraction procedures for the specification of particulate trace metals"; Analytical Chemistry Journal, Vol. 5, pp. 844-855.

[30] Violante, A., Huang, P.M. and Gadd, G. M.; 2007; Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments, Wiley Publishing, Hoboken.

[31] Khorasanipour, M., Tangestani, M., Naseh, R. and Hajmohammadi, H.; 2011; "Hydrochemistry, mineralogy and chemical fractionation of mine and processing wastes associated with porphyry copper mines: A case study from the Sarcheshmeh mine, SE Iran"; Applied Geochemistry Journal, Vol. 26, pp. 714–730.

[32] Hall, G., Vaive, J.E., Beer, R. and Hoashi, M.;

<sup>1</sup> - Acid Mine Drainage

<sup>۲</sup> - در این نوشتار منظور از عناصر سمی شامل فلزات سنگین و عناصر کمیاب مضر برای زندگی انسانی، گیاهان، جانوران و خاک است.

<sup>3</sup> - Acid-Base Accounting (ABA)

<sup>4</sup> - Norm

<sup>5</sup> - Representative

<sup>6</sup> - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

<sup>7</sup> - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

<sup>8</sup> - Paste pH

<sup>9</sup> - Bioavailability

<sup>10</sup> - Sequential Extraction

<sup>11</sup> - Water soluble

<sup>12</sup> - Exchangeable

<sup>13</sup> - Reducible

<sup>14</sup> - Oxidisable

<sup>15</sup> - residual

<sup>16</sup> - Iberian Pyrite Belt