

الله الرحمن الرحيم



دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

کانی شناسی و ژئوشیمی باطله های فرآوری، مطالعه موردی معدن سرب و روی کوشک
بافق، استان یزد

نگارنده: سید هادی شمسی پور

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

تیر ماه ۱۳۹۷

شماره: ۱۵۵۵
تاریخ: ۹۷/۷/۱۱

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سید هادی شمسی پور با شماره دانشجویی ۹۴۱۰۵۳۴ رشته زمین شناسی گرایش زیست محیطی تحت عنوان کانی شناسی و ژئوشیمی باطله های فرآوری، مطالعه موردی معدن سرب و روی کوشک بافق، استان یزد که در تاریخ ۹۷/۰۴/۲۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: عالی) <input checked="" type="checkbox"/>	مردود <input type="checkbox"/>
نوع تحقیق: نظری <input type="checkbox"/>	عملی <input checked="" type="checkbox"/>

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر گیتی فرقانی تهرانی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	-----	-----	-----
۳- استاد مشاور	-----	-----	-----
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر فرج الله فردوست	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر افشین قشلاقی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر مریم شبی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر پرویز امیدی
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).



تقدیم اثر

سپاس و ستایش مرخدای راجل و جلالت، آفریدگاری که خویش را به ما شناساند و دلهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی
عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت یازماید.

تقدیم به روح مادرم:

آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

تقدیم به پدرم:

که نه می توانم موباشی که در راه عزت من سفید شد را سیه کنم و نه برای دست های پینه بسته اش که شمره تلاش برای
افتخار من است، مرهم کنم. پس خدایا توفیق ده که هر لحظه سگرگزارش باشم و ثانیه های عمرم را در عصای دست
بودنش بگذرانم.

تقدیم به خانواده عزیزم:

که لذت و غرور دانستن، جرات خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی من مدیون حضور سبز
آن هست.

مشکر و قدردانی

پاس ایند منان که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و از بیچ محبتی دینغ نکرد و در تمام مراحل زندگیم مرا

قوت قلب بود. باشد که این مجموعه هر چند ناچیز، قطره ای بردیای بی کران علم بیفزاید. به مصداق «**من لم یشکر المخلوق لم یشکر**

الخالق» بسی شایسته است از استاد فریخته و فرزند، سرکار خانم دکتر کیتی فرقانی تهرانی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را

روشنی بخشید و کفن سهرای علم و دانش را با راهبانی های کارساز و سازنده بارور ساختند و به پاس محبت های بی دریشان که هرگز

فروکش نمی کند، تقدیر و مشکر نیام، **(و یرکیم و یعلمم الکتاب و الحکم)**. بی شک انجام این تحقیق بدون راهبانی های استاد

بزرگوارم که در طی مسیر مایاری نمودند، میسر نبود.

اول از استاد یاد آموختیم پس سویدای سواد آموختیم

از پدر کر قالب تن یاقیم از معلم جان روشن یاقیم

بچنین از اساتید محترم دانشکده علوم زمین کمال مشکر را دارم. در نهایت از دوستان عزیزم، به ویژه سرکار خانم مریم خسروی به

جهت مساعدت و همکاری در انجام این پروژه کمال مشکر و سپاس را می نیام.

اینجانب سید هادی شمسی پور دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین شناسی زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه کانی شناسی و ژئوشیمی باطله های فرآوری، مطالعه موردی سد باطله معدن سرب و روی کوشک بافق، استان یزد تحت راهنمایی دکتر گیتی فرقانی تهرانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ: ۱۳۹۷/۴/۲۷

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پژوهش کانی‌شناسی و ژئوشیمی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک، واقع در ۴۵ کیلومتری شمال‌شرق شهرستان بافق مورد مطالعه قرار گرفته است. به این منظور پس از انجام مطالعات میدانی و برداشت نمونه‌های باطله، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، کانی‌شناسی و ژئوشیمی باطله‌ها بر اساس روش‌های استاندارد مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج به‌دست آمده، pH نمونه‌ها در گستره ۱/۲ تا ۷/۶ قرار دارد و با کاهش pH، هدایت الکتریکی باطله‌ها افزایش می‌یابد. مقدار کربنات کلسیم نمونه‌ها بین ۰/۴ تا ۱۴ (میانگین ۷/۴) درصد متغیر است، که نشان‌دهنده توانایی پایین باطله‌ها در خنثی کردن زهاب‌های اسیدی می‌باشد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که میانگین غلظت عناصر سرب، روی، آرسنیک، کادمیم و گوگرد (به ترتیب ۱۱۱۷۵، ۴۲۰۷۲، ۴۳۷، ۱۰۱ و ۵۳۲۳۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در مقایسه با ترکیب پوسته میانگین بسیار بالا است. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی، پیریت مهم‌ترین کانی سولفیدی و عامل تولید زهاب اسیدی، و کوارتز کانی گانگ اصلی موجود در باطله‌ها است. کانی ثانویه اصلی تشکیل شده در زون اکسیدی باطله‌ها ژپس می‌باشد که مؤید تولید زهاب اسیدی است. سایر کانی‌های ثانویه شامل ژاروسیت، ناتروژاروسیت، فری‌هیدریت، گوتیت و مگنتیت است. محاسبه ضرایب ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که بالاترین ضریب غنی‌شدگی مربوط به عناصر آرسنیک، کادمیم، مولیبدن، سرب و روی می‌باشد. بر اساس مقادیر میانگین ضریب زمین‌انباشت، نمونه‌های مورد مطالعه در رده ۷ (به‌شدت آلوده) قرار دارند. بررسی ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمی نشان می‌دهد که کادمیم بالاترین خطر اکولوژیکی بالقوه را ایجاد می‌کند. ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمی در کارگران معدن نشان می‌دهد، که از نظر خطر غیر سرطان‌زایی دو عنصر آرسنیک و سرب دارای اهمیت و مخاطره‌ساز می‌باشند. تحلیل آماری داده‌ها نشان می‌دهد که عناصر روی، کادمیم، کبالت، سرب، آنتیموان، نیکل، مولیبدن، آرسنیک، گوگرد، منگنز و آهن دارای رفتار نابهنجار می‌باشند و این امر نشانگر لزوم مدیریت زیست‌محیطی باطله‌های تولید شده در معدن سرب و روی کوشک است.

کلمات کلیدی: باطله فرآوری، عناصر بالقوه سمی، کانی‌شناسی، معدن سرب و روی، کوشک

لیست مقالات مستخرج از پایان نام

ژئوشیمی عناصر جزئی در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک بافق، اولین همایش
راهبردهای مدیریت منابع آب و چالش‌های زیست‌محیطی، ساری اردیبهشت ۱۳۹۷

فهرست مطالب

صفحه

۱- فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه	۴
۳-۱- آب و هوای منطقه مورد مطالعه	۵
۴-۱- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه	۵
۵-۱- کانی‌شناسی کانسار کوشک	۷
۵-۱-۱- کانی‌های سولفیدی	۸
۵-۱-۲- کانی‌های غیر سولفیدی	۸
۵-۱-۲-۱- کانی‌های فسفاتی	۸
۵-۱-۲-۲- کانی‌های سولفاتی	۹
۵-۱-۲-۳- کانی‌های اکسیدی سرب و آهن	۹
۵-۱-۲-۴- کانی‌های کربناتی	۱۰
۵-۱-۲-۵- کانی‌های سیلیکاتی	۱۰
۶-۱- سنگ‌های باطله و باطله‌های فرآوری	۱۰
۷-۱- اهداف پژوهش	۱۱
۸-۱- ضرورت پژوهش	۱۲
۹-۱- روش انجام پژوهش	۱۳
۲- فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین	۱۵
۱-۲- مقدمه	۱۶
۲-۲- معدنکاری و باطله‌های معدنی	۱۷

- ۱۸ فن آوری فلوتاسیون ۳-۲-۳
- ۱۹ فلزات سنگین ۴-۲-۴
- ۲۰ معدنکاری ذخایر سولفیدی و تولید باطله ۵-۲-۵
- ۲۰ زهاب اسیدی ۱-۵-۲-۲
- ۲۱ تشکیل و انحلال کانی‌های ثانویه ۲-۵-۲-۲
- ۲۳ تشکیل لایه سیمانی و سخت (hardpan) ۳-۵-۲-۲
- ۲۴ ته‌نشینی هم‌زمان ۴-۵-۲-۲
- ۲۴ واکنش‌های جذب - واجذب ۵-۵-۲-۲
- ۲۵ شرایط Eh-pH ۶-۵-۲-۲
- ۲۵ فعالیت‌های میکروبی و باکتریایی ۷-۵-۲-۲
- ۲۶ تأثیر اقلیم ۸-۵-۲-۲
- ۲۶ مسیرهای انتقال فلزات سنگین به محیط‌های پیرامون سد باطله ۶-۲-۶
- ۲۷ مروری بر مطالعات پیشین ۷-۲-۷
- ۳۵ فصل سوم: روش انجام تحقیق ۳-۳-۳۵
- ۳۶ مقدمه ۱-۳-۳۶
- ۳۶ نمونه‌برداری از باطله‌ها ۲-۳-۳۶
- ۳۹ اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی، غلظت فلزات سنگین و کانی‌شناسی باطله‌ها ۳-۳-۳۹
- ۳۹ اندازه‌گیری pH و EC باطله‌ها ۱-۳-۳-۳۹
- ۴۰ اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم (CaCO_3) باطله‌ها ۲-۳-۳-۴۰
- ۴۱ اندازه‌گیری ماده آلی (Organic Matter) باطله‌ها ۳-۳-۳-۴۱
- ۴۲ اندازه‌گیری غلظت عناصر اصلی و جزئی ۴-۳-۳-۴۲
- ۴۲ بررسی کانی‌شناسی باطله‌ها ۵-۳-۳-۴۲

- ۴۲ ۱-۵-۳-۳ - میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-SEX)
- ۴۳ ۲-۵-۳-۳ - میکروسکوپ پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)
- ۴۳ ۳-۵-۳-۳ - تهیه مقاطع صیقلی
- ۴۴ ۴-۳-۴ - ارزیابی شدت آلودگی باطله‌ها به عناصر بالقوه سمّی
- ۴۴ ۱-۴-۳ - محاسبه ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)
- ۴۵ ۲-۴-۳ - محاسبه ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)
- ۴۶ ۵-۳-۵ - شاخص ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمّی
- ۴۷ ۶-۳-۶ - شاخص ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمّی در کارگران معدن
- ۴۹ ۷-۳-۷ - روش آماری تحلیل داده‌ها
- ۴۹ ۱-۷-۳-۱ - روش همبستگی پیرسون
- ۵۰ ۲-۷-۳-۲ - روش تحلیل خوشه‌ای
- ۵۱ ۴-۴-۴ - فصل چهارم: ژئوشیمی و کانی‌شناسی باطله‌های فرآوری
- ۵۲ ۱-۴-۱ - مقدمه
- ۵۲ ۲-۴-۲ - رابطه pH، هدایت الکتریکی و درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها
- ۵۶ ۳-۴-۳ - میزان ماده آلی نمونه‌های باطله
- ۵۸ ۴-۴-۴ - غلظت عناصر اصلی و جزئی در باطله‌های فرآوری معدن کوشک
- ۶۳ ۵-۴-۵ - کانی‌شناسی باطله‌های معدن سرب و روی کوشک
- ۸۱ ۶-۴-۶ - ارزیابی شدت آلودگی عناصر بالقوه سمّی در باطله‌ها
- ۸۲ ۱-۶-۴-۱ - ضریب غنی‌شدگی
- ۸۳ ۲-۶-۴-۲ - ضریب زمین‌انباشت
- ۸۴ ۷-۴-۷ - ارزیابی ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمّی
- ۸۶ ۸-۴-۸ - ارزیابی ریسک سلامتی قرارگیری در معرض عناصر بالقوه سمّی در کارگران معدن

۸۹ ۹-۴- تحلیل همبستگی داده‌ها
۸۹ ۱-۹-۴- نتایج همبستگی پیرسون
۹۱ ۲-۹-۴- تحلیل خوشه‌ای داده‌ها
۹۳ ۵- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۹۴ ۱-۵- مقدمه
۹۴ ۲-۵- نتایج
۹۸ ۳-۵- پیشنهادهایی برای مطالعات آینده
۱۰۱ پیوست
۱۱۱ منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- راه‌های دسترسی به معدن کوشک	۴
شکل ۲-۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه معدنی کوشک	۷
شکل ۳-۱- نمایی از سد باطله معدن سرب و روی کوشک، بافق	۱۱
شکل ۴-۱- نمایی از استخر ته‌نشینی مواد باطله در معدن کوشک	۱۲
شکل ۱-۲- چارت ساده شده از باطله‌های تولید شده در اثر معدنکاری	۱۸
شکل ۲-۲- نمایی از شناورسازی و تغلیظ کانسنگ در کارخانه فرآوری معدن کوشک	۱۹
شکل ۳-۲- نمایی از تشکیل شوره‌های کانیایی در سطح باطله‌های فرآوری معدن (Kabwe)	۲۲
شکل ۱-۳- موقعیت نقاط نمونه‌برداری از سد باطله معدن سرب و روی کوشک، بافق	۳۷
شکل ۲-۳- نمایی از سایت نمونه‌برداری از سد باطله فرآوری کوشک	۳۸
شکل ۳-۳- اندازه‌گیری pH در آزمایشگاه	۳۹
شکل ۴-۳- اندازه‌گیری کربنات کلسیم نمونه‌های باطله در آزمایشگاه	۴۰
شکل ۵-۳- اندازه‌گیری مقدار ماده آلی نمونه‌های باطله در آزمایشگاه	۴۱
شکل ۱-۴- رابطه بین مقادیر pH و هدایت الکتریکی در نمونه‌های باطله معدن کوشک	۵۴
شکل ۲-۴- رابطه بین مقادیر pH و کربنات کلسیم در نمونه‌های باطله معدن کوشک	۵۵
شکل ۳-۴- رابطه بین مقادیر pH و ماده آلی در نمونه‌های باطله معدن کوشک	۵۸
شکل ۴-۴- نمودار عنکبوتی مقایسه غلظت عناصر در باطله‌های معدنی	۶۲
شکل ۵-۴- گراف‌های تعیین شده از عناصر موجود در باطله‌های کوشک در آزمایش SEM	۶۵
شکل ۶-۴- تصویر مقطع صیقلی از حضور کانی گالن در باطله‌های معدن سرب و روی کوشک	۶۵
شکل ۷-۴- تصویر SEM-EDX حضور بلورهای بی شکل پیریت در باطله‌های معدن کوشک	۶۶
شکل ۸-۴- تصویر مقطع صیقلی از حضور کانی پیریت در باطله‌های معدن سرب و روی کوشک ...	۶۷

- شکل ۴-۹- تصویر SEM-EDX مربوط به حضور کانی پیریت در نمونه‌های باطله کوشک ۶۷
- شکل ۴-۱۰- گراف‌های XRD نمونه عمقی C6 ۶۸
- شکل ۴-۱۱- تصویر مقطع صیقلی از حضور کانی اسفالریت در باطله‌های معدن کوشک ۶۹
- شکل ۴-۱۲- تصویر SEM-EDX مربوط به حضور کانی اسفالریت در نمونه‌های باطله ۶۹
- شکل ۴-۱۳- گراف‌های XRD نمونه عمقی C2 ۷۰
- شکل ۴-۱۴- گراف‌های XRD نمونه عمقی C10 ۷۰
- شکل ۴-۱۵- گراف‌های XRD نمونه عمقی C13 ۷۱
- شکل ۴-۱۶- تصویر SEM-EDX از کانی‌های کوارتز و کلسیت به‌همراه مقادیر جزئی از اسفالریت. ۷۲
- شکل ۴-۱۷- گراف‌های XRD نمونه سطحی B11 ۷۲
- شکل ۴-۱۸- گراف‌های XRD نمونه سطحی B15 ۷۳
- شکل ۴-۱۹- تصویر SEM-EDX از تشکیل کانی آلونیت و اکسیدهای سفید رنگ آلومنیوم در باطله‌های معدن کوشک ۷۴
- شکل ۴-۲۰- گراف‌های XRD نمونه عمقی C3 ۷۵
- شکل ۴-۲۱- تصویر SEM-EDX از تشکیل کانی فری‌هیدریت در باطله‌ها ۷۶
- شکل ۴-۲۲- گراف‌های XRD نمونه عمقی C7 ۷۷
- شکل ۴-۲۳- تصویر مقطع صیقلی، حضور اکسیدهای آهن (گوتیت) در باطله‌های معدن کوشک .. ۷۷
- شکل ۴-۲۴- نمایی از تشکیل اکسیدهای قرمز رنگ آهن در سطح باطله‌های کوشک ۷۸
- شکل ۴-۲۵- گراف‌های XRD نمونه سطحی B1 ۷۹
- شکل ۴-۲۶- گراف‌های XRD نمونه عمقی C14 ۷۹
- شکل ۴-۲۷- تصویر SEM-EDX از تشکیل ژپس‌های ثانویه (حالت ورقی)، اکسیدهای آهن و پیریت در باطله‌ها ۸۰
- شکل ۴-۲۸- گراف‌های XRD نمونه سطحی B12 ۸۱
- شکل ۴-۲۹- گراف‌های XRD نمونه عمقی C8 ۸۱

- شکل ۴-۳۰- نمودار ضریب غنی‌شدگی عناصر در سد باطله کوشک ۸۲
- شکل ۴-۳۱- نمودار مقایسه غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های سطحی (A) و عمقی (B) باطله‌ها ۸۳
- شکل ۴-۳۲- شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های سد باطله ۸۴
- شکل ۴-۳۳- مقادیر شاخص ریسک اکولوژیکی (E_R^i) عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های کوشک ۸۵
- شکل ۴-۳۴- نمودار شاخه درختی عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های سد باطله کوشک ۹۲

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳ - مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از سد باطله فرآوری کوشک	۳۸
جدول ۲-۳ - حد آشکارسازی عناصر دستگاه ICP-MS مدل Agilent-7900	۴۲
جدول ۳-۳ - رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی	۴۵
جدول ۴-۳ - رده‌بندی مولر بر مبنای ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات	۴۵
جدول ۵-۳ - درجه استاندارد برای مقادیر E_R^I و PERI	۴۶
جدول ۶-۳ - غلظت‌های مرجع و فاکتور شیب عناصر در مطالعه شاخص ریسک سلامتی	۴۹
جدول ۱-۴ - مقادیر pH، هدایت الکتریکی و درصد کربنات کلسیم نمونه‌های سطحی (با پیشوند B) و زیرسطحی (با پیشوند C) باطله‌های معدن سرب و روی کوشک	۵۳
جدول ۲-۴ - مقادیر ماده آلی نمونه‌های باطله	۵۷
جدول ۳-۴ - آمار توصیفی عناصر اندازه‌گیری شده در سد باطله کوشک بر حسب (mg/kg)	۵۹
جدول ۴-۴ - مقایسه میانگین غلظت عناصر در باطله‌های معدن کوشک با ترکیب شیل میانگین، پوسته میانگین، و برخی معادن سرب و روی ایران و جهان	۶۱
جدول ۵-۴ - غلظت‌های روزانه، سهم خطر، شاخص خطر و ریسک سرطان‌زایی عناصر بالقوه سمّی در معدن کوشک	۸۷
جدول ۶-۴ - ضریب همبستگی پیرسون بین عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های سد باطله	۹۰

فصل اول

کلیات

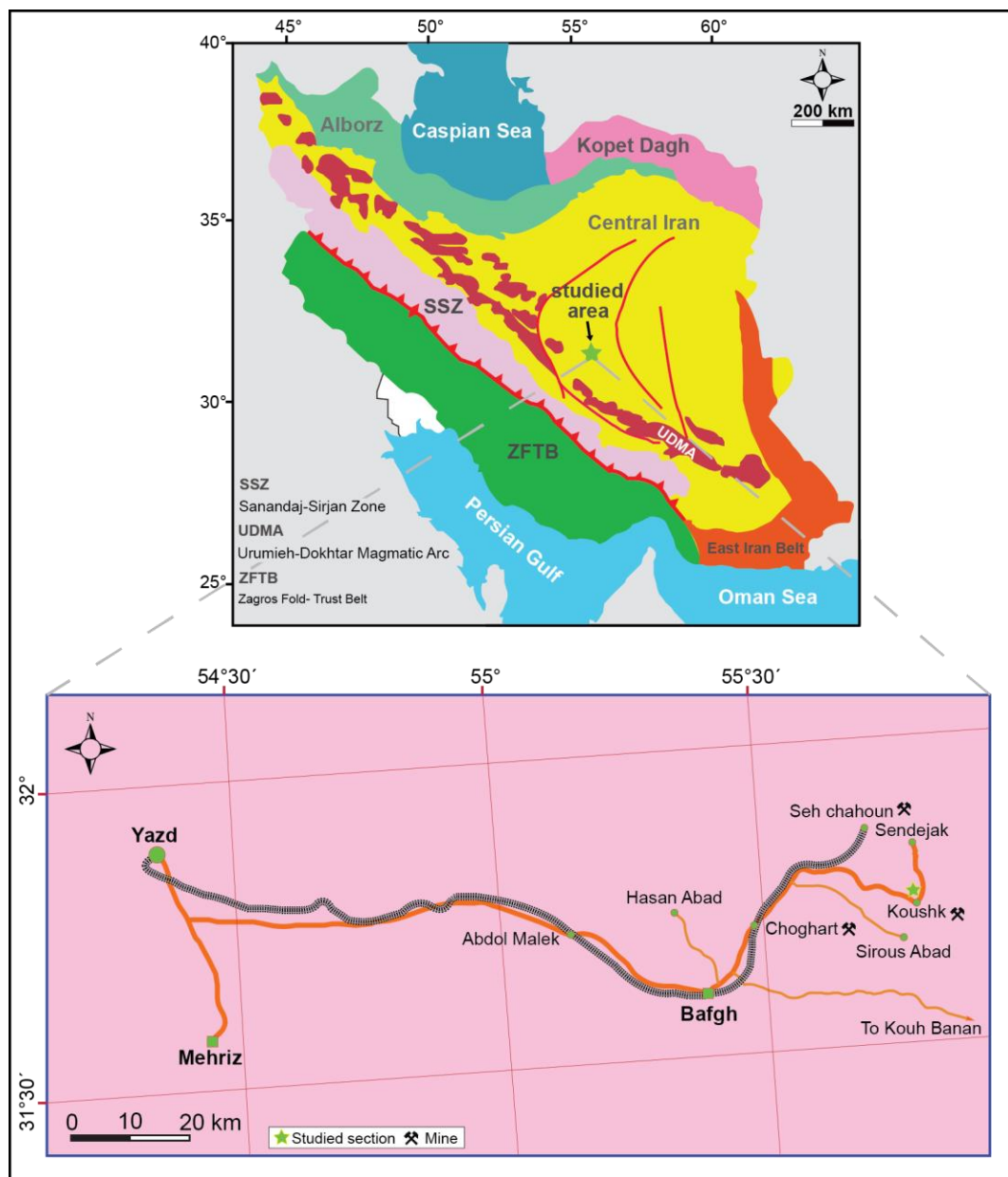
استخراج، کانه‌آرایی، و فرآوری مواد معدنی از مهم‌ترین عوامل آلودگی بخش‌های مختلف محیط‌زیست به‌شمار می‌رود (Zhang *et al.*, 2016). تقریباً ۲۴۰ معدن فعال و تعداد بیشماری معدن متروک سرب و روی در سراسر جهان وجود دارد. باطله‌های معادن سرب و روی، به‌ویژه باطله‌های فرآوری این معادن که پس از بکارگیری روش فلوتاسیون برای تهیه کنسانتره معدنی تولید می‌شوند، حاوی غلظت‌های بالایی از عناصر بالقوه سمّی (به‌ویژه سرب، روی، آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و جیوه) و نیز ترکیبات بکار رفته در فرآیند فلوتاسیون (مانند سیانور) هستند. بنابراین، فرسایش بادی و شستشوی این مواد توسط آب، از عوامل مهم انتشار آلاینده‌ها به محیط‌های اطراف است (Martinez *et al.*, 2013). از سوی دیگر اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی موجود در باطله‌های معدنی می‌تواند به تولید زهاب اسیدی منجر شود، که معمولاً حاوی مقادیر بالایی از عناصر سمّی حل‌شده و سولفات بوده و باعث آلودگی بخش‌های مختلف محیط‌زیست می‌شوند. فلزات موجود در این مواد باطله به‌وسیله فرآیندهای مختلفی مانند هوازدگی، آبشویی و حمل ذرات وارد محیط اطراف شده و باعث آلودگی شدید محیط به انواع فلزات و برهم خوردن شرایط فیزیکوشیمیایی آن می‌شوند (Ye *et al.*, 2002). شدت اکسیداسیون و نوع محصولات حاصل از هوازدگی باطله‌ها، تحرک و آزادی آلاینده‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. معمولاً در سطح سدهای باطله محصولات هوازدگی به‌صورت شوره‌های نمکی سفید، که عمدتاً از ژیپس، روزنیت و ملانتریت تشکیل می‌شوند قابل مشاهده است (Wang *et al.*, 2017). به‌دلیل شدت بالای تبخیر در اقلیم‌های خشک، زهاب اسیدی تولید شده غالباً یک مشکل فوری را ایجاد نمی‌کند. با این اوصاف، معدنکاری در اقلیم‌های خشک می‌تواند اثرات زیست‌محیطی مرتبط به زهاب اسیدی ایجاد کند که ممکن است تا صدها سال آغاز نشود، ولی زمانی که آغاز می‌شود تا هزاران سال ادامه یابد (Kempton and Atkins, 2000). فرسایش بادی می‌تواند علت اصلی برای انتشار مواد از سدهای باطله به محیط‌های پیرامون باشد و می‌تواند در تمام اقلیم‌ها، سدهای باطله را متأثر کند. اما اثرات آن با افزایش دما و خشکی در این سدها تشدید

می‌شود (Razo *et al.*, 2003). فرسایش بادی سبب ورود فلزات سنگین به جو گردیده و باعث ته‌نشینی این ذرات معلق آلوده بر روی گیاهان و خاک‌های پیرامون معدن می‌شود. این فلزات رسوب کرده در محیط‌های پیرامون سایت معدنی از طریق استنشاق، بلع یا تماس پوستی وارد بدن موجودات زنده می‌شوند (Junior *et al.*, 2012). اگر چه برخی فلزات مثل آهن، کبالت، منگنز و روی در مقادیر کم برای ارگانسیم‌های زنده مورد نیاز هستند، اما بعضی دیگر از فلزات و شبه‌فلزات مثل کادمیم، سرب و آرسنیک حتی در مقادیر جزئی برای سلامتی بسیار مضر بوده و سبب انواع مشکلات سلامتی شامل بیماری‌های کلیوی، پوستی و اختلالات عصبی می‌شوند (Khani *et al.*, 2016).

معدن سرب و روی کوشک در شمال شرق شهرستان بافق و در حاشیه کویر لوت واقع شده است. ناحیه کوشک در محدوده‌ای از سنگ‌های تفکیک نشده پالئوزوئیک که در واقع مخلوطی از رسوبات و سنگ‌های آتشفشانی هستند قرار گرفته است. این معدن از نظر زایشی در زمره ذخایر رسوبی-بروندمی مرتبط با ریفت درون قاره‌ای رده‌بندی شده است (زند، ۱۳۹۲). کانی‌شناسی توده معدنی کوشک، بسیار متنوع و عمدتاً شامل کانه‌های اسفالریت، گالن، اسمیت‌زونیت و کانی‌های گانگ پیریت، کلسیت و دولومیت می‌باشد. معدنکاری در این سایت به دو دوره سنتی و مکانیزه تقسیم‌بندی می‌شود. از سال ۱۳۱۸، با آغاز فعالیت معدنکاری، دفع و دورریزی باطله‌ها در اطراف معدن صورت گرفته است. باطله‌های کارخانه فرآوری در طول چندین دهه فعالیت معدن در سد باطله بر روی هم انباشته شده و حدود ۵ میلیون تن باطله با عیار متوسط ۳/۵ درصد روی در سدهای باطله اطراف معدن دپو شده‌است (سازمان زمین‌شناسی ایران، ۱۳۹۱). هدف کلی از این پژوهش بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک و ارزیابی درجه آلودگی و ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمی در منطقه است.

۱-۲- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه

معدن سرب و روی کوشک در فاصله ۱۶۵ کیلومتری شرق یزد و در فاصله ۴۵ کیلومتری شمال شرق شهرستان بافق، و در طول جغرافیایی $39^{\circ} 45' 55''$ و عرض جغرافیایی $31^{\circ} 45' 30''$ واقع شده است. مورفولوژی بخش شمالی معدن کوهستانی با دره‌های باریک و ستیغ‌های بلند است و بخش جنوبی آن شامل رخساره‌های تپه ماهوری می‌باشد. راه ارتباطی معدن کوشک جاده آسفالتی یزد - بافق - بهاباد است (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱. راه‌های دسترسی به معدن کوشک (دفتر آموزش معدن سرب و روی کوشک، ۱۳۹۳)

۱-۳- آب و هوای منطقه مورد مطالعه

موقعیت جغرافیایی استان یزد و مجاورت با کویر خشک و پهناور لوت، تأثیر توده هوای پر فشار حاره‌ای، احاطه شدن توسط رشته کوه زاگرس و دوری از دریا، بارش و رطوبت نسبی اندک، گرما و تبخیر زیاد باعث شده این استان در زمره یکی از خشک‌ترین مناطق ایران قرار گیرد. بیشترین میانگین دمای سالانه در استان یزد مربوط به ایستگاه بافق (۲۱ درجه سانتی‌گراد) و بارش سالانه در بافق در حدود ۴۵ میلی‌متر می‌باشد. متوسط رطوبت نسبی هوا در منطقه بافق ۳۳ درصد است. همچنین در ابتدای دوره گرم سال و انتقال فصل، ناپایداری های جوئی و طوفان های گرد و خاک در منطقه افزایش پیدا می‌کند. جهت وزش بادهای غالب از سمت شمال غرب و غرب بوده و با سرعت ۲۰ متر در ثانیه، بیشتر در ماه‌های فروردین و اردیبهشت رخ می‌دهند (کره‌ای و حیدری، ۱۳۹۵).

۱-۴- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در محدوده‌ای از سنگ‌های تفکیک نشده پالئوزوئیک که در واقع مخلوطی از رسوبات و سنگ‌های آتشفشانی هستند، قرار گرفته است. این معدن از نظر زایشی در زمره ذخایر رسوبی-بروندمی مرتبط با ریفت درون قاره‌های رده‌بندی شده است. در منطقه معدنی بافق توالی‌های سنگی و چینه‌ای از پی‌سنگ قدیمی پرکامبرین تا رسوبات کواترنر رخنمون دارند. بر اساس (شکل ۱-۲)، چینه‌شناسی کانسار کوشک از کمر پایین به سمت کمر بالا دارای توالی‌های زیادی می‌باشد (قربانی، ۱۳۸۴):

- سنگ‌های آتشفشانی ریولیتی، در قسمت کمر پایین سری معدن قرار دارند.

- سنگ‌های کربناته (دولومیت با سطح آنکریتی) که روی واحد ریولیتی قرار گرفته است.

- شیل‌های سیاه‌رنگ باطله که حاوی مواد آلی (شیل‌های سیاه‌رنگ کربن‌دار) می‌باشند.

- توده میکرودیوریتی هم‌روند نفوذ کرده در داخل واحد شیلی باطله کمر پایین، که دگرگونی‌های همیری در مجاورت آن مشاهده می‌گردد.

- اولین زون ماده معدنی در سری معدن با سنگ میزبان شیل‌های زغالی سیاه‌رنگ شروع می‌شود. عیار متوسط روی و سرب در این قسمت به ترتیب حدود ۱۵٪ و ۷٪ می‌باشد. البته در بخش‌هایی از معدن کوشک، عیار سرب و روی چه در معدن زیرزمینی چه در معدن روباز به بیش از ۴۰٪ و تناژ ماده معدنی در این افق به حدود ۲ میلیون تن می‌رسد.

- یک افق دولومیتی شیلی در معدن کوشک به‌خصوص در معدن زیرزمینی (بین دو زون ماده‌ی معدنی) که عیار ماده‌ی معدنی روی در این بخش کمتر از ۱٪ می‌باشد.

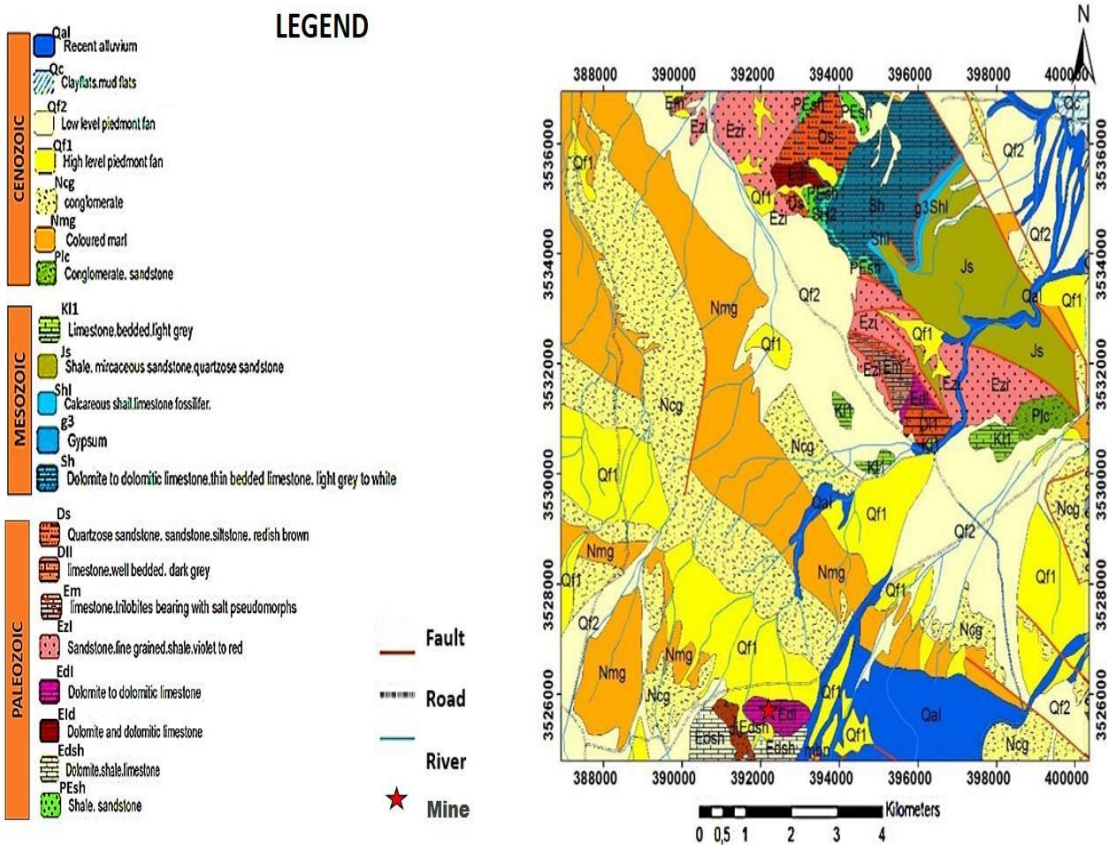
- دومین زون ماده‌ی معدنی این زون که در حال حاضر بیشترین تناژ ماده معدنی (در حدود ۱۰ میلیون تن) را به خود اختصاص می‌دهد. سنگ میزبان کانه‌زایی در این افق دولومیت می‌باشد. عیار متوسط روی در این افق حدود ۵ تا ۶ درصد و عیار سرب به‌طور متوسط حدود ۱ تا ۳ درصد می‌باشد. تفاوت این افق با افق کمر پایین ماده‌ی معدنی عیار پایین سرب و روی و عیار بالای پیریت است. عیار پیریت در این افق به بیش از ۳۰٪ می‌رسد.

- شیل‌های باطله سیاه‌رنگ کمر بالا که بر روی افق دولومیتی پیریت‌دار قرار گرفته است.

- در قسمت کمر بالای سری کوشک شیل‌های باطله به تدریج به توف تبدیل می‌شوند.

- واحد دولومیتی حاوی چرت‌های آهن‌دار، این واحد فوقانی‌ترین لایه در قسمت کمر بالای کانسار کوشک می‌باشد (درویش زاده، ۱۳۷۰).

بالا بودن عیار روی در کانسار سرب و روی کوشک را می‌توان ناشی از عبور محلول‌های گرم از سازند تاشک دانست که حاوی شیل‌های سیاه‌رنگ سیلیسی، سنگ‌های تخریبی با میان لایه‌های آهک بیتومینه می‌باشد (رجائی، ۱۳۹۰).



شکل ۱-۲. نقشه زمین شناسی منطقه معدنی کوشک (بر گرفته از نقشه ۱/۱۰۰۰۰۰ اسفوردی)

۱-۵- کانی‌شناسی کانسار کوشک

معدن کوشک شامل کانی‌های سولفیدی پیریت، اسفالریت، گالن و کالکوپیریت و کانی‌های غیر سولفیدی (شامل فسفات‌ها، سولفات‌ها، کربنات‌ها، اکسیدها و سیلیکات‌ها) می‌باشد (مهرابی، ۱۳۷۰). زنده، ۱۳۹۲). در ادامه این کانی‌ها به تفصیل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۵-۱- کانی‌های سولفیدی

پیریت (FeS_2)، فراوان‌ترین کانی سولفیدی تشکیل شده در کانسار کوشک است و دارای تنوع گسترده‌ای است.

اسفالریت (ZnS)، فراوان‌ترین سولفید در کانسار کوشک بوده و در واقع اصلی‌ترین و اقتصادی‌ترین کانه در کانسار کوشک می‌باشد. در نمونه‌های دستی کانسنگ کوشک دو نوع اسفالریت قهوه‌ای روشن تا زرد رنگ (ورتزیت) و خاکستری تیره قابل مشاهده است، میزان آهن ورتزیت پایین‌تر و در دمای کمتری تشکیل شده است. با افزایش دما میزان آهن بیشتری جانشین روی در اسفالریت می‌شود و رنگ اسفالریت را تیره‌تر می‌کند. فراوانی نسبی اسفالریت ورتزیت بیانگر درجه حرارت پایین تشکیل کانسار کوشک است (آفتابی و آذرآیین، ۱۳۸۲).

گالن (PbS)، گالن بعد از اسفالریت مهم‌ترین کانه اقتصادی کانسار است.

کالکوپیریت (CuFeS_2)، فراوانی این کانی در کانسار کوشک ناچیز است. کالکوپیریت‌های کانسار کوشک اولیه بوده و همزمان با سولفیدهای دیگر در طی دیانز به وجود آمده است. این امر نشان می‌دهد که دمای محلول‌های کانی‌زا آنقدر بالا نبوده که مس را شسته و با خود حمل کند (زند، ۱۳۹۲).

۱-۵-۲- کانی‌های غیر سولفیدی

۱-۲-۵-۱- کانی‌های فسفاتی

واریسکایت ($\text{Al}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، این کانی به صورت رگه‌های متقاطع در داخل کانسنگ پیریتی کانسار کوشک، در معدن روباز و زیرزمینی قابل مشاهده است. این کانی در اثر عملکرد آب‌های اکسیژن‌دار حاوی فسفات بر روی سنگ‌های آلومینیم‌دار مخصوصاً شیل‌ها تشکیل می‌گردد (مهرابی، ۱۳۷۰).

پیرومورفیت ($\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3 \text{Cl}$)، این کانی جزء کانی‌های گروه آپاتیت است و در زون‌های اکسیدان بیشتر کانسارهای سرب دیده می‌شود (Jami et al., 2007).

۱-۲-۵-۲- کانی‌های سولفاتی

ملانتریت ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، کانی سولفات آهن آبدار است که در کانسار کوشک به رنگ سبز تا سبز متمایل به آبی در کف و سقف تونل‌های معدن زیرزمینی حضور دارد. این کانی عمدتاً از تجزیه شیمیایی کانی‌های سولفیدی آهن همچون پیریت و به صورت ثانویه تشکیل می‌شود، و حضور آن نشانگر تولید زهاب اسیدی در معدن است (Daliran, 2002).

اپسومیت ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، کانی اپسومیت یک کانی شفاف سولفات منیزم آبدار است. اپسومیت عمدتاً از تجزیه شیمیایی کانی‌های سولفیدی و دولومیتی به صورت ثانویه تشکیل می‌شود.

باریت (BaSO_4)، سولفات باریم در کانسار کوشک همراه با چرت‌های آهن‌دار به صورت رگه‌ای تشکیل شده است. این موضوع یکی از شواهد منطقی برای مدل ژنزی رسوبی-بروندمی برای این کانسار است.

ژپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، کانی ژپس در کانسار کوشک به صورت بلورهای سفید تیغه‌ای در داخل درزها همراه با کانسنگ سولفیدی به صورت ثانویه حضور دارد (Jami *et al.*, 2007).

انیدریت (CaSO_4)، سولفات کلسیم آبدار به رنگ سفید می‌باشد. این کانی در کانسار کوشک عمدتاً از تجزیه شیمیایی کانی‌های سولفیدی و دولومیتی تشکیل می‌شود (Yaghubpur and Mehrabi, 1997).

لیناریت ($\text{PbCu}[\text{OH}_2 \text{SO}_4]$)، سولفات آبدار سرب و مس به رنگ لاجوردی می‌باشد. این کانی عموماً در زون اکسیدان کانسار سرب و روی دیده می‌شود (Yaghubpur and Mehrabi, 1997).

۱-۲-۵-۳- کانی‌های اکسیدی سرب و آهن

کانی‌های اکسیدی آهن در اثر فرآیند هوازدگی و فرآیندهای سوپرژن بر روی کانسار سولفیدی به وجود می‌آیند. این کانی‌ها عمدتاً شامل گوتیت، لیمونیت، هماتیت و مگنتیت می‌باشند، و به صورت ثانویه تشکیل می‌شوند (Daliran, 2002).

۱-۵-۲-۴- کانی‌های کربناتی

کانی‌های کربناتی کانسار بیشتر از نوع دولومیتی (شامل دولومیت و کلسیت) می‌باشد. به‌طور کلی کربنات‌ها، سنگ میزبان اصلی کانسار کوشک محسوب می‌شوند (Yaghubpur and Mehrabi, 1997).

۱-۵-۲-۵- کانی‌های سیلیکاتی

چرت‌های آهنگار یا ژاسپیلیت، سنگ‌های سیلیسی قرمز رنگ هستند که حداقل حاوی ۲۵ درصد آهن می‌باشند (Eslamizadeh, 2016).

کوارتز (SiO_2)، این کانی همراه با کانسنگ‌های سولفیدی و سنگ میزبان به‌صورت رگه‌ای مشاهده می‌شود (Mokhtari, 2015).

۱-۶- سنگ‌های باطله و باطله‌های فرآوری

معدن کوشک از دو قسمت پر عیار و کم عیار تشکیل شده است. سنگ‌های باطله در قسمت غربی و شمال غربی محدوده معدن در فاصله نه چندان دور از معدن روباز دپو شده است (شکل ۱-۳). این سنگ‌های باطله به‌طور کلی از شیل‌های سیاه و توف‌ها و بیشتر از مخلوطی از آن دو تشکیل شده‌اند. این توده‌های باطله بسیار ناپایدار هستند.

در کارخانه فرآوری معدن کوشک، به روش فلوتاسیون کنسانتره سرب و روی با عیار ۱۲ تا ۱۵ درصد تهیه می‌شود. به‌طور کلی فلوتاسیون مواد معدنی در کارخانه فرآوری در طی سه مرحله صورت می‌پذیرد، و برای پر عیار کردن سرب و روی از مواد شیمیایی زیر استفاده می‌شود:

✓ ماده کف‌زای متیل ایزوبوتیل کربونیل

✓ گازوئیل، برای چسبیدن مواد باطله به جداره خارجی حباب‌ها

✓ اتیل اگزانتات پتاسیم به‌عنوان کلکتور گالن

✓ سولفات آهن به‌عنوان کلکتور اسفالریت و پیریت

✓ سولفات مس جهت فعال کردن سولفور روی

✓ آهک برای قلیایی کردن pH

✓ امیل اگزانتات پتاسیم به عنوان کلکتور آهک



شکل ۱-۳. نمایی از سد باطله معدن سرب و روی کوشک، بافق (دید به سمت شمال شرقی)

۱-۷- اهداف پژوهش

با توجه به اینکه سدهای باطله مخازن بالقوه‌ای برای انباشت و ذخیره عناصر بالقوه سمی موجود در سنگ‌ها و مواد فرآوری کم عیار بوده، و این مواد عمدتاً در معرض فرسایش و اکسیژن جوئی قرار دارد لذا در این پژوهش اهداف زیر بررسی می‌گردد:

- بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک

- بررسی کانی‌شناسی باطله‌های فرآوری

- ارزیابی درجه آلودگی و ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمی

۸-۱- ضرورت پژوهش

کارخانه فرآوری مواد معدنی سرب و روی کوشک، با فعالیتی نزدیک به نیم قرن سبب تولید حجم وسیعی از باطله در حدود ۶۵۵۵۰۰ تن و انباشت و دپو این مواد در سد باطله‌ای کنار معدن شده است (شکل ۱-۴). ابعاد این باطله‌ها در حد سیلت و رس بوده، در نتیجه موادی ناپایدار با قابلیت جذب سطحی بالایی هستند که حاوی غلظت بالایی از عناصر بالقوه سمی می‌باشند. از سوی دیگر با توجه به ابعاد ریز این ذرات احتمال حمل و انتقال این مواد به محیط‌های اطراف سایت معدنی از طریق فرسایش (بادی و آبی) نیز بالا است. با توجه به اینکه تاکنون مطالعه‌ای درباره کانی‌شناسی و ژئوشیمی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک صورت نگرفته است، لذا انجام پژوهش در این رابطه لازم به نظر می‌رسد.



شکل ۱-۴. نمایی از استخر ته نشینی مواد باطله در معدن کوشک

۹-۱- روش انجام پژوهش

روش انجام پژوهش در این مطالعه به شرح زیر است:

۱- مطالعات کتابخانه‌ای: این مرحله شامل گردآوری اطلاعات مربوط به ویژگی‌های آب و هوایی منطقه، زمین‌شناسی منطقه، کانی‌شناسی کانسار معدن کوشک و سایر اطلاعات اولیه مربوط به محدوده مورد مطالعه است.

۲- مطالعات میدانی و نمونه‌برداری: در این مرحله با استفاده از Google Earth، ۱۵ ایستگاه نمونه‌برداری به‌طور تصادفی انتخاب شد و نمونه‌برداری از بخش اکسیدی باطله‌ها صورت گرفت.

۳- بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های باطله، شامل تعیین مقدار ماده آلی (Organic matter)، درصد کربنات کلسیم (CaCO_3)، pH و هدایت الکتریکی (EC) با استفاده از روش‌های استاندارد

۴- بررسی کانی‌شناسی نمونه‌ها بر اساس آنالیزهای XRD، SEM-EDX و مطالعه مقاطع صیقلی

۵- اندازه‌گیری غلظت کل (Total Concentration) عناصر اصلی و جزئی بالقوه سمی توسط دستگاه ICP-MS

۶- تجزیه و تحلیل داده‌ها: شامل ارزیابی آلودگی باطله‌ها (از طریق محاسبه ضرایب شیمیایی) و تحلیل آماری (با استفاده از نرم افزار SPSS)

۷- نگارش و تدوین پایان نامه

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

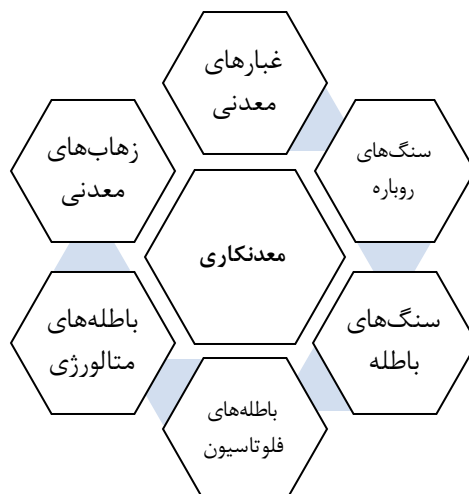
صنعت معدنکاری شامل عملیات استخراج و بهره‌برداری ماده معدنی، کانه‌آرایی، فرآوری و متالورژی است (Jerzykowska *et al.*, 2014). استخراج ماده معدنی اولین مرحله در معدنکاری بوده، و شامل خارج کردن ماده معدنی یا کانسنگ از زمین می‌باشد. کانه‌آرایی شامل جداسازی فیزیکی و یا شیمیایی و تغلیظ ماده معدنی است، در حالی که هدف متالورژی تخریب پیوندهای بلورین در ماده معدنی به منظور بازیابی عنصر یا ترکیب مورد نظر است. هر سه این فعالیت‌های معدنی باطله تولید می‌کنند. باطله‌های معدنی به صورت جامد، مایع و گاز توسط محصولات استخراج ماده معدنی، کانه‌آرایی و متالورژی تولید می‌شوند، این مواد هیچ ارزش اقتصادی نداشته و در نزدیک سایت‌های معدنی دپو می‌شوند (Braun *et al.*, 2017). باطله‌های ذخایر سولفیدی نقش مهمی در آلودگی محیط‌زیست دارند. کانسنگ‌های سولفیدی معمولاً میزبان مقادیر قابل توجهی مس، نیکل، روی، سرب و دیگر فلزات با اهمیت از لحاظ اقتصادی می‌باشند. این فلزات معمولاً در کالکوپیریت (CuFeS_2)، پنتلاندیت $[(\text{Fe}, \text{Ni}), \text{S}_8]$ ، اسفالریت $[(\text{Zn}, \text{Fe}), \text{S}]$ و گالن (PbS) حضور دارند. به‌علاوه، کانی‌های گانگ مانند پیریت (FeS_2) و پیروتیت (FeS_{1-x}) نیز غالباً در مجموعه‌های سولفیدی یافت می‌شوند. بنابراین علاوه بر اهمیت اقتصادی کانی‌های سولفیدی، آن‌ها را باید به‌عنوان منابع اصلی عناصر فرعی بالقوه سمی مانند آرسنیک، سلنیم، کادمیم، آنتیموان و جیوه نیز در نظر گرفت. این عناصر ممکن است به صورت سولفیدهای مجزا یا به‌صورت ناخالصی‌های جزئی در کانه‌ها یا کانی‌های گانگ حضور داشته باشند (Lillo *et al.*, 2014). بنابراین اکثر باطله‌های معدنی به‌ویژه باطله‌های مربوط به معادن سولفید فلزی، حاوی مقادیر قابل توجهی از فلزات و شبه‌فلزات می‌باشند. یکی از پدیده‌هایی که در مناطق معدنی و سدهای باطله رخ می‌دهد، تشکیل زهاب اسیدی است. زهاب اسیدی توسط pH کم و غلظت بالای سولفات و یون‌های فلزی مشخص می‌شود. این آب‌های اسیدی توسط اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی عمدتاً پیریت، پیروتیت، مارکازیت و کالکوپیریت تولید می‌شود و منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌گردد (Othmani *et al.*, 2015)، زیرا قابلیت حمل عناصر بالقوه سمی در

زهاب‌های اسیدی بسیار بالا است. علاوه بر این، فرآیندهای ژئوشیمیایی جذب، ته‌نشینی، تبخیر و نیروهای موئینگی نیز حرکت H^+ ، O_2 و یون‌های فلزی را کنترل می‌کند، که در نهایت وضعیت هوازدگی سولفیدها را در عمق‌های مختلف سد باطله کنترل می‌کند (Wang et al., 2017). به‌طور کلی، تحرک عناصر بالقوه سمی در باطله‌های معدنی توسط گستره‌ای از شرایط فیزیکی و شیمیایی مثل pH، پتانسیل رد اکس، ترکیب شیمیایی و کانیایی و اندازه ذرات کنترل می‌شود (Kim et al., 2013).

در اکثر کشورهای صنعتی، بیشتر مسائل زیست‌محیطی معدنکاری میراثی از گذشته است. با این حال هنوز در کشورهای در حال توسعه و کمونیستی، باطله‌ها به شکل نامناسب دفع می‌شوند. این امر انتشار کنترل نشده باطله‌ها و آلودگی مناطق پیرامون معدن، آب‌های سطحی و زیرزمینی و صدمات زیست‌محیطی را به دنبال دارد (Yang et al., 2009).

۲-۲- معدنکاری و باطله‌های معدنی

معدنکاری به عمل استخراج کانی‌های ارزشمند یا دیگر مواد از زمین و معمولاً از معادن گفته می‌شود. معدنکاری و فرآوری مواد معدنی برای صنعتی شدن یک ملت فعالیت‌های مهمی هستند و در اقتصاد جهانی نقش کلیدی را ایفا می‌کنند (Jain, 2016). با این حال، معدنکاری و فرآوری مواد معدنی دارای اثرات زیست‌محیطی قابل توجهی می‌باشند. از جمله اثرات زیست‌محیطی معدنکاری، تولید باطله‌های معدنی می‌باشد. باطله‌های معدنی مواد زمین‌شناسی ناهمگن بوده و ممکن است شامل سنگ‌های رسوبی، دگرگونی یا آذرین و خاک‌ها باشد. در نتیجه، محدوده‌ی اندازه ذرات، از ذراتی در اندازه رس تا قطعاتی در ابعاد تخته سنگ می‌باشد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی باطله‌های معدنی، بر اساس ژئوشیمی و کانی‌شناسی، نوع تجهیزات معدنی، اندازه ذرات استخراج شده، مواد و رطوبت آن‌ها متغیر است. باطله‌های معدنی می‌تواند در مراحل مختلف معدنکاری و به‌صورت اشکال مختلف تولید و وارد محیط‌زیست گردد (شکل ۱-۲)، (Lottermoser, 2007).



شکل ۲-۱. چارت ساده شده از باطله‌های تولید شده در اثر معدنکاری

۲-۳- فن آوری فلوتاسیون

جداسازی ذرات توسط فن آوری فلوتاسیون از اصول ته‌نشینی ذرات در مخلوط‌ها پیروی می‌کند (Wang *et al.*, 2010). به صورت کلی در روش فلوتاسیون، ابتدا ابعاد کانسنگ توسط عملیات خرد کردن و آسیا کردن کاهش می‌یابد تا کانه‌ها از بافت کانسنگ جدا شوند. این مرحله به تولید ذراتی در اندازه رس و سیلت منجر می‌شود. خرد کردن فرآیندی خشک و آسیا کردن فرآیندی تر است. سپس بسته به نوع ماده معدنی ترکیبات شیمیایی مختلف شامل کلکتورها، لخته‌سازها، منعقد کننده‌ها، تنظیم‌کننده‌ها و کف‌سازها به مخلوط اضافه می‌شود. در اثر اضافه کردن کف‌سازها، کانی‌های آبگریز شده توسط کشش سطحی به حباب‌های رابط متصل می‌شوند و به صورت عمودی به سطح سلول‌های فلوتاسیون حمل می‌شوند. کف دربردارنده سولفید توسط دکانتور جمع‌آوری می‌شود و لجن باقیمانده که انواع عناصر بالقوه سمی است در سدهای باطله دورریزی می‌شود. شناورسازی انتخابی کف برای کانی‌های سولفیدی معین، وابسته به سورفاکتانت، pH لجن و سطح برهمکنش با یون‌های حل شده، است (Lindsay *et al.*, 2015). شکل ۲-۲، نمایی از شناورسازی و تغلیظ کانسنگ در کارخانه فرآوری معدن سرب و روی کوشک را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲. نمایی از شناورسازی و تغلیظ کانسنگ در کارخانه فرآوری معدن کوشک

۲-۴- فلزات سنگین

فلزات سنگین گروهی از فلزات و شبه فلزات هستند که چگالی آنها بیش از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب بوده و دارای عدد اتمی بزرگتر از ۵ می باشند (Perk, 2013). این عناصر، سازنده‌های طبیعی همه اکوسیستم‌ها هستند و بین محیط‌های مختلف محیط (هواکره، زیست کره، سنگ کره و آب کره) در حال چرخش و حرکت هستند. توزیع فلزات در محیط زیست، ناشی از فرآیندهای طبیعی یا انسانزاد است. با توسعه و پیشرفت جامعه بشری، اثر فعالیت‌های انسانزاد بر محیط زیست افزایش یافته و در نتیجه ورود انواع آلاینده‌ها (مانند فلزات سنگین) از این منابع به داخل محیط‌های مختلف شدت گرفته است. برخی از منابع انسانزاد فلزات سنگین به داخل محیط عبارتند از (Mirsal, 2008):

- استخراج منابع معدنی و فرآوری آنها
- ذوب و خالص سازی کانسنگ‌های معدنی و تولید کنسانتره
- فعالیت‌های تولیدی و صنعتی (مانند صنایع فلزکاری، صنایع شیمیایی، کارخانه‌های سیمان)

- دفع پسماندها (زباله‌های خانگی، فاضلاب و ...)
- فعالیتهای کشاورزی (استفاده از آفت‌کش‌ها و کودهای شیمیایی)
- حمل و نقل شهری و جاده‌ای

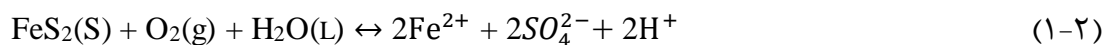
فلزات سنگین می‌توانند به شکل‌های مختلف (یون یا مولکول حل شده و یا ذرات معلق) در آب‌های اسیدی یا قلیایی حضور داشته باشند (Smith 1999; Florea and Busselberg, 2006).

۲-۵- معدنکاری ذخایر سولفیدی و تولید باطله

کانی‌های سولفیدی رایج‌ترین ترکیبات فرعی پوسته زمین می‌باشند. در بعضی محیط‌های زمین‌شناسی، ترکیبات سولفیدی بخش اصلی سنگ هستند، به‌طور خاص در نهشته‌های کانسارهای فلزی (سرب، روی، مس، نیکل، اورانیم و آهن)، کانسارهای فسفاتی، زغال‌سنگ، شیل‌های نفتی ممکن است حاوی مقادیر فراوان سولفیدهای فلزی باشند (Lillo *et al.*, 2014).

۲-۵-۱- زهاب اسیدی

سولفیدها تحت شرایط شدیداً احیایی پایدار هستند، بنابراین در معرض قرارگیری این کانی‌ها در شرایط اکسیدکننده، آن‌ها را غیر پایدار کرده و باعث تجزیه آن‌ها از طریق مکانیسم‌های متنوع خواهد شد. پیریت رایج‌ترین کانی سولفیدی است. اکسیداسیون پیریت زمانی رخ می‌دهد که این کانی در معرض آب و اکسیژن جوّی قرار گیرد (Sracek *et al.*, 2010; Carbone *et al.*, 2013):



علاوه بر کانی‌های سولفیدی، کانی‌های غیر سولفیدی نیز وجود دارد که تشکیل یا تجزیه آن‌ها سبب تولید اسید می‌شود، و مهم‌ترین آن‌ها کانی‌های هیدروکسید آهن فرّیک، هیدروکسیدهای آلومینیم و نمک‌های سولفاتی هستند. همچنین انحلال و نمک‌های سولفات آلومینیم، منگنز، آهن فرّو و فرّیک

(مثل ژاروسیت، آلونیت و کوکومبیت) نیز سبب آزادی یون هیدروژن و تولید اسید می‌شوند (Sracek *et al.*, 2010).

تشکیل نمک‌های سولفات آهن فروّ به صورت خاص در باطله‌های سولفیدی رایج است و منبع مستقیم اسیدپتته است. به صورت کلی تولید اسید می‌تواند در اثر فرآیندهای زیر رخ دهد (Equeenuddin *et al.*, 2017):

-اکسیداسیون سولفیدهای غنی از آهن

-ته‌نشینی هیدروکسیدهای Al^{3+} و Fe^{3+}

-انحلال نمک‌های سولفات Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Fe^{3+} ، Al^{3+} محلول

۲-۵-۲- تشکیل و انحلال کانی‌های ثانویه

در اقلیم‌های گرم و خشک در اثر عملکرد فرآیندهای تبخیر و تعرق شوره‌های کانیایی تشکیل می‌شود. کانی‌های ثانویه نقش مهمی در کنترل تحرک عناصر سمّی توسط جذب، ته‌نشینی هم‌زمان و انحلال (در طی رخدادهای بارندگی) دارند (Equeenuddine, 2015). تشکیل کانی‌های ثانویه، رایج‌ترین شکل تثبیت عناصر در آب‌های منفذی باطله‌های سولفیدی است. هوازدگی سولفیدها سبب آزادی سولفات، فلزات، شبه‌فلزات و دیگر عناصر درون محلول می‌شود. بخش قابل توجهی از فلزاتی که توسط اکسیداسیون سولفیدی در باطله‌ها آزاد می‌شوند به صورت کانی‌های ثانویه ته‌نشین شده و نگهداشت می‌شوند. قرارگیری باطله‌ها در معرض اکسیژن و هوازدگی آن‌ها موجب تشکیل رسوبات سطحی شده که معمولاً به عنوان شوره‌های نمکی (Efflorescences) شناخته می‌شوند (Sirvent *et al.*, 2015) (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳. نمایی از شوره‌های کانیاپی در سطح باطله‌های فرآوری معدن (Kabwe) زامبیا (Sracek *et al.*, 2010).

ته‌نشینی کانی‌های ثانویه در پاسخ به یکی از فرآیندهای زیر است (Nordstrom and Alpers 1999;)

(Khorasanipour *et al.*, 2011):

- اکسیداسیون و هیدرولیز کاتیون‌های حل شده (Fe^{2+})
- هیدرولیز کاتیون‌های حل شده (Fe^{3+} ، Al^{3+})
- واکنش آب‌های اسیدی با کانی‌های خنثی‌کننده اسید یا آب‌های قلیائی
- ترکیب آب‌های اسیدی با آب‌های خنثی
- اکسیداسیون سولفیدها در هوای مرطوب
- تغلیظ آب‌های معدنی به سبب تبخیر

تبخیر یک مکانیسم با اهمیت در تشکیل نمک‌های معدنی است. همچنین تمام رسوبات بلورین نبوده

و ممکن است جامدها نیمه متبلور یا حتی آمورف باشند.

۲-۵-۳- تشکیل لایه سیمانی و سخت (hardpan)

تشکیل کانی‌های ثانویه نه تنها شیمی آب معدن را متأثر می‌کند بلکه ممکن است کانی‌های تولید کننده یا بافر کننده اسید را بپوشاند یا حتی دربر بگیرد. ته‌نشینی پیوسته کانی‌های ثانویه از جمله هیدروکسیدها، سولفات‌ها و سولفیدها سبب تشکیل سطوح متقاطع یا لایه‌های زیرسطحی می‌شود، که حفرات بین‌دانه‌ای را پر کرده و مانند ماتریکس باطله‌ها عمل می‌کنند (Moncour *et al.*, 2005). در سدهای باطله، کانی‌های ثانویه معمولاً زیر منطقه اکسیداسیون و در اتصال بین لایه اکسیدی و غیر اکسیدی ته‌نشین می‌شوند. اگر لایه رسوبات خشک و سیمانی شود به آن لایه سخت (hardpan) گفته می‌شود. این لایه به صورت سد افقی برای جریان عمودی آب منفذی عمل کرده و در کنترل و کاهش اکسیداسیون سولفیدی در باطله‌ها نقش دارد (Gilbert *et al.*, 2003; Khorasanipour, 2015). لایه‌های سخت تشکیل شده، مواد زیرین را از اکسیداسیون بیشتر محافظت و تولید زهاب اسیدی را از طریق فرآیندهای مختلف محدود می‌کند، که برخی از این فرآیندها عبارتند از (Lin, 1997):

- جلوگیری از ورود آب‌های منفذی و سطحی، به بخش‌های اشباع شده باطله‌های سولفیدی
- محدودسازی حرکت اکسیژن در باطله‌های سولفیدی اشباع نشده
- کاهش تخلخل باطله‌ها
- انباشت فلزات و شبه‌فلزات از طریق ته‌نشینی کانی‌ها و فرآیندهای جذب و هم‌رسوبی

با این وجود چنین لایه‌های سختی نمی‌توانند به‌طور دائمی مواد سولفیدی را از اکسیداسیون حفظ کنند.

۲-۵-۴-ته‌نشینی هم‌زمان

ته‌نشینی هم‌زمان یا هم‌رسوبی، به حذف ترکیبات جزئی از محلول، در اثر ته‌نشست هم‌زمان آن‌ها با یک نمک اصلی اشاره دارد. جامدهای ته‌نشین شده ترکیبات فرعی را به صورت یک ناخالصی درون شبکه بلورین دربر می‌گیرند. کانی‌های مختلفی می‌توانند میزبان کاتیون‌ها به صورت ناخالصی‌ها باشند، این کاتیون‌ها می‌توانند درون ساختار بلورین کانی‌ها، از طریق جایگزینی منفرد یا دوتایی گنجانده شوند (Peacey and Yanful, 2002).

۲-۵-۵-واکنش‌های جذب-واجذب

فرآیند جذب به حذف یون‌ها از محلول در اثر اتصال به سطح جامدها اشاره دارد. واکنش جذب یک عامل کنترل‌کننده مهم روی حمل، تمرکز و سرنوشت اکثر عناصر در آب‌ها، از جمله آب‌های اسیدی است. جذب ممکن است روی ذرات غنی از آهن، آلومینیم و ذرات رس معلق در آب‌های معدنی یا بر روی رسوبات در نقاط نفوذ رخ دهد. به‌طور کلی، ترکیبات جامد بیشتر آنیون‌ها را در pH کم و کاتیون‌ها را در pH نزدیک خنثی تا قلیائی جذب می‌کنند. فرآیند جذب انتخابی بوده و با افزایش pH، ترکیبات شیمیایی محلول تغییر می‌کند. یون‌ها از محلول توسط این فرآیند حذف شده و رسوبات غنی از فلز بر روی باطله‌ها انباشته می‌شود (Swedlund and Webster, 2001; Lam *et al.*, 2016). همچنین، نوع و میزان جذب فلزی تابع عوامل زیر است (Rose and Elliott, 2000; Grover *et al.*,) (2016):

- pH محلول
- حضور لیگاندهای کمپلکس‌کننده
- غلظت فلزات در زهاب اسیدی

جذب ذرات معلق و ترکیبات سولفات، فلزات و شبه فلزات حل شده، فرآیندی موقتی است. اگر مقادیر pH به مقادیر به شدت اسیدی یا قلیائی تغییر کند، در این صورت یون‌های جذب شده، واجذب می‌شوند و تحرک و دسترس پذیری آن‌ها افزایش می‌یابد (Smith, 1999; Heikkinen and Raisanen, 2007).

۲-۵-۶- شرایط Eh-pH

انحلال پذیری اکثر فلزات سنگین حل شده، توسط pH محلول تحت تأثیر قرار می‌گیرد. تولید آب‌هایی با pH کم به سبب اکسیداسیون سولفیدی، انحلال اکثر فلزات را افزایش می‌دهد. این اسیدیته تحرک و دسترس پذیری عناصر را به شدت افزایش می‌دهد. به طور کلی با افزایش pH، گونه‌های آبگین فلزی به صورت هیدروکسید، اکسی‌هیدروکسید یا فازهای هیدروکسی سولفات ته‌نشین می‌شود. بنابراین خنثی شدن زهاب اسیدی موجب حذف اکثر فلزات از محلول می‌شود. با این وجود در آب‌های معدنی خنثی تا قلیائی اکسید شده نیز غلظت‌های فلزات و شبه فلزات بالا است. چنین آب‌هایی موجب نگرانی زیست‌محیطی هستند، زیرا عناصر با وجود تغییرات pH تمایل به باقی ماندن در محلول دارند (Marescotti *et al.*, 2012; Smuda *et al.*, 2014).

تغییر پتانسیل اکسایش - کاهش (Eh) بر تحرک پذیری فلزاتی که چندین حالت اکسیداسیون دارند مؤثر است. به طور مثال، انحلال پذیری فلزاتی مثل کروم، مولیبدن، سلنیم، وانادیم و اورانیم در حالت اسیدی نسبت به حالت احیایی بسیار بیشتر است (Brookins, 1998; Selinus and Alloway, 2013).

۲-۵-۷- فعالیت‌های میکروبی و باکتریایی

آب‌های اسیدی به صورت بیولوژیک استریل به نظر می‌رسند، اما در این آب‌ها میکرو ارگانیسم‌هایی مثل باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها، جلبک‌ها و پروتوزوا رایج و فراوان هستند. باکتری‌ها در یک محیط اسیدی ($pH < 4$) و غیر هوازی بهتر عمل می‌کنند. فعالیت باکتری‌ها اکسیداسیون سولفیدها را در آب‌های اسیدی و باطله‌ها تشدید می‌کند (Lugtu *et al.*, 2009; Neagoe *et al.*, 2013). جلبک‌ها

ارگانوسم‌های رایج در آب‌های اسیدی هستند، و ته‌نشینی غیرآلی آهن را تسهیل می‌کنند. از اینرو جلبک‌ها به‌صورت غیرمستقیم آهن را از آب‌های اسیدی حذف می‌کنند. به‌صورت کلی برخی از این میکرو ارگانوسم‌ها اکسیداسیون سولفیدها را تشدید می‌کنند، در حالی‌که برخی دیگر، جذب و ته‌نشینی فلزات و شبه‌فلزات را از آب‌ها و باطله‌های معدنی تسریع می‌کنند. بنابراین فعالیت‌های میکروبی و باکتریایی، نقش مهمی در باطله‌های معدنی ایفا می‌کنند (Kim *et al.*, 2002; Mardanov *et al.*, 2017).

۲-۵-۸- تأثیر اقلیم

یکی دیگر از عوامل مؤثر بر دسترس‌پذیری فلزات موجود در باطله‌ها، اقلیم می‌باشد. اقلیم نقش مهمی در تشکیل کانی‌های ثانویه و تحرک فلزات موجود در باطله‌ها دارد. در اقلیم‌های تر، نمک‌های تشکیل‌شده معمولاً موقتی هستند، مگر این‌که نمک‌های تشکیل‌شده، در مناطق امن و محافظت شده تشکیل شوند. معمولاً در این مناطق تشکیل زهاب اسیدی از معادن و سدهای باطله به‌وفور رخ می‌دهد. در حالی‌که در اقلیم‌های خشک یا در خلال دوره‌های خشک طولانی مدت در اقلیم‌های مرطوب، پوسته‌های ضخیمی از شوره‌های کانیایی توسط فرآیندهای تبخیر تشکیل می‌گردد، که در این شرایط و داخل این لایه‌ها مهاجرت رو به بالا آب توسط عمل موئینگی فرآیند غالب است. همچنین در اقلیم‌های خشک پدیده زهاب اسیدی کمتر رخ می‌دهد. در مقابل، در این اقلیم‌ها به‌علت وزش بادهای شدید، فرسایش بادی سطح باطله‌ها و افزایش دسترس‌پذیری فلزات سنگین به‌صورت ذرات معلق در محیط‌های اطراف معادن رخ می‌دهد (Razo *et al.*, 2003; Hammarstrom *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2017).

۲-۶- مسیرهای انتقال فلزات سنگین به محیط‌های پیرامون سد باطله

عناصر موجود در باطله‌های معدنی از مسیرهای مختلفی به محیط‌های پیرامون انتقال یافته و برای موجودات زنده دسترس‌پذیر می‌شوند:

۱- بارندگی و وقوع سیلاب: با وقوع بارندگی در فصول تر سال، آلاینده‌های فلزی که در فصول خشک سال در زون اکسیدی غنی شده‌اند از سطح باطله‌ها شسته شده و وارد رودها و جریان‌های سطحی آب شده و در نتیجه دسترس‌پذیری فلزات سنگین برای موجودات زنده پیرامون منطقه معدنی افزایش می‌یابد. همچنین، فلزات و آلاینده‌هایی موجود در سد باطله از طریق نفوذ آب به لایه‌های زیرین باطله‌ها، به آب‌های زیرزمینی وارد شده و به آلودگی این آب‌ها و دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی منجر می‌گردد (Figueroa *et al.*, 2009).

۲- زهاب‌های معدنی: آب‌های اسیدی یا قلیائی معدنی معمولاً سرشار از آلاینده‌های فلزی بوده و موجب انتقال و دسترس‌پذیری بالای آلاینده‌ها به محیط‌های اطراف سایت می‌شوند (Carbone *et al.*, 2013).

۳- فرسایش بادی: این پدیده بیشتر در مناطق گرم و خشک غالب بوده و با فرسایش سطح باطله‌ها سبب حمل آلاینده از طریق گرد و غبار به نقاط پیرامون معدن و جذب توسط گیاهان و جانوران می‌شود (Wang *et al.*, 2017).

۲-۷- مروری بر مطالعات پیشین

لیونگبرگ و اوهلاندر (Ljungberg and Ohlander, 2000) در پژوهشی که روی باطله‌های معدن لاور (Laver) سوئد انجام دادند نتیجه‌گیری کردند که مکانیسم نگهداشت، در باطله‌ها بسیار کارآمد است و فقط ۵ تا ۱۰ درصد جرم فلزات آزاد شده به سیستم آب‌های سطحی می‌رسد. از طرف دیگر زمانی که جبهه اکسیداسیون به سطح ایستایی آب زیرزمینی می‌رسد، اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی به‌طور کامل متوقف می‌شود.

مک‌گرگور و بلوز (McGregor and Blowes, 2002) در مطالعه خود روی باطله‌های سه معدن سولفیدی در کانادا به نتیجه رسیدند که بافرشدگی pH و واکنش‌های هیدرولیز باعث ته‌نشینی

فازهای ثانویه مثل ژیپس، گوتیت و ژاروسیت می‌شود. همچنین چگالی توده در لایه‌های سخت و سیمانی نسبت به باطله‌های غیر سیمانی افزایش نسبی دارد. از سوی دیگر تخلخل لایه‌های سیمانی نسبت به باطله‌های غیر سیمانی کاهش نسبی نشان می‌دهد.

دولد (Dold, 2003) با استفاده از روش استخراج ترتیبی و آنالیز XRD، به بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی باطله‌های معادن مس سولفیدی پرداخته است. در این مطالعه با به‌کارگیری تست سینتیک و کنترل فازهای حل شده در استخراج ترتیبی توسط XRD، مشخص گردید که کدام کانی‌ها در کدام مرحله استخراج ترتیبی در محلول، حل شده است. این اطلاعات برای تفسیر ژئوشیمیایی باطله‌ها و آب‌های متأثر از زهاب‌ها به‌ویژه در اقلیم‌های گرم و خشک، جاییکه به‌دست آوردن ژئوشیمی آب خالص دشوار می‌باشد کارآمد است.

کاپوینس و همکاران (Cappuyns *et al.*, 2006) با مطالعه باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی بلژیک و رسوبات حاشیه رودخانه (Geul) بیان داشتند که انحلال‌پذیری سرب، روی و کادمیم به میزان قابل توجهی به ترکیب کانی‌شناسی باطله‌ها وابسته است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که انحلال‌پذیری سرب در مقایسه با انحلال‌پذیری روی و کادمیم کمتر است. همچنین روی، سرب و کادمیم در رسوبات حاشیه رودخانه، انحلال‌پذیری کمتری نسبت به باطله‌های فرآوری دارند، و pH نقش مهمی در کنترل و دسترس‌پذیری این عناصر در استخر باطله‌ها ایفا می‌کند. از سوی دیگر فرسایش رسوبات بستر و حاشیه رودخانه، به‌عنوان یک منبع ثانویه آلودگی در منطقه معدنی عمل می‌کند.

رومرو و همکاران (Romero *et al.*, 2007) در پژوهشی بر روی سد باطله معدن سرب و روی ال‌فریل (El Fraile) در مکزیک نشان دادند که اسیدپتته زهاب‌ها در زون اکسیداسیون بالا بوده، و سبب افزایش دسترس‌پذیری بالای فلزات شده است. این مقادیر کم pH، به‌تدریج با افزایش عمق و مصرف

یون‌های H^+ توسط انحلال کانی‌های آلومینوسیلیکات افزایش می‌یابد. با افزایش pH، اکسی‌هیدروکسیدهای آهن ته‌نشین شده و سبب تشکیل لایه‌های سیمانی در سطح باطله‌ها می‌شود.

والرو و همکاران (Valero *et al.*, 2009) با مدل‌سازی (GIS) سد باطله سولفیدی در کورونادا (Coronada) اسپانیا برآورد کردند در صورت شکستن سد، حدود ۶۹۶۰ تن باطله به محیط پیرامون انتشار می‌یابد. این پژوهشگران همچنین با استفاده از آنالیز استخراج ترتیبی (BCR) نتیجه گرفتند رایج‌ترین فاز آلاینده در این باطله‌ها، فلزات متصل به سولفیدها می‌باشد، که تحت شرایط اکسیدشدگی و تولید زهاب اسیدی، آزاد می‌شوند.

اسراچک و همکاران (Sracek *et al.*, 2010) با مطالعه بر روی شوره‌های نمکی تشکیل شده در باطله‌های لیچینگ شیمیایی معدن کبالت و مس چامبیشی (Chambishi) زامبیا، نشان دادند که تمرکز نمک‌های مس و کبالت در شوره‌ها بسیار بالا است. بررسی شوره‌های نمکی نشان دادند که آن‌ها دربردارنده، ۱۴/۳ درصد وزنی مس و ۱/۴۲ درصد وزنی کبالت هستند. همچنین کانی‌های اصلی تشکیل شده در نمک‌ها، ژیپس (Gypsum)، مورهوزیت (Moorhousite)، استارکیت (Starkeyite) و کالکانتیت (Chalcanthite) می‌باشد.

خراسانی‌پور و همکاران (Khorasanipoor *et al.*, 2011) در تحقیق خود روی باطله‌های مس پورفیری سرچشمه، نتیجه‌گیری کردند که باطله‌های فرآوری، منبع اصلی زهاب اسیدی معدنی و حاوی عناصر بالقوه سمی بالایی می‌باشد. در سد باطله جریان‌های آب‌های اسیدی با آلودگی بالا، در مدت زمان کوتاهی تولید می‌شود. این زهاب‌ها موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی در منطقه شده که سبب نگرانی‌های زیست‌محیطی می‌شود.

مارزکوتی و همکاران (Marescotti *et al.*, 2012) با آنالیزهای مقایسه‌ای روی رسوبات و آب‌های مناطق معدنکاری لیبی‌اولا (Libiola) ایتالیا نشان دادند که ته‌نشینی اکسی‌هیدروکسیدهای برجازاد

نقش مهمی در کنترل pH آب‌های شدیداً اسیدی ایفا می‌کنند، اما این نقش به‌عنوان عامل پاکسازی‌کننده عمدتاً کوتاه است. همچنین نوسانات Eh-pH، باعث تغییرات سریع کانی‌شناسی از طریق، انحلال یا حمل مجدد و یا تغییر حالت جامد می‌شود. این عوامل سبب کنترل عناصر جزئی در محلول می‌شود.

بورک و همکاران (Bauerek *et al.*, 2013) با مطالعه بر روی باطله‌های کنسار سرب و روی اولکوژ (Olkusz) در جنوب لهستان با استفاده از آنالیزهای XRD و SEM-EDX نشان دادند که لایه سطحی باطله‌ها حاوی پیریت و مارکازیت است و کانی کربناتی اصلی در زون اکسیدی دولومیت می‌باشد. کانی سولفاتی ثانویه اصلی ژئپس است و اپسومیت در مقادیر کمتر حضور دارد. همچنین نتایج این مطالعه نقش غالب لایه سطحی باطله‌ها، در تشکیل شیمی جریان‌های سطحی را نشان داد که این لایه سطحی باطله‌ها و حضور بالای آلاینده‌ها در این لایه، سبب آزادی سریع عناصر بالقوه سمی و آلودگی آب‌های سطحی و مناطق پیرامون معدن می‌گردد.

در پژوهش صورت گرفته توسط اسمودا و همکاران (Smuda *et al.*, 2014) با مطالعه باطله‌های جدید قلیایی غیر اکسیدی و باطله‌های اسیدی - اکسیدی معدن چوکی کاما شیلی مشخص شد که باطله‌های جدید قلیایی دارای pH ۹/۱ و غلظت‌های بالای سدیم، سولفات و کلسیم حل شده (ناشی از انحلال ژئپس) هستند. پس از گذشت ۵ سال، به‌دلیل اکسیداسیون سولفید و تداوم و افزایش فرآیندهای تبخیر و موئینگی، زون اکسیداسیون دارای ضخامت ۲۸ سانتیمتر و pH ۳/۸ می‌باشد. این شرایط منجر به تحرک بالای فلزات و غنی‌شدگی شوره‌های نمکی (سولفات‌های مس و کلریدهای مس) می‌شود. همچنین باطله‌های قدیمی نسبت به باطله‌هایی که به تازگی اکسید شده، غلظت‌های پتاسیم و مس کمتری دارند، که به‌طور محتمل به سبب دگرگونی ژاروسیت و شورمانیت به اکسی‌هیدروکسیدهای آهن فریک و انحلال سولفات‌های مس است.

در مطالعاتی که توسط لیندسای و همکاران (Lindsay *et al.*, 2015) روی باطله‌های معادن سولفیدی سرب و روی ایالات متحده آمریکا صورت گرفت مشخص شد، اکسیداسیون پیریت، پیروتیت و دیگر کانی‌های سولفیدی موجب آزادی سولفات، آهن و فلزات همراه به آب‌های حفره‌ای باطله‌ها می‌شود. همچنین فلزاتی از قبیل Cu, Zn, Al و Pb تمایل به تحرک‌پذیری بالاتر تحت شرایط pH اسیدی دارند. درمقابل، فلزاتی مانند Fe^{2+} و Cd و عناصر تشکیل‌دهنده هیدروکسی آنیون مثل Se, Sb و As تحرک‌پذیری بالاتری تحت شرایط pH نزدیک خنثی دارند.

باطله‌های معدنی در منطقه روش‌پیناه (Rosh pinah) در نامیبیا، به‌واسطه دارا بودن محلول‌هایی با ($pH > 7$) و مقادیر بالای پتانسیل خنثی‌سازی (NP)، شرایط خنثی دارد. مشخص شد اکسی‌هیدروکسیدهای آهن در مقابل انحلال مقاوم هستند، اما اکسی‌هیدروکسیدهای منگنز بسیار محلول بوده و آلاینده‌های جذب و هم‌رسوب شده را آزاد می‌کنند. کیفیت آب زیرزمینی در بالادست منطقه معدنی به‌دلیل انحلال غلظت‌های فلزی پایین است. همچنین غلظت آلاینده‌ها در محلول شبیه‌سازی شده معده، به‌ترتیب $Ba > Pb > Zn > Cu > As$ ، با حداکثر قابلیت دسترس‌پذیری ۸۶ درصد برای باریم و حداکثر دسترس‌پذیری ۳/۳ درصد برای آرسنیک می‌باشد (Nejeschlebova *et al.*, 2015).

جکسون و پارب‌هاکار (Jakson and Parbhakar., 2016) با تحقیق روی سدهای باطله معدنی قدیمی تاسمانی بیان داشتند که ایجاد یک پوشش کم‌عمق آب در سرتاسر باطله‌های نهشته شده در یک سد باطله گزینه مناسبی برای محدودسازی انتشار اکسیژن و به تأخیراندازی اکسیداسیون سولفیدهایی که پتانسیل تشکیل زهاب اسیدی دارند می‌باشد.

شریفی و همکاران (Sharifi *et al.*, 2017) در بررسی آب‌های معدنی و نیز باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی انگوران بیان داشتند که گونه‌زایی کاتیون‌های دو ظرفیتی سرب، نیکل و روی عمدتاً توسط غلظت‌های بالای سولفات در نمونه‌های آب باطله کنترل می‌شود. همچنین بر اساس مدل‌های

ژئوشیمیایی کانی‌های ثانویه آهن گوتیت، ژاروسیت و فری‌هیدریت و کانی‌های ثانویه دارنده آلومینیم از جمله گیبسیت، بوهمیت و آلونیت ممکن است در نمونه‌های آب ته‌نشین شوند. ته‌نشینی اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم نقش مهمی در مهار عناصر جزئی و خاکی کمیاب در آب‌های خنثی دارد. حضور آنگلیزیت، ژاروسیت Pb-As و بودانتیت نشان‌دهنده هوازگی سولفیدهای اولیه در سدهای باطله می‌باشد. این سولفات‌های محلول در آب به آسانی مقادیر بالایی از سولفات، سرب، آرسنیک و دیگر عناصر سمی را به آب آزاد کرده و نیز EC و TDS را در آب منفذی باطله‌ها افزایش می‌دهند.

گیتاری و همکاران (Gitari *et al.*, 2017) با بررسی باطله‌های معادن طلا و مس لیمپوپو (Limpopo) آفریقای جنوبی نشان دادند که pH باطله‌های لیچینگ مس، قلیائی و pH باطله‌های طلا، اسیدی است. استخراج شیمیایی صورت گرفته نشان داد که بخش عمده گونه‌های اصلی و فرعی در فاز باقیمانده حضور دارند. از طرفی مقادیر قابل توجهی مس، کلسیم و پتاسیم در فاز متحرک و دسترس‌پذیر بوده و انتظار می‌رفت درون باطله‌ها، و در تماس با محلول‌های آبگین انتشار یابند. همچنین نسبت‌های SiO_2/Al_2O_3 نشان داد که باطله‌ها با مواد اولیه غنی از Al_2O_3 ترکیب شده، که منجر به افزایش قدرت خنثی‌سازی آن‌ها شده است.

وانگ و همکاران (Wang *et al.*, 2017) با مطالعه روی باطله‌های معدن نیکل و مس (Jinchuan) در چین بیان داشتند که باطله‌ها به‌واسطه وجود دولومیت و کانی‌های سیلیکاته توانایی خنثی‌سازی بالایی دارند. همچنین رخداد تبخیر شدید ناشی از اقلیم بسیار خشک، موجب مهاجرت سریع یون‌های کلسیم و منیزیم به سطح باطله‌ها شده و به غنی‌شدگی عناصر، به‌ویژه ژئوپس در بخش فوقانی سد باطله کمک می‌کند. کانی‌های ثانویه تشکیل شده به‌صورت نیمه متبلور و غیر پایدار هستند. بنابراین، یون‌های فلزی سنگین در گرد و غبارهای محلی بالاترین خطرات آلودگی در منطقه می‌باشند.

لو و همکاران (Lu *et al.*, 2018) با پژوهش روی خاک مناطق معدنکاری سرب و روی در جنوب شرقی چین، با تعیین غلظت فلزات سنگین (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn)، pH و ماده آلی نمونه‌ها بیان داشتند که غلظت فلزات سنگین (به جزء آرسنیک) در منطقه مورد مطالعه نسبت به مقادیر زمینه محلی و استانداردهای بین‌المللی به‌طور قابل توجهی بالاتر است. این پژوهشگران میانگین ریسک سرطان‌زایی را ($6.9 \times 10^{-6} \text{ mg kg}^{-1}$) به‌دست آوردند و نشان دادند که ۶۹ نفر میلیون نفر در منطقه مورد پژوهش در معرض ابتلا به سرطان قرار دارند.

فصل سوم

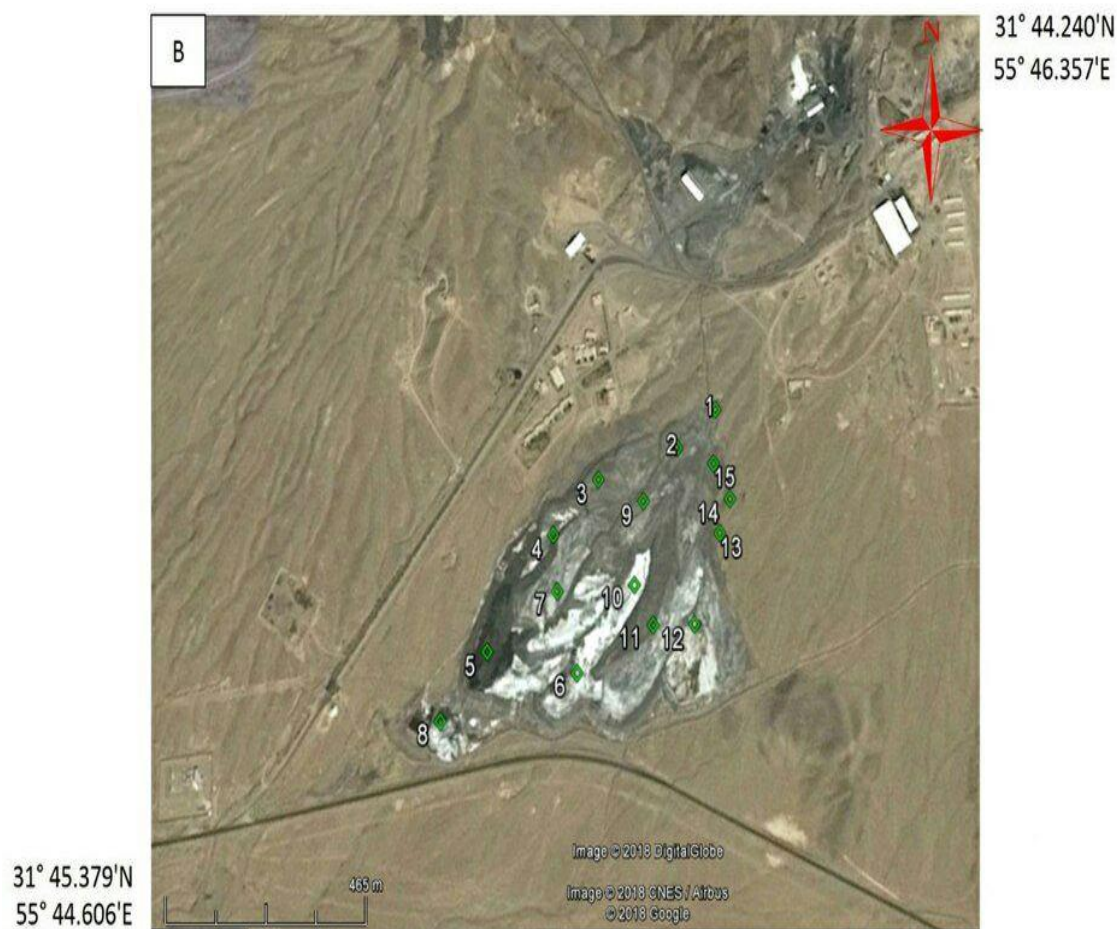
روش انجام پژوهش

۳-۱- مقدمه

به منظور به دست آوردن نتایج صحیح و دقیق در مورد کانی‌شناسی و ژئوشیمی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک، ابتدا نقشه‌های زمین‌شناسی و تصاویر Google Earth مورد مطالعه قرار گرفت و اطلاعات کلی از جمله مدت زمان استخراج و بهره‌برداری از معدن، مدت زمان فعالیت کارخانه فرآوری و مدت زمان انباشت باطله‌های فرآوری در سد باطله بدست آمد. بر اساس مطالعات صورت گرفته، ایستگاه‌های مناسب جهت نمونه‌برداری مشخص شد و نمونه‌برداری از باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک بافق انجام شد. نمونه‌های باطله بعد از آماده‌سازی در آزمایشگاه، جهت تعیین غلظت عناصر اصلی و جزئی، کانی‌شناسی، ژئوشیمی و سایر پارامترهای فیزیکوشیمیایی مثل pH، هدایت الکتریکی، ماده آلی، درصد کربنات کلسیم مورد تجزیه و آزمایش قرار گرفت. در این فصل نحوه نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها، تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی مختلف و همچنین تعیین غلظت فلزات سنگین و کانی‌شناسی باطله‌های معدنی شرح داده می‌شود.

۳-۲- نمونه‌برداری از باطله‌ها

در این پژوهش به منظور ارزیابی و بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک بافق ابتدا با استفاده از تصاویر Google Earth و نقشه زمین‌شناسی منطقه، ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر روی نقشه پایه مشخص گردید (شکل ۳-۱). نمونه‌برداری در فروردین ماه سال ۱۳۹۶ صورت گرفت. عملیات نمونه‌برداری در ۱۵ ایستگاه و از هر ایستگاه، یک نمونه سطحی (B) و یک نمونه زیرسطحی (C) برداشته شد (جدول ۳-۱). نمونه‌ها با استفاده از بیلچه فولادی ضد زنگ جمع‌آوری گردید. از هر ایستگاه تقریباً یک کیلوگرم نمونه سطحی (شوره‌های کانیایی تشکیل شده در سطح باطله‌ها) و یک کیلوگرم نمونه زیرسطحی (از عمق ۱۵-۰ سانتی‌متر در زون اکسیدی باطله‌ها) برداشت شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده بلافاصله برای ممانعت از واکنش با اکسیژن جوّی درون پاکت‌های پلاستیکی قرار داده شد و مهر و موم گردید (شکل ۳-۲). مشخصات هر ایستگاه دقیقاً یادداشت شد و شماره هر نمونه مطابق هر ایستگاه ثبت گردید.



شکل ۳-۱. موقعیت نقاط نمونه‌برداری از سد باطله معدن سرب و روی کوشک، بافق

همچنین در نمونه‌برداری سعی گردید که هم از نمونه‌های قدیمی و هم از نمونه‌های تازه انباشت شده نمونه‌برداری صورت گیرد. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود جهت آنالیزهای مورد نظر آماده‌سازی شد. به این منظور نمونه‌ها پس از خشک شدن در هوای آزمایشگاه، از الک‌های ۱۰ (برای اندازه‌گیری pH و EC) و ۱۰۰ مش (برای اندازه‌گیری ماده آلی و درصد کربنات کلسیم) عبور داده شد.



شکل ۳-۲. نمایی از سایت نمونه برداری از سد باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک

جدول ۳-۱. مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری از سد باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک

ایستگاه نمونه برداری	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	۵۵° ۴۵' ۶۰.۵"	۳۱° ۴۴' ۷۷.۴"
۲	۵۵° ۴۵' ۵۴.۱"	۳۱° ۴۴' ۷۳.۷"
۳	۵۵° ۴۵' ۴۱.۳"	۳۱° ۴۴' ۷۰.۹"
۴	۵۵° ۴۵' ۳۴.۱"	۳۱° ۴۴' ۶۵.۶"
۵	۵۵° ۴۵' ۲۴.۰"	۳۱° ۴۴' ۵۴.۸"
۶	۵۵° ۴۵' ۳۷.۹"	۳۱° ۴۴' ۵۲.۵"
۷	۵۵° ۴۵' ۳۴.۸"	۳۱° ۴۴' ۶۰.۱"
۸	۵۵° ۴۵' ۱۷.۱"	۳۱° ۴۴' ۴۸.۷"
۹	۵۵° ۴۵' ۴۸.۵"	۳۱° ۴۴' ۶۸.۵"
۱۰	۵۵° ۴۵' ۴۶.۹"	۳۱° ۴۴' ۶۰.۴"
۱۱	۵۵° ۴۵' ۴۹.۷"	۳۱° ۴۴' ۵۶.۶"
۱۲	۵۵° ۴۵' ۵۶.۱"	۳۱° ۴۴' ۵۶.۵"
۱۳	۵۵° ۴۵' ۵۷.۲"	۳۱° ۴۴' ۶۲.۷"
۱۴	۵۵° ۴۵' ۵۹.۱"	۳۱° ۴۴' ۶۷.۷"
۱۵	۵۵° ۴۵' ۵۱.۹"	۳۱° ۴۴' ۷۱.۹"

۳-۳- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی، غلظت فلزات سنگین و کانی‌شناسی باطله‌ها

۳-۳-۱- اندازه‌گیری pH و EC باطله‌ها

pH نمونه‌های باطله طبق روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (METHOD 9045D) اندازه‌گیری شد. به این ترتیب که ابتدا ۲۰ گرم از هر نمونه باطله که از الک ۱۰ مش عبور داده شد با ترازوی دقیق دیجیتال (دقت ۴ رقم اعشار) توزین شد و درون ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار داده شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر (نسبت ۱ به ۱) به آن اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه بر روی شیکر قرار گرفت و پس از ته‌نشین شدن مواد معلق و شفاف شدن محلول، pH آن توسط pH متر مدل AZ-8601 در آزمایشگاه زیست‌محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد (شکل ۳-۳).

هدایت الکتریکی (Electrical conductivity) نمونه‌ها نیز طبق روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا اندازه‌گیری شد. به این ترتیب که ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به ۲۰ گرم نمونه باطله (نسبت ۲ به ۱) اضافه شد و پس از هم‌زدن، نمونه را از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده و مدت ۲۴ ساعت کنار گذاشته تا کاملاً املاح با آب ترکیب شده و مواد معلق آن ته‌نشین شود. سپس مقدار هدایت الکتریکی نمونه‌ها با EC متر مدل HANNA-HI8633 اندازه‌گیری شد.



شکل ۳-۳. اندازه‌گیری pH در آزمایشگاه

۳-۳-۲- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم (%CaCO₃) باطله‌ها

مقدار کربنات کلسیم باطله‌ها با استفاده از تیتراسیون با HCl اندازه‌گیری شد. به‌طور خلاصه یک گرم نمونه خشک باطله که از الک ۱۰۰ مش عبور داده شده با ترازوی دقیق (دقت ۴ رقم اعشار) توزین شد و درون ظرف ارلن ۲۵۰ قرار داده شد، سپس به نمونه مقدار ۱۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک یک نرمال افزوده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، مقدار ۵۰ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه اضافه شد و سپس ۲ یا ۳ قطره معرف فنل فتالین به نمونه اضافه شد. در انتها جهت مشخص شدن میزان کربنات کلسیم باطله‌ها، نمونه‌ها با محلول هیدروکسید سدیم یک نرمال تیترا شد (شکل ۳-۴). مقدار کربنات کلسیم از طریق رابطه زیر به‌دست می‌آید (Jaiswal, 2004):

$$\%CaCO_3 = [(10 \times N_{HCl}) - (R \times N_{NaOH})] \times 0.05 \times \frac{100}{Wt} \quad (1-3)$$

که در آن:

N_{HCl} = نرمالیت محلول اسید کلریدریک

R = مقدار محلول سدیم هیدروکسید استفاده‌شده (میلی‌لیتر)

N_{NaOH} = نرمالیت محلول سدیم هیدروکسید

Wt = وزن نمونه خشک (گرم)



شکل ۳-۴. اندازه‌گیری کربنات کلسیم نمونه‌های باطله در آزمایشگاه

۳-۳-۳- اندازه‌گیری ماده آلی (Organic Matter) باطله‌ها

برای اندازه‌گیری ماده آلی نمونه‌های باطله از روش اکسیداسیون با $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ (Nelson and Sommers, 1982) استفاده شد. به‌طور خلاصه یک گرم نمونه خشک باطله عبور کرده از الک ۱۰۰ مش، با ترازوی دیجیتال (دقت ۴ رقم اعشار) توزین و درون ظرف ارلن ۲۵۰ قرار داده شد. سپس با استفاده از پیپت به نمونه مقدار ۲۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم دی‌کرومات یک نرمال اضافه شد. در مرحله بعد ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ به نمونه اضافه شد، ظرف تکان داده شده تا محلول با هم مخلوط شود. پس از گذشت مدت زمان ۳۰ دقیقه و سرد شدن نمونه، حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس به ترکیب ۱۰ میلی‌لیتر اسید ارتوفسفریک غلیظ اضافه گردید و اجازه داده شد تا محلول خنک شود. در مرحله آخر ۱۵ قطره معرف دی‌فنیل‌آمین به ترکیب اضافه شد. برای به‌دست آوردن ماده آلی نمونه، ترکیب حاصل با محلول سولفات آمونیوم فرو ۰/۵ مولار تیترا شد (شکل ۳-۵).

$$\% \text{Oxidizable Organic Carbon (w/w)} = \frac{[V_{\text{blank}} - V_{\text{sample}}]}{W_t} \times 0.3 \times M \quad (۲-۳)$$

$$\% \text{Total Organic Carbon (w/w)} = 1.334 \times \% \text{Oxidizable Organic Carbon} \quad (۳-۳)$$

$$\% \text{Organic Matter (w/w)} = 1.724 \times \% \text{Total Organic Carbon} \quad (۴-۳)$$

که در آن:

M = مولاریته محلول فرو آمونیوم سولفات (تقریباً ۰/۵ مولار)

V_{blank} = حجم محلول فرو آمونیوم سولفات نیاز برای تیترا ماده تهی

V_{sample} = حجم محلول فرو آمونیوم سولفات نیاز برای تیترا نمونه

W_t = وزن نمونه خشک باطله



شکل ۳-۵. اندازه‌گیری مقدار ماده آلی نمونه‌های باطله در آزمایشگاه

۳-۳-۴- اندازه‌گیری غلظت عناصر اصلی و جزئی

جهت تعیین غلظت عناصر اصلی و جزئی در باطله‌ها، مقدار ۱۰۰ گرم باطله عبور کرده از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال شد. پس از هضم اسیدی قوی نمونه‌ها ($HCl + HNO_3 + HClO_4 + HF$) در آزمایشگاه غلظت عناصر توسط دستگاه ICP-MS مدل Agilent-7900 آنالیز شد. در روش ICP-MS منبع تولید یون، پلاسمای آرگون با دماهای بالا تا ۸۰۰۰ کلوین است. نخست، پلاسمای کوره یا مشعلی که از جنس کوارتز تشکیل شده قرار داده می‌شود، سپس نمونه به داخل پلاسمای فروپاشی شده و در نتیجه بر اثر دمای بالای پلاسمای تبخیر و یونیزه می‌شود. حد آشکارسازی عناصر آنالیز شده در (جدول ۳-۲) نشان داده شده است.

جدول ۳-۲. حد آشکارسازی عناصر دستگاه ICP-MS مدل Agilent-7900

عناصر	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sc	V	Zn
حد آشکارسازی	۰/۰۱	۱	۰/۱	۰/۱	۱	۰/۰۵	۰/۱	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۱	۲	۰/۰۵	۳	۰/۵	۱	۰/۵

۳-۳-۵- بررسی کانی‌شناسی باطله‌ها

جهت بررسی کانی‌شناسی باطله‌ها از آنالیزهای پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX) و مطالعه مقاطع صیقلی استفاده شد.

۳-۳-۵-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX)

در این روش جهت تعیین تصاویری از سطوح در بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (بسته به نمونه) استفاده می‌شود. بدین منظور با استفاده از پوشش خلأ نوارهای بسیار نازک طلا روی سطح هر نمونه رسوب داده می‌شود، که این پوشش طلا موجب رسانایی نمونه‌ها می‌گردد. نمونه‌ها در زوایای جعبه دستگاه SEM مدل MIRA3 قرار می‌گیرد. آزمایش در شرایطی با

ولتاژ شتابنده 20 kV، پرتو اشعه 40-50 μ A و قرار دادن حس‌گرهایی از جنس سیلیسیم یا لیتیم در فاصله 10 mm نمونه‌ها انجام می‌شود. حد آشکارسازی دستگاه حدوداً ۰/۱ درصد است. اطلاعاتی که از میکروسکوپ الکترونی ارائه می‌شود شامل ریخت‌شناسی و مورفولوژی کانی‌ها، ابعاد کانی‌ها و نوع کانی‌ها می‌باشد، بدین منظور مقدار ۲۰ گرم از نمونه‌های عمقی (C8) به آزمایشگاه بنیاد علوم رازی تهران و ۲۰ گرم از نمونه‌های زیرسطحی (C3، C10) و نمونه سطحی (B15) به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال گردید.

۳-۳-۵-۲- پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)

در این روش از پراش اشعه ایکس توسط ماده مورد آنالیز، جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین ویژگی‌های کمی ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورها، جهت‌گیری تک‌بلوری، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره قابل استفاده می‌باشد (Dutrow *et al.*, 2015). الگوی XRD توسط نرم‌افزار XPert تفسیر می‌شود. جهت بررسی کانی‌شناسی نمونه‌های باطله توسط روش XRD، سه نمونه زیرسطحی (C6, C8, C14) و یک نمونه سطحی (B12) به آزمایشگاه تجزیه XRD، دانشگاه دامغان ارسال شد. همچنین پنج نمونه زیرسطحی (C1, C3, C7, C10, C13) و سه نمونه سطحی (B2, B11, B15) به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ارسال شد. نمونه‌ها توسط دستگاه XRD، سری XRD-7000 شیمادزو مورد آنالیز قرار گرفت.

۳-۳-۵-۳- تهیه مقاطع صیقلی

به منظور بررسی ویژگی‌های پتروگرافی و کانی‌شناسی نمونه‌های باطله فرآوری معدن کوشک، از نمونه‌های سطحی و زیرسطحی، مقطع صیقلی تهیه شد. به این منظور، نمونه باطله بر روی لام شیشه‌ای چسبانده شد و سپس توسط پودر کروندم تا ضخامت ۱۲۰۰ مش سایش داده شد. مقاطع در کارگاه مقطع دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه شدند.

۳-۴- ارزیابی شدت آلودگی باطله‌ها به عناصر بالقوه سمّی

به منظور ارزیابی کمی شدت آلودگی و تعیین منابع احتمالی (انسان‌زاد و طبیعی) عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های فرآوری از شاخص‌های ژئوشیمیایی متداول (شامل ضریب غنی‌شدگی و ضریب زمین‌انباشت) استفاده گردید.

۳-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

ضریب غنی‌شدگی (EF) سطح واقعی آلودگی محیط را نشان می‌دهد و ابزاری نسبتاً مناسب برای متمایز ساختن منشاء طبیعی فلزات از منشاء انسان‌زاد آنها است (Valdes *et al.*, 2005). ضریب غنی‌شدگی یک از رایج‌ترین شاخص‌های مورد استفاده برای ارزیابی درجه غنی‌شدگی و ابزاری مناسب برای مقایسه غلظت‌های عناصر جزئی در مقایسه با پوسته است. این ضریب از تقسیم غلظت عنصر مورد نظر در نمونه مورد مطالعه به غلظت عنصر در ماده مرجع به دست می‌آید. در محاسبه ضریب غنی‌شدگی غلظت عنصر مورد نظر را باید با یک عنصر مبناء که در محیط تغییرات اندک و غلظت یکنواختی داشته و متأثر از فعالیت‌های انسان‌زاد نیست بهنجار کرد (Wang *et al.*, 2016):

$$EF = (C_i/C_{ref})_{Sample} / (B_i/B_{ref})_{Background} \quad (۳-۵)$$

در این رابطه C_i غلظت عنصر مورد نظر در نمونه، C_{ref} غلظت عنصر مرجع اندازه‌گیری شده در نمونه، B_i غلظت عنصر مورد نظر در نمونه مرجع (پوسته) و B_{ref} غلظت عنصر مرجع در نمونه مرجع (پوسته) است. معمولاً از عناصری مانند Al, V, Sc, Ti, Fe, Si به عنوان عنصر مرجع استفاده می‌شود. در این پژوهش، عنصر وانادیم به دلیل تغییرات کمتر و غلظت یکنواخت آن در محیط به عنوان عنصر مرجع انتخاب شد. بر اساس مقادیر غنی‌شدگی، درجه غنی‌شدگی عناصر را می‌توان در شش دسته طبقه‌بندی نمود (جدول ۳-۳):

جدول ۳-۳. رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Wan *et al.*, 2016)

EF	شدت غنی‌شدگی
$EF < 1$	بدون غنی‌شدگی
$EF \leq 2$	حداقل غنی‌شدگی
$2 < EF \leq 5$	غنی‌شدگی متوسط
$5 < EF \leq 20$	غنی‌شدگی بالا
$20 < EF \leq 40$	غنی‌شدگی بسیار بالا
$EF > 40$	غنی‌شدگی شدیداً بالا

۳-۴-۲- محاسبه ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)

ضریب زمین‌انباشت (I_{geo}) اولین بار توسط مولر پیشنهاد شد و به منظور تعیین آلودگی فلز در باطله‌ها و مقایسه غلظت در حال حاضر فلزات با غلظت‌های قبل از صنعتی شدن آنها مورد استفاده قرار می‌گیرد (Suthar *et al.*, 2009). این ضریب توسط فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 \times B_n \quad (۳-۶)$$

در این رابطه، I_{geo} ضریب زمین‌انباشت، C_n غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه خاک یا باطله، B_n غلظت عنصر مورد مطالعه در مقدار زمینه (میانگین پوسته) و ضریب ۱/۵ به عنوان تصحیح اثر احتمالی ماتریکس زمینه به دلیل تغییرات سنگ‌شناسی در منطقه است (Muller, 1979). مولر بر اساس این شاخص، آلودگی را در هفت گروه رده‌بندی نموده است (جدول ۳-۴).

جدول ۳-۴. رده‌بندی مولر بر مبنای ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات (Muller, 1979).

رده آلودگی	شاخص زمین‌انباشتگی (I_{geo})	شدت آلودگی
۱	کمتر یا مساوی صفر	غیر آلوده
۲	۱-۰	غیر آلوده تا کمی آلوده
۳	۲-۱	کمی آلوده
۴	۳-۲	کمی آلوده تا خیلی آلوده
۵	۴-۳	خیلی آلوده
۶	۵-۴	خیلی آلوده تا به‌شدت آلوده
۷	بزرگتر از ۵	به‌شدت آلوده

۳-۵- شاخص ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمّی

از شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه پیشنهاد شده توسط هاکانسون (Hakanson, 1980) برای ارزیابی درجه آلودگی نمونه‌ها استفاده می‌شود. اگرچه این روش برای رسوبات و اکوسیستم‌های آبی ارائه شده است، اما در ارزیابی آلودگی خاک و باطله‌های معدنی نیز استفاده دارد و دارای مقادیر مرجع مشخصی می‌باشد (Soltani *et al.*, 2015). شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$C_f^i = \frac{C^i}{C_n^i} \quad (۷-۳)$$

$$E_R^i = T_R^i \times C_f^i \quad (۸-۳)$$

$$PERI = \sum E_R^i = \sum T_R^i C_f^i \quad (۹-۳)$$

که در آن C_f^i شاخص آلودگی فلزات سنگین، C^i غلظت فلز اندازه‌گیری شده در نمونه و C_n^i مقادیر زمینه مربوطه است (در این مطالعه مقادیر زمینه، غلظت عناصر در پوسته گل است). E_R^i شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه تک عنصری و T_R^i فاکتور سمّیت هر فلز می‌باشد، که مقادیر آن برای عناصر مورد مطالعه به این صورت است (As=10, Cd=30, Cr=2, Cu=5, Ni=6, Pb=5, Zn=1) (Feng *et al.*, 2017; Xuming *et al.*, 2017). در (جدول ۳-۵) رده‌بندی خطر اکولوژیکی بر اساس معیارهای ارزیابی E_R^i و PERI بیان شده است.

جدول ۳-۵. درجه استاندارد برای مقادیر E_R^i و PERI (Hakanson, 1980)

درجه خطر اکولوژیکی بالقوه	شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه PERI	درجه خطر برای هر عنصر	شاخص خطر E_R^i برای هر عنصر
کم	$PERI < 150$	کم	$E_R^i < 40$
متوسط	$150 \leq PERI < 300$	متوسط	$40 \leq E_R^i < 80$
بالا	$300 \leq PERI < 600$	بالا	$80 \leq E_R^i < 160$
بسیار بالا	$600 \leq PERI$	بسیار بالا شدیداً بالا	$160 \leq E_R^i < 320$ $320 \leq E_R^i$

۳-۶- شاخص ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمّی در کارگران معدن

برای محاسبه در معرض قرارگیری کارگران معدن به فلزات سمّی در غبارهای حاصل از باطله‌های فرآوری معدن، از مدل‌های توسعه یافته توسط آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA, 1996) استفاده شد. به‌طور کلی در معرض قرارگیری عناصر بالقوه سمّی از سه طریق اصلی هضم، استنشاق از طریق دهان و بینی و تماس پوستی رخ می‌دهد. دوز روزانه دریافتی از طریق هر مسیر توسط روابط زیر قابل محاسبه است (Du et al., 2013; Li et al., 2014):

$$D_{ing} = \frac{C \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (10-3)$$

$$D_{inh} = \frac{C \times R_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad (11-3)$$

$$D_{dermal} = \frac{C \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (12-3)$$

که در آن D_{ing} ، D_{inh} و D_{dermal} به ترتیب دوز روزانه دریافتی از طریق مسیر بلع، تنفس و تماس پوستی است ($\text{mg kg}^{-1} \text{day}^{-1}$). C غلظت عنصر در نمونه (mg kg^{-1}) و R_{ing} نرخ هضم می‌باشد که در این مطالعه برای کارگران معدن (100 mg day^{-1}) در نظر گرفته شده است (Zheng et al., 2010). R_{inh} نرخ استنشاق است که در این مطالعه ($20 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$) در نظر گرفته شده است (Ma and Singhirunusorn, 2012). CF ضریب تبدیل که ($10^{-6} \text{ mg kg}^{-1}$) در نظر گرفته شد (Du et al., 2013; Wan et al., 2016). EF فراوانی نسبی در معرض قرارگیری است و با در نظرگیری تعطیلات ($325 \text{ day year}^{-1}$) در نظر گرفته شد. ED زمان در معرض قرارگیری است که در این مطالعه ۲۴ سال برای کارگران معدن در نظر گرفته شد (Masto et al., 2015)، SA مساحت پوست در معرض آلاینده‌ها می‌باشد که در این مطالعه برای کارگران معدن (5000 cm^2) در نظر گرفته شد (Du et al., 2013). SL فاکتور چسبندگی پوست است که در این مطالعه ۰/۷ در نظر گرفته شد (Zheng et al., 2010). ABS فاکتور جذب سطحی بدون بُعد پوست است و برای تمام عناصر به استثنای آرسنیک، ۰/۰۱ و برای آرسنیک ۰/۰۳ در نظر گرفته می‌شود (Ma and Singhirunusorn, 2012;)

PEF ضریب انتشار ذرات است و در این مطالعه ($1.32 \times 10^9 m^3 kg^{-1}$) در (Chen *et al.*, 2014) نظر گرفته شد (Du *et al.*, 2013)، BW میانگین وزن بدن می‌باشد که در این مطالعه 70 kg فرض شد (Zheng *et al.*, 2010; Zang *et al.*, 2017)، AT متوسط زمان است و عبارت است از $ED \times 365$ day (برای خطر غیر سرطان‌زایی) و 70×365 day (برای خطر سرطان‌زایی) (Chen *et al.*, 2014).

سپس دوزهای دریافتی برای هر مسیر و هر فلز، به غلظت مرجع مربوطه (RfD) تقسیم می‌شود تا سهم خطر (Hazard Quotient) یا ریسک غیرسرطانی ($mg kg^{-1} day^{-1}$) به دست آید (Xiao *et al.*, 2017).

$$HQS = \frac{ADD}{RfD} \quad (13-3)$$

ضریب خطر (Hazard Index) از جمع سهم خطر (HQS) سه مسیر اصلی در معرض قرارگیری برای هر فلز به دست می‌آید. اگر $HI < 1$ باشد، هیچ نوع خطر غیر سرطانی وجود ندارد. اگر $HI > 1$ باشد، در این صورت احتمال وقوع اثرات غیر سرطانی وجود دارد (Chen *et al.*, 2014; Tang *et al.*, 2017).

$$HI = \sum_{i=1}^n HQS = HQ_{ingestion} + HQ_{inhalation} + HQ_{dermal} \quad (14-3)$$

ریسک سرطان‌زایی، احتمال ابتلای یک فرد به سرطان در طول زندگی می‌باشد. این امر به واسطه قرارگیری در معرض یک عامل سرطان‌زا نتیجه شده، و به صورت شاخص ریسک (Indax Risk) بیان می‌گردد (Cao *et al.*, 2014):

$$RISK = ADD \times SF \quad (15-3)$$

رابطه SF فاکتور شیب سرطان‌زایی است ($mg kg^{-1} day^{-1}$)، و برای اندازه‌گیری خطر ابتلای انسان به سرطان از طریق غبارهای معدنی استفاده می‌شود. این ضریب نشان‌دهنده غلظتی است که انتظار می‌رود یک فرد در معرض آلودگی، دچار سرطان شود. برای فلزات سنگین، ریسک کمتر از

(1×10^{-6})، بی اهمیت در نظر گرفته می شود و خطر سرطان می تواند نادیده گرفته شود، در حالی که ریسک بیشتر از (1×10^{-4})، غیر قابل قبول در نظر گرفته شده و نشان دهنده این است که خطر سرطان زایی نگران کننده می باشد (Duan *et al.*, 2017). مقادیر فاکتور شیب و غلظت مرجع مربوطه در جدول ۳-۵، نشان داده شده است (Chen *et al.*, 2014; Lu *et al.*, 2018):

جدول ۳-۶. غلظت های مرجع و فاکتور شیب در مطالعه شاخص ریسک سلامتی

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
<i>RfD_{ing}</i>	3.0E-04	1.0E-03	2.0E-02	3.0E-03	3.7E-03	2.0E-02	3.5E-03	4.0E-04	3.0E-01
<i>RfD_{inh}</i>	3.01E-04	1.0E-03	5.71E-06	2.86E-05	4.02E-02	2.06E-02	3.52E-03	4.0E-04	3.0E-01
<i>RfD_{drmal}</i>	1.23E-04	1.0E-05	1.6E-02	6.0E-05	1.2E-02	1.0E-03	5.2E-04	8.0E-06	6.0E03
<i>SF_{inh}</i>	1.51E+01	6.1E+00	9.8E+00	4.2E+01		8.4E-01			

۷-۳-۷- روش های آماری تحلیل داده ها

به منظور تحلیل آماری داده های حاصل از مطالعات انجام شده در این پژوهش از دو روش ضریب همبستگی (Correlation Coefficient) و تحلیل خوشه ای (Clustral Analysis) استفاده شد.

۷-۳-۱- ضریب همبستگی

ضریب همبستگی رابطه خطی بین دو متغیر، شدت خطی بودن و معنی دار بودن آن را نشان می دهد. ضریب همبستگی همواره بین +۱ تا -۱ تغییر می کند. اگر بین دو متغیر (به طور مثال X و Y) یک رابطه خطی قوی و مثبت وجود داشته باشد، در این صورت r نزدیک به +۱ و یا خود +۱ است و اگر بین دو متغیر یک رابطه خطی قوی و منفی وجود داشته باشد، r نزدیک به -۱ و یا خود -۱ خواهد

بود. اگر بین دو متغیر رابطه خطی ضعیفی وجود داشته باشد و یا این رابطه معنی‌دار نباشد در این صورت r نزدیک به صفر و یا خود صفر می‌باشد (Mico *et al.*, 2006). ضریب همبستگی در آمار با استفاده از روش‌های مختلفی محاسبه می‌شود، به‌طور مثال ضریب همبستگی پیرسون برای متغیرهای پیوسته که دارای توزیع نرمال هستند به کار می‌رود. اگر داده‌ها دارای توزیع غیر نرمال باشند، در این صورت از ضریب همبستگی اسپیرمن و کندال که روش‌های آماری غیر پارامتریک هستند استفاده می‌شود. در این پژوهش با استفاده از نرمال بودن توزیع داده‌ها از ضریب همبستگی پیرسون استفاده شد (Zhang *et al.*, 2018).

۳-۷-۲- روش تحلیل خوشه‌ای

آنالیز خوشه‌ای (CA) یکی از انواع تکنیک‌های آماری چند متغیره است، که هدف اصلی آن طبقه‌بندی متغیرها بر اساس ویژگی مشابه آنها است. در آنالیز خوشه‌ای طبقه‌بندی خوشه‌ها به گونه‌ای است که متغیرهایی که در داخل یک خوشه جای می‌گیرند بیشترین همگنی و تشابه را با یکدیگر داشته و بین خوشه‌ها حداکثر تفاوت و یا عدم شباهت وجود دارد (Monazemi Tehrani, 2012). در خوشه‌بندی هیچ گروه پیش‌فرضی وجود ندارد و هدف از آن کشف گروه‌هایی از داده‌ها بر اساس بیشترین تشابه بین آنها است (Wu *et al.*, 2010).

فصل چهارم
ژئوشیمی و کانی‌شناسی
باطله‌های فرآوری

۴-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا پارامترهای فیزیکوشیمیایی باطله‌های فرآوری بررسی می‌شود. سپس به ارزیابی غلظت عناصر اصلی و جزئی در باطله‌ها و بررسی عوامل احتمالی کنترل کننده تمرکز عناصر در باطله‌ها پرداخته می‌شود و با استفاده از تحلیل‌های آماری روابط و منشاء عناصر موجود در سد باطله مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این فصل کانی‌شناسی باطله‌ها با استفاده از بررسی مقاطع صیقلی، تحلیل آنالیزهای XRD و بررسی آنالیزهای SEM-EDX نمونه‌ها مورد مطالعه گرفته است. همچنین با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی، درجه آلودگی باطله‌های فرآوری تعیین شده است و با ارزیابی شاخص ریسک سلامتی در کارگران معدن مشخص شده که کدام عناصر دارای بالاترین خطر بوده و تهدیدی برای سلامتی هستند.

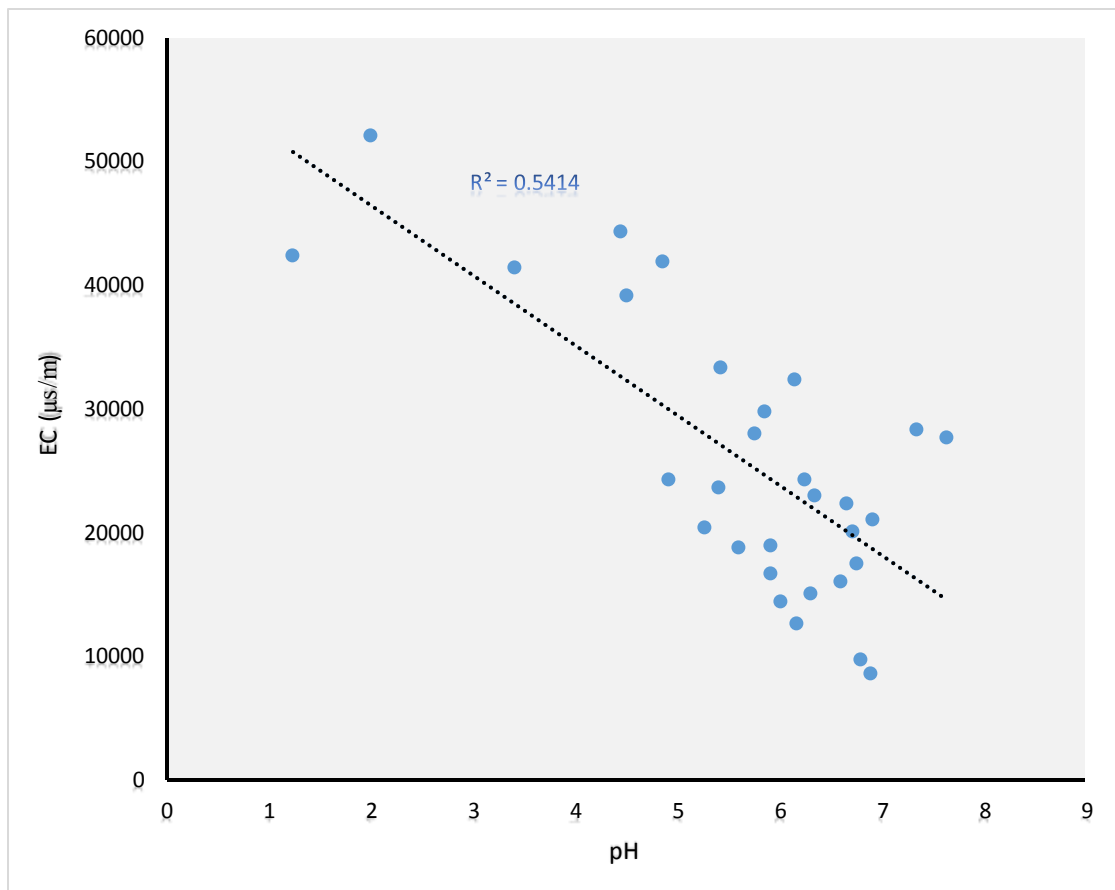
۴-۲- رابطه pH، هدایت الکتریکی و درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها

در (جدول ۴-۱)، مقادیر pH، هدایت الکتریکی و درصد کربنات کلسیم نمونه‌های سطحی و زیرسطحی ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، pH باطله‌ها بین ۱/۲ تا ۷/۶ متغیر بوده و مقدار میانگین آن ۵/۶ می‌باشد. پایین‌ترین pH مربوط به نمونه زیرسطحی C₃ و بالاترین pH مربوط به نمونه سطحی B₁₄ (به ترتیب ۱/۲ و ۷/۶) می‌باشد. هدایت الکتریکی باطله‌ها بین ۸۷۰۰ تا ۵۲۲۰۰ (میانگین ۲۵۴۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر متغیر می‌باشد. به طور کلی بین pH و هدایت الکتریکی باطله‌ها رابطه منفی مشاهده می‌شود (شکل ۴-۱). این موضوع نشان می‌دهد تحت شرایط اسیدی، کانی‌ها به آسانی حل شده و این امر به افزایش میزان مواد محلول در نمونه‌ها و افزایش هدایت الکتریکی منجر می‌شود (Bobos et al., 2005). اکثر فلزات حل شده در طی خنثی شدن آب‌های اسیدی به صورت هیدروکسید، اکسی‌هیدروکسید یا فازهای هیدروکسی سولفات ته‌نشین می‌شوند. بر اساس نتایج به دست آمده مقدار میانگین pH در نمونه باطله‌های سطحی در زون اکسیدی ۵/۷ و در نمونه‌های زیرسطحی ۵/۶ است، که این موضوع به دلیل ته‌نشست شوره‌های کانیایی و کانی‌های آهن فریک تغلیظ یافته در سطح باطله‌ها می‌باشد. تغییرات pH به شدت بر تمرکز و تحرک‌پذیری فلزات آزاد شده در طی اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی تأثیر می‌گذارد.

جدول ۴-۱. مقادیر pH، هدایت الکتریکی و درصد کربنات کلسیم نمونه‌های سطحی (با پیشوند B) و زیرسطحی (با پیشوند C) باطله‌های معدن سرب و روی کوشک

کربنات کلسیم (درصد)	هدایت الکتریکی ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	pH	نمونه‌های سطحی
۹	۲۲۳۰۰	۶/۷	B1
۵	۱۲۶۵۰	۶/۲	B2
۰/۵	۵۲۲۰۰	۲	B3
۱۴	۸۷۰۰	۶/۹	B4
۱۲/۵	۱۸۸۰۰	۵/۶	B5
۱۲	۳۲۴۰۰	۶/۱	B6
۳/۵	۴۲۰۰۰	۴/۸	B7
۴	۲۰۵۰۰	۵/۳	B8
۵	۱۵۱۰۰	۶/۳	B9
۷/۵	۲۳۰۰۰	۶/۳	B10
۱۲/۵	۱۶۰۰۰	۶/۶	B11
۱۰/۵	۲۴۳۰۰	۴/۹	B12
۳/۵	۳۹۲۰۰	۴/۵	B13
۱۱	۲۷۷۰۰	۷/۶	B14
۴	۲۹۸۰۰	۵/۸	B15
			نمونه‌های زیرسطحی
۷	۱۷۵۰۰	۶/۷	C1
۷	۱۹۰۰۰	۵/۹	C2
۰/۴	۴۲۴۰۰	۱/۲	C3
۱۱	۱۴۵۰۰	۶	C4
۱۲/۵	۹۸۰۰	۶/۸	C5
۶	۲۸۰۰۰	۵/۷	C6
۳/۵	۴۴۳۰۰	۴/۴	C7
۱/۵	۴۱۴۰۰	۳/۴	C8
۹	۲۴۲۵۰	۶/۲	C9
۹	۲۱۱۰۰	۶/۹	C10
۱۰	۱۶۷۰۰	۵/۹	C11
۹/۵	۲۳۶۰۰	۵/۴	C12
۷/۵	۲۰۱۰۰	۶/۷	C13
۹/۵	۲۸۴۰۰	۷/۳	C14
۴/۵	۳۳۳۰۰	۵/۴	C15
۷/۴	۲۵۴۰۰	۵/۶	میانگین

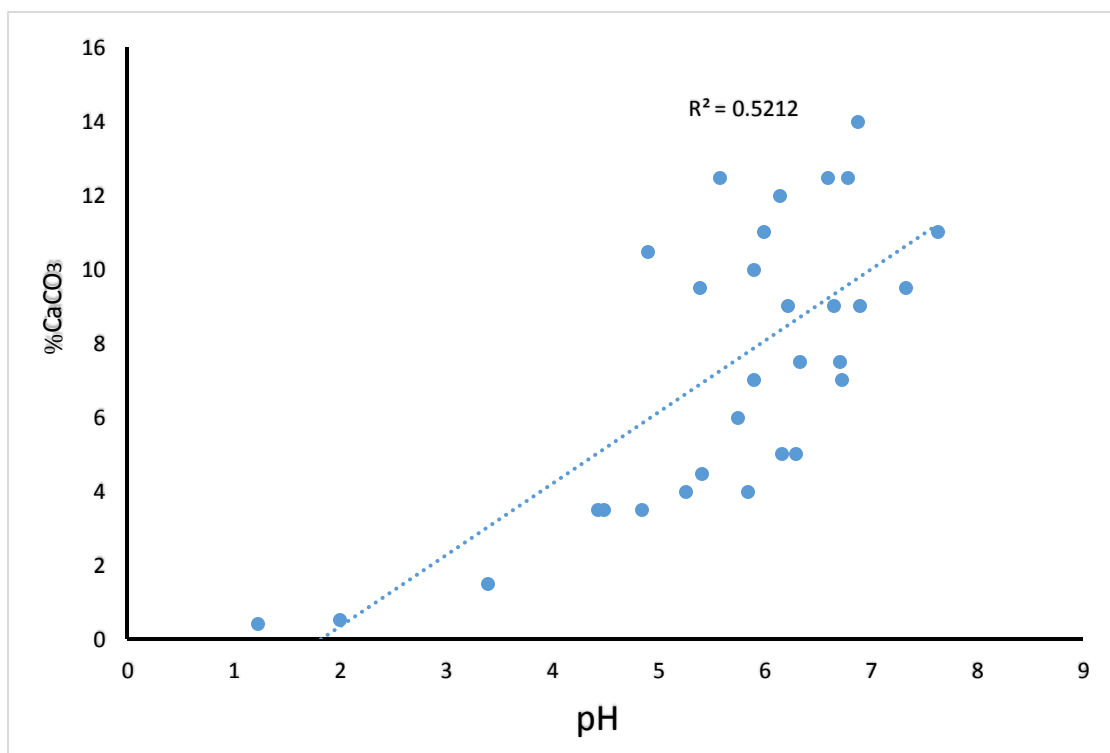
در مجموع فلزاتی شامل (Al, Cu, Fe(III), Pb) تحت شرایط pH اسیدی تحرک پذیری بالاتری را در باطله‌ها نشان می‌دهند. در مقابل فلزات ضعیف هیدرولیز شده (Fe(II), Cd, Zn) و عناصر تشکیل دهنده هیدروکسی آنیون (As, Se, Sb) تمایل دارند تحرک پذیری بالاتری را تحت شرایط pH نزدیک خنثی نشان دهند (Lindsay *et al.*, 2015). بنابراین pH اسیدی نمونه‌ها یک خطر زیست‌محیطی بالقوه محسوب می‌شود، به‌ویژه این خطر برای عناصری مانند سرب، کادمیم، روی و مس بیشتر می‌باشد.



شکل ۴-۱. رابطه بین مقادیر pH و هدایت الکتریکی در نمونه‌های باطله معدن کوشک

مقادیر کربنات کلسیم باطله‌ها در بازه ۰/۴ تا ۱۴ درصد (میانگین ۷/۴ درصد) متغیر است، که نشان می‌دهد ظرفیت خنثی‌سازی اسیدیته باطله‌ها نسبتاً پایین می‌باشد.

کلسیم موجود در باطله‌ها عمدتاً از کلسیت موجود در سازندهای کربناتی میزبان کانسار کوشک نشأت گرفته است. همچنین در (شکل ۴-۲)، رابطه بین pH و درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های باطله نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل مشخص است، مقادیر pH با کربنات کلسیم موجود در باطله‌ها رابطه مستقیم دارد، و به‌طور نسبی با افزایش درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های باطله، pH افزایش می‌یابد. زمانی که کانی‌های خنثی‌کننده مثل کلسیت، در فاز باطله موجود است، اسیدپتته تولید شده توسط اکسیداسیون سولفیدها به راحتی خنثی شده و به‌طور هم‌زمان ژئوپس در سطح باطله‌ها ته‌نشین می‌شود (Motyka et al., 2017).



شکل ۴-۲. رابطه بین مقادیر pH و کربنات کلسیم در نمونه‌های باطله معدن کوشک

از سوی دیگر واکنش اسید با کانی‌های کربناتی، باعث تهنشینی هیدروکسید فریک می‌شود که می‌تواند فلزات را از محلول، از طریق واکنش جذب حذف کند. به‌طور مثال:



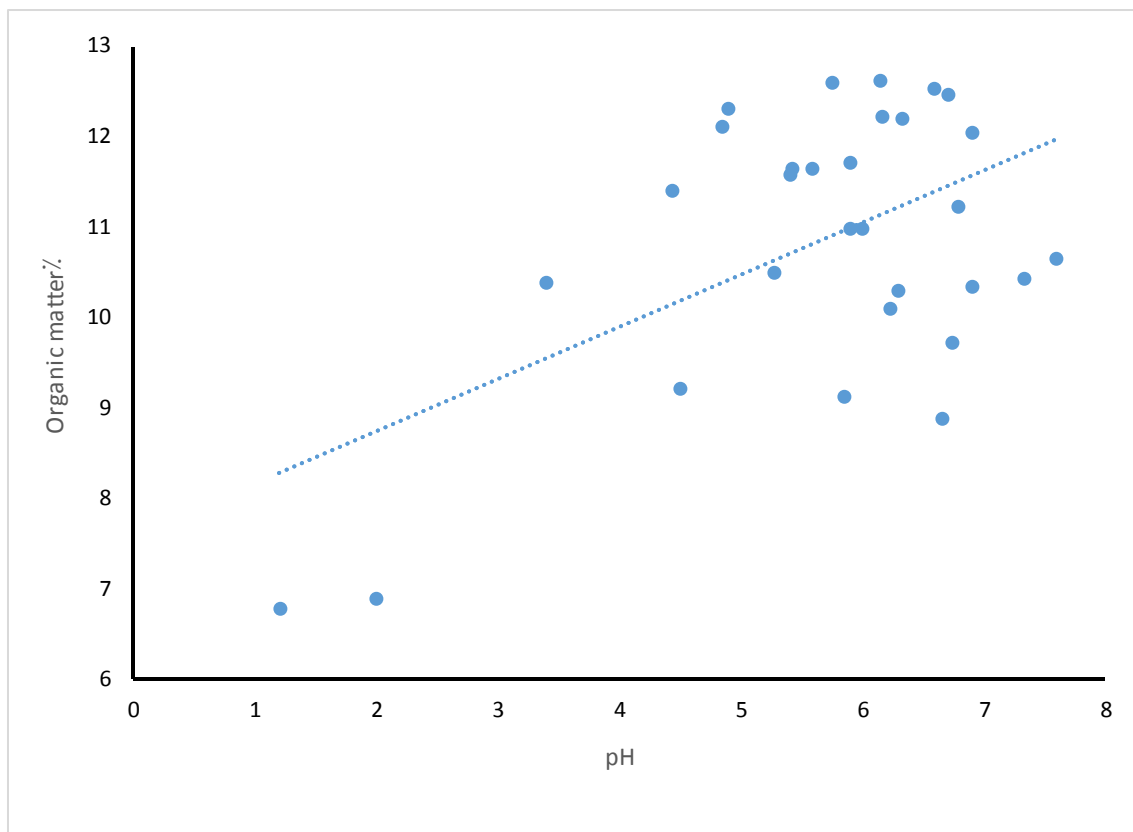
که در آن FeOH یک سایت فعال سطحی کانی‌های هیدروکسید فریک است و می‌تواند با یون‌های فلزی (مانند روی) تشکیل کمپلکس دهد (به صورت FeZnO^+) (Berger *et al.*, 2000). این موضوع نشانگر تأثیر کانی‌های کربناتی در کاهش تحرک عناصر جزئی و تهنشینی این عناصر به همراه این کانی‌ها می‌باشد.

۴-۳- میزان ماده آلی نمونه‌های باطله

با توجه به (جدول ۴-۲)، مقدار ماده‌ی آلی نمونه‌های مورد مطالعه، بین ۶/۹ تا ۱۲/۶ درصد (میانگین ۱۰/۷ درصد) متغیر است. ماده آلی ممکن است pH را تغییر دهد، بنابراین به‌طور غیر مستقیم بر دسترس‌پذیری فلزات در زون اکسیدی باطله‌ها تأثیر می‌گذارد (Wang *et al.*, 2016). همان‌طور که (شکل ۴-۳) نشان می‌دهد، با افزایش مقدار ماده آلی، pH نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد. همچنین مقدار ماده آلی نمونه‌های سطحی، نسبت به نمونه‌های زیر سطحی بالاتر است. این مشاهده را می‌توان با pH بالاتر نمونه‌های سطحی توجیه کرد، چرا که افزایش pH، انحلال فازهای آلی را کاهش می‌دهد. در طی انحلال ماده آلی، کربن ناپایدار در باطله‌ها فراهم می‌شود، که می‌تواند توسط باکتری‌های احیاء‌کننده آهن مثل (Shewanell - Geobacter) به‌عنوان دریافت‌کنندگان الکترون استفاده شود. این فرآیند منجر به آزادسازی Fe^{2+} و فلزات سنگینی که جذب سطحی شده‌اند می‌شود (Malina, 2017). علاوه بر این، باکتری‌های اکسیدکننده آهن می‌توانند آهن فرو را به آهن فریک اکسید کنند و فری هیدروکسیدها را در سطح کانی‌های آهن تشکیل دهند که نقش مهمی در نگهداشت عناصر ایفا می‌کنند (Barriga *et al.*, 2017). بنابراین میزان ماده آلی بالاتر در لایه سطحی باطله‌ها می‌تواند سبب جذب بیشتر عناصر و افزایش غلظت فلزات در لایه سطحی باطله‌های کوشک شود.

جدول ۴-۲. مقادیر ماده آلی نمونه‌های باطله

مقدار ماده آلی (درصد)	شماره نمونه
۸/۹	B1
۹/۷	C1
۱۲/۲	B2
۱۱/۷	C2
۶/۹	B3
۶/۸	C3
۱۲/۱	B4
۱۱	C4
۱۱/۷	B5
۱۱/۲	C5
۱۲/۶	B6
۱۲/۶	C6
۱۲/۱	B7
۱۱/۴	C7
۱۰/۵	B8
۱۰/۴	C8
۱۰/۳	B9
۱۰/۱	C9
۱۲/۲	B10
۱۰/۴	C10
۱۲/۵	B11
۱۱	C11
۱۲/۳	B12
۱۱/۶	C12
۹/۲	B13
۱۲/۵	C13
۱۰/۷	B14
۱۰/۴	C14
۹/۱	B15
۱۱/۶	C15
۱۰/۷	میانگین



شکل ۳-۴. رابطه بین مقادیر pH و ماده آلی در نمونه‌های باطله معدن کوشک

۴-۴- غلظت عناصر اصلی و جزئی در باطله‌های فرآوری معدن کوشک

در (جدول ۳-۴)، آمار توصیفی غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های سد باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک ارائه شده است. بر اساس مقادیر میانگین، روند کاهش غلظت عناصر (بر حسب mg/kg) در نمونه‌های باطله به ترتیب زیر است:

Fe (311930) > S (53234) > Zn (42070.5) > Al (14490) > Pb (11175) > P (9042.7) > K (6196.7) > Na (5600) > Ti (833.3) > As (437.5) > Ba (407.6) > Zr (147.7) > Cu (118.3) > Cd (101.7) > Cr (100.3) > V (57.3) > Ni (49) > Mo (13.7) > Sb (12.4) > Co (8.8) > Sc (3.3).

بنابراین عناصر گوگرد، آهن، آرسنیک، کادمیم سرب و روی در باطله‌ها، بالاترین غلظت را دارند که ناشی از زمین‌شناسی منطقه، ترکیب کانی‌شناسی کانسنگ و نیز رخداد اکسیداسیون سولفیدها

می‌باشد. همین‌طور غلظت بالای عناصر کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم مرتبط به حضور سنگ‌های باطله رسوبی و کانی‌های آلومینوسیلیکاتی است.

جدول ۴-۳. آمار توصیفی عناصر اندازه‌گیری شده در سد باطله کوشک بر حسب (mg/kg)

عناصر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات	چولگی	تیزشدگی
Al	۷۶۰۰	۱۹۸۰۰	۱۴۴۹۰	۳۲۱۵/۱	۰/۲	-۰/۲۳۷	۰/۶۶۴
As	۲۵۷	۱۳۴۶	۴۳۷/۵	۲۰۴/۸	۰/۴۶	۳/۲۷	۱۳/۴
Ba	۱۳۰	۷۰۲	۴۰۷/۶	۱۳۹	۰/۳۴	-۰/۲۴۵	۰/۱
Cd	۲۳	۲۹۲	۱۰۱/۷	۶۱/۲	۰/۶	۱/۹	۴/۱
Co	۳	۱۵	۸/۸	۳/۳	۰/۳۸	-۰/۱	-۰/۵۳۴
Cr	۵۶	۱۹۶	۱۰۰/۳	۳۸	۰/۰۳	۱/۲	۰/۷
Cu	۵۰	۲۹۳	۱۱۸/۳	۵۳/۳	۰/۴۵	۱/۴	۲/۴
Fe	۲۱۴۶۰	۵۰۰۵۰	۳۱۱۹۳	۵۹۳۰/۵	۰/۲	۱/۱	۲/۲
K	۲۹۰۰	۹۶۰۰	۶۱۹۶/۷	۲۲۰۹/۱	۰/۳۶	-۰/۰۱	-۱/۳
Mo	۱۰	۳۰	۱۳/۷	۳/۹	۰/۲۸	۲/۸	۱۰/۲
Na	۱۴۰۰	۳۶۳۰۰	۵۶۰۰	۷۰۸۸/۵	۱/۳	۳/۳	۱۲/۲
Ni	۲۹	۷۴	۴۹	۱۰/۸	۰/۲۲	۰/۵	۰/۰۶
P	۵۲۰۰	۱۳۰۰	۹۰۴۲/۷	۱۹۹۷/۷	۰/۲۲	۰/۱	-۰/۴
Pb	۶۳۴۰	۲۳۷۶۱	۱۱۱۷۵	۳۷۸۰	۰/۳۴	۱/۴	۲/۹
S	۳۷۰۹۰	۹۱۷۴۰	۵۳۲۳۴	۱۱۳۴۱	۰/۲۱	۱/۳	۳/۲
Sb	۴	۳۱/۵	۱۲/۴	۸/۸	۰/۷	۰/۷	-۱/۲
Sc	۱	۱۰/۸	۳/۳	۱/۸	۰/۵۵	۲/۶	۹
Ti	۵۰۰	۱۲۰۰	۸۳۳/۳	۱۸۶/۳	۰/۲۲	-۰/۱	-۰/۸
V	۳۵	۷۳	۵۷/۳	۱۰/۲	۰/۱۸	-۰/۳	-۰/۸
Zn	۱۶۸۶۱	۸۳۹۴۰	۴۲۰۷۰/۵	۱۷۵۹۲/۳	۰/۴۲	۰/۷	۰/۰۴
Zr	۷۱	۲۰۴	۱۴۷/۷	۳۶/۱	۰/۲۴	-۰/۳	-۰/۹

با توجه به ضریب تغییرات، چولگی و تیزشدگی، عناصر آلومینیم، تیتانیوم و وانادیم بیشترین شباهت به توزیع نرمال را دارند، بنابراین این عناصر در باطله‌های کوشک رفتار بهنجار ژئوشیمیایی دارند. از سوی دیگر، عناصر آرسنیک، کادمیم، مولیبدن، مس و سرب دارای بالاترین تیزشدگی و چولگی می‌باشند،

که نشان‌دهنده توزیع نابهنجار و غیر نرمال این عناصر در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک می‌باشد.

در (جدول ۴-۴)، میانگین غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک در مقایسه با ترکیب شیل میانگین، ترکیب پوسته میانگین، و همچنین با ترکیب شیمیایی باطله‌های فرآوری چندین معدن سرب و روی شامل معدن آهنگران (قنبری مهذب، ۱۳۹۶)، معدن ایرانکوه (داودی‌فرد، ۱۳۹۱) معدن اکسلسیور (Smuda *et al.*, 2007)، معدن پلومبیرس (Cappuyns *et al.*, 2006)، معدن تاکسکو (Romero *et al.*, 2007)، معدن سن‌خواینتن (Rodriguez *et al.*, 2009) و معدن کریستنبرگ (Widerlund *et al.*, 2005) ارائه شده است.

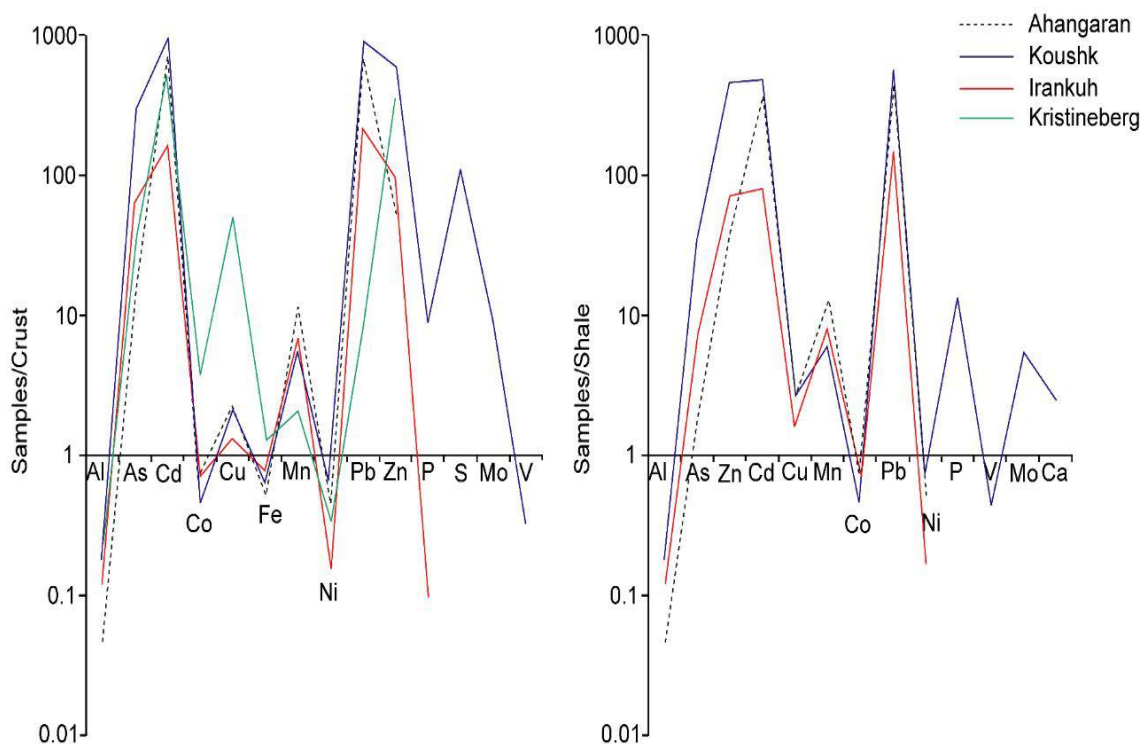
بر اساس مقادیر به‌دست آمده، غلظت عناصر اصلی و جزئی در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک، نسبت به ترکیب پوسته میانگین و ترکیب شیل میانگین بالاتر است. همچنین غلظت عناصر روی، نیکل، مولیبدن در باطله‌های کوشک نسبت به باطله‌های معادن دیگر بالاتر است. غلظت سرب در باطله‌های معدن سرب و روی کوشک بالاتر از سایر معادن ذکر شده (به جز معدن سن‌خواینتن (SanQuintín) و پلومبیرس (Plombieres)) است. غلظت آرسنیک در باطله‌های معادن تاکسکو (Taxco)، اکسلسیور (Excelsior) و پلومبیرس نسبت به باطله‌های کوشک بالاتر می‌باشد. بالاترین غلظت کادمیم در معدن پلومبیرس مشاهده می‌گردد. از لحاظ غلظت‌های مس باطله‌های کوشک تنها نسبت به باطله‌های ایرانکوه دارای غلظت‌های بالاتری می‌باشد. همچنین غلظت کبالت در باطله‌های معادن ایرانکوه و آهنگران و کریستنبرگ (Kristineberg) نسبت به باطله‌های کوشک بالاتر است. غلظت گوگرد در باطله‌های معدن کوشک نسبت به باطله‌های اکسلسیور کمتر و نسبت به باطله‌های کریستنبرگ بالاتر است. بالاترین غلظت کادمیم در معدن پلومبیرس مشاهده می‌گردد. از لحاظ غلظت‌های مس باطله‌های کوشک تنها نسبت به باطله‌های ایرانکوه دارای غلظت‌های بالاتری می‌باشد. غلظت عناصر آهن، آلومینیم و کلسیم در معدن کریستنبرگ نسبت به باطله‌های معدن کوشک بالاتر

می‌باشد. همچنین غلظت منگنز در باطله‌های معدن کوشک تنها نسبت به باطله‌های معدن کریستنبرگ بالاتر است.

جدول ۴-۴. مقایسه میانگین غلظت عناصر در باطله‌های معدن کوشک با ترکیب شیل میانگین (Turekian and Wedepohl, 1961)، پوسته میانگین (Bowen, 1979)، و برخی معادن سرب و روی ایران و جهان، بر حسب (mg/kg)

	پوسته		شیل							
	میانگین	کریستنبرگ	سن‌خوابنتن	تاکسکو	پلومبیرس	اکسلسیور	ایرانکوه	آهنگران	کوشک	
Al	۸۰۰۰۰	۱۹۸۰۰	-	-	-	۱۰۹۰۰	۹۹۸۹	۳۷۰۶/۸	۱۴۴۹۰	
As	۱۳	۵۴	-	۱۸۳۸	۶۷۹	۸۹۶	۹۶/۰۵	۲۲/۹	۴۳۷/۵	
Ca	۲۲۰۰۰	۲۲۵۰۰۰	-	-	-	-	-	-	۵۳۹۶۰	
Cd	۰/۲۲	۵۹	۲۰/۵۷	۳۳/۱	۱۴۶	۷۷	۱۷/۹	۷۷/۵	۱۰/۱۷	
Co	۱۹	۷۵	-	-	-	-	۱۴	۱۴	۸/۸	
Cu	۴۵	۲۸۴۰	۳۰۸/۴۸	۱۹۹	-	۱۲۷۰۰	۷۴	۱۲۲/۶	۱۱۸/۳	
Fe	-	۶۱۷۰۰	-	-	-	-	۳۹۷۳۴	۲۶۴۱۴/۲	۳۱۱۹۳	
Mn	۸۵۰	۲۰۰۰	-	-	-	۱۱۴۰۰	۶۶۹۴	۱۰۶۹۰/۲	۵۱۳۵	
Mo	۲/۶	۶/۶	-	-	-	-	-	۱	۱۳/۷	
Ni	۶۸	۲۵	-	-	-	-	۱۱/۵	۳۳/۶	۴۹	
P	۷۰۰	-	-	-	-	-	۱۰۴	-	۹۰۴۲/۷	
Pb	۲۰	۱۰۶	۲۸۴۵۳/۵	۳۶۱۰	۱۹۲۰۶	۱۰۰۰	۲۸۳۵	۸۶۸۷/۶	۱۱۱۷۵	
S	-	۳۸۵۰۰	-	-	-	۱۱۹۹۰۰	-	-	۵۳۲۳۴	
V	۱۳۰	-	-	-	-	-	۲/۴۵	-	۵۷/۳	
Zn	۹۵	۲۴۴۰۰	۷۰۰۰/۴۴	۶۰۷۹	۳۷۵۱۳	۲۹۴۰۰	۶۶۸۹	۳۶۶۶/۲	۴۲۰۷۰/۵	

با توجه به غلظت عناصر موجود در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک و معادن دیگر ارائه شده در (جدول ۴-۴) و همچنین مقایسه آن با باطله‌های فرآوری معادن دیگر که در (شکل ۴-۴) ارائه شده است، مشخص گردید باطله‌های موجود در سد باطله کوشک دارای غلظت بالای عناصر بالقوه سمی بوده و برای محیط زیست مخاطره آمیز می‌باشد.



شکل ۴-۴. نمودار عنکبوتی مقایسه غلظت عناصر در باطله‌های معدنی

اکسیداسیون و متعاقب آن انحلال پیریت و دیگر سولفیدهای حاوی آهن، منبع اصلی آهن در باطله‌های حاصل از فرآوری کانسنگ‌های فلز پایه است (Nejeschlebova *et al.*, 2015). منابع آرسنیک در باطله‌های فرآوری، پیریت غنی از آرسنیک، آرسنوپیریت (FeAsS) و رآلگار (As_4S_3) است (Lindsay *et al.*, 2015). همچنین در طی اکسیداسیون کانی آرسنوپیریت در باطله‌ها، کانی اسکرودیت ($\text{Fe}^{3+} [\text{AsO}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به‌طور ثانویه تشکیل می‌شود. انحلال‌پذیری اسکرودیت در pHهای بسیار کم، بالا می‌باشد. حلالیت این کانی در $\text{pH}=4$ به حداقل می‌رسد و با افزایش pH مجدداً انحلال‌پذیری آن افزایش می‌یابد. انحلال‌پذیری اسکرودیت در محدوده‌ی وسیعی از pH، منجر به آزادی آرسنیک به آب‌های منفذی باطله‌ها می‌گردد (Krause and Ettel 1988). آلومینیم موجود در زون اکسیدی باطله‌ها از هوازدگی و اکسیداسیون کانی‌های آلومینوسیلیکاتی (مثل رس‌ها) یا از انحلال کانی‌های ثانویه (مثل آلونیت $(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$) منشأ می‌گیرد (McGregor *et al.*, 1998). منشأ روی موجود در زون اکسیدی باطله‌ها، از اکسیداسیون و انحلال اسفالریت و

اسمیتزونیت ($ZnCO_3$) است، این کانی‌ها در بردارنده مقادیر جزئی کادمیم نیز می‌باشند. حضور هم‌زمان کادمیم و روی در نمونه‌های باطله، بیانگر این موضوع است که اکسیداسیون اسفالریت و انحلال متعاقب آن، منبع احتمالی عناصر کادمیم و روی در باطله‌های کوشک است. لازم به ذکر است که مقداری از غلظت‌های روی، ممکن است در اثر استفاده از سولفات‌های روی در فرآیند استخراج منشأ گرفته باشد. کروم موجود در نمونه‌های باطله احتمالاً مرتبط به حضور کانی سرپانتین $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ حاوی کروم و کانی‌های ثانویه تشکیل شده در زون اکسیدی، از جمله کروکوئیت ($PbCrO_4$) است. نیکل و کبالت موجود در نمونه‌های باطله احتمالاً از اکسیداسیون انحلال پنتلاندیت $(NiFe)_9S_8$ ، پیریت و اکسیدهای آهن حاوی نیکل نشأت گرفته‌اند. اکسیداسیون و انحلال کالکوپیریت ($CuFeS_2$) منبع اصلی عنصر مس در نمونه‌های باطله است. با این وجود مقادیری از غلظت‌های مس احتمالاً ناشی از کاربرد سولفات مس در فرآیند کانه‌آرایی و تغلیظ کانسنگ است. منشأ اصلی سرب در باطله‌های حاصل از فرآوری کانسنگ‌های سرب و روی، کانی گالن (PbS) است. سرب فلزی با سمیت بالا است که به‌صورت گسترده، موجب آلودگی زیست‌محیطی و مشکلات سلامتی برای موجودات زنده می‌شود. منگنز موجود در زون اکسیدی باطله‌های معدنی مورد مطالعه، احتمالاً ناشی از حضور کانی‌های حاوی منگنز شامل پیروکسن، کلریت، آمفیبول و کربنات‌ها است.

۴-۵- کانی‌شناسی باطله‌های معدن سرب و روی کوشک

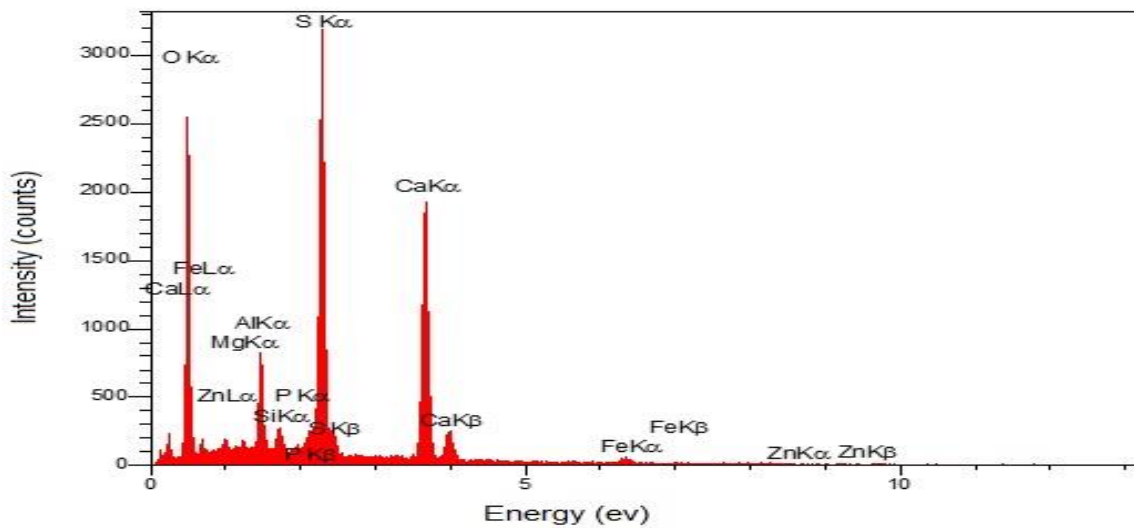
کانی‌شناسی مناطق اکسیداسیون، شواهد فراوانی از نحوه حضور فلزات و شبه‌فلزات و همچنین حضور کانی‌های ثانویه تشکیل شده فراهم می‌کند. همچنین این مناطق منبع مهمی از اطلاعات در مورد تغییر شکل کانی‌ها و الگوهای مهاجرت عناصر ارائه می‌کنند (Marescotti *et al.*, 2012). جهت بررسی کانی‌شناسی زون اکسیدی سد باطله کوشک از آنالیزهای XRD و SEM-EDX استفاده شد.

همچنین با مطالعات کانه‌نگاری، حضور کانی‌های تشخیص داده شده در آنالیزهای دستگاهی مورد تأیید قرار گرفت.

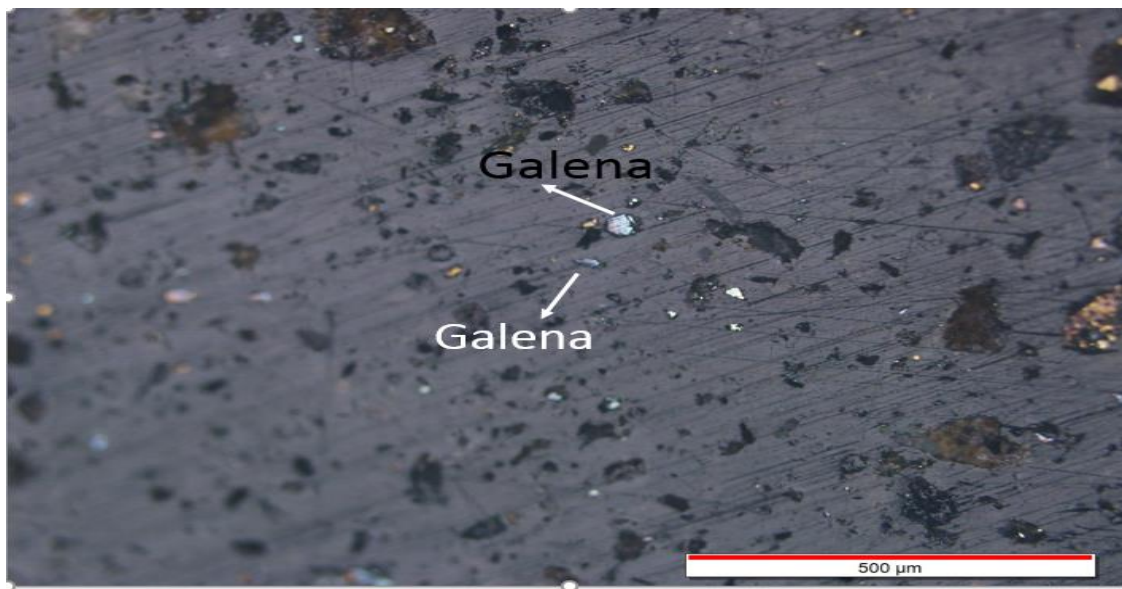
به‌طور کلی، بررسی مقاطع صیقلی، نشانگر حضور کانی‌های پیریت، اسفالریت، گوتیت و گالن در نمونه‌های باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک است. نتایج آنالیز XRD هم نشان می‌دهد که مهم‌ترین کانی‌های موجود در نمونه‌ها عبارتند از پیریت، اسفالریت، سیدریت، کلسیت، دولومیت، ژیپس، کوارتز، موسکویت، سرپانتیت، روتیل، آلونیت، ناتروآلونیت، ژاروسیت، فری‌هیدریت و مگنتیت. تصاویر SEM مربوط نیز حضور این کانی‌ها را مورد تأیید قرار داده است. همچنین در بررسی مقاطع توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM-EDX) عناصر (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si, Zn) شناسایی شد (شکل ۴-۵)، طیف‌های SEM مربوط به هر عنصر به ترتیب حروف لاتین روی تصاویر، در پیوست ارائه گردیده است. در ادامه به بررسی مفصل مطالعات کانی‌شناسی پرداخته می‌شود.

بر اساس مطالعات کانه‌نگاری، کانی گالن به‌صورت بلورهای بی‌شکل در نمونه‌های باطله فرآوری مورد مطالعه حضور دارد (شکل ۴-۶). با این وجود، گالن در طیف‌های EDX تشخیص داده نشده است (شکل ۴-۵). عدم تشخیص سرب در طیف‌های EDX را می‌توان احتمالاً به تشابه پیک این عنصر با گوگرد نسبت داد (Newbury, 2009). گالن نسبت به کانی‌های سولفیدی دیگر واکنش‌پذیری کمتری دارد، این موضوع به‌دلیل عوامل زیر می‌باشد (Lin, 1997):

۱- ثبات بالاتر ساختار بلوری گالن نسبت به کانی‌های سولفیدی دیگر، ۲- فقدان آهن در ساختار گالن، ۳- تشکیل کانی‌هایی با حلالیت کم، مانند سروسیت ($PbCO_3$) یا آنگلیت ($PbSO_4$)، که از اکسیداسیون بیشتر گالن جلوگیری می‌کنند. بنابراین می‌توان بیان کرد که حضور گالن در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک در تولید زهاب اسیدی نقش حائز اهمیتی ندارد.



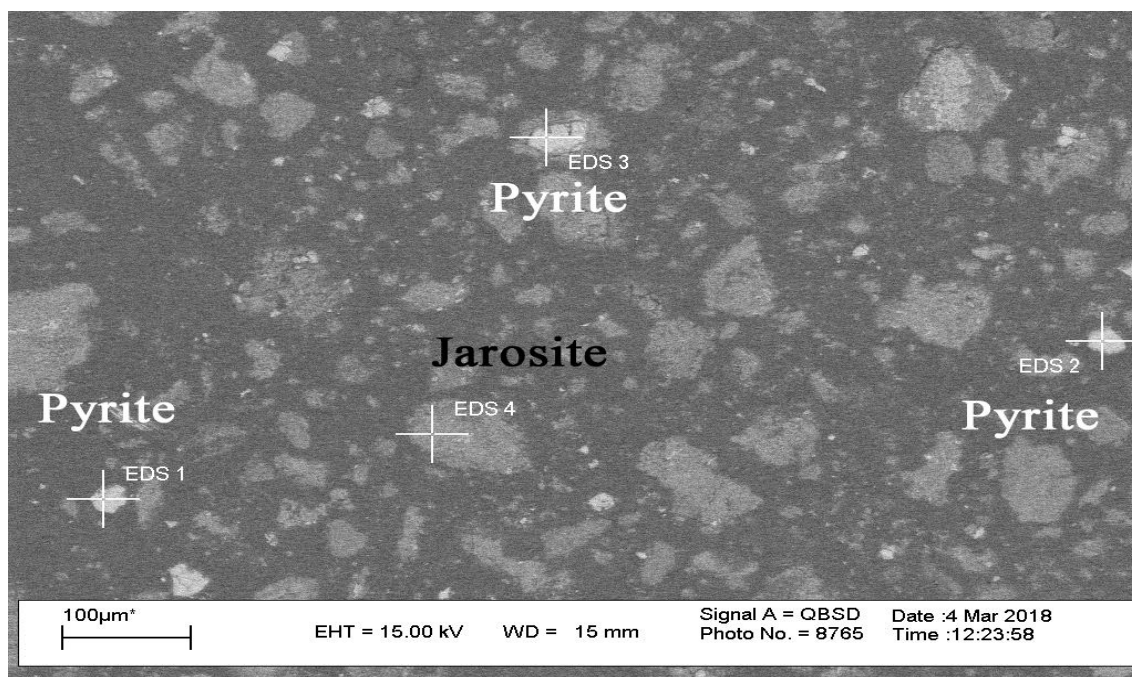
شکل ۴-۵. گراف‌های تعیین شده از عناصر موجود در باطله‌های معدن کوشک در آنالیز SEM-EDX



شکل ۴-۶. تصویر مقطع صیقلی از حضور کانی گالن در باطله‌های معدن سرب و روی کوشک

بر اساس مطالعه مقطع صیقلی شکل ۴-۸، بررسی تصاویر SEM (شکل ۴-۷ و ۴-۹)، و نتایج آنالیز XRD (شکل ۴-۱۰)، کانی سولفیدی اصلی در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک، پیریت (FeS_2) است. از مهم‌ترین عوامل کانی‌شناسی مؤثر بر هوازدگی و اکسیداسیون پیریت، اندازه ذرات (مساحت سطحی ذرات و تخلخل)، شکل بلور، میزان تبلور، نقص‌های بلوری و ساختاری و حضور سایر عناصر در پیریت می‌باشد (Lottermoser, 2007). بر اساس تصاویر SEM-EDX (شکل ۴-۷، ۴-۹ و ۴-۲۷)، کانی‌های پیریت موجود در زون اکسیدی سد باطله معدن سرب و روی کوشک، دارای ذرات

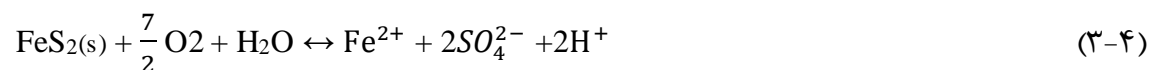
ریز (۲، ۲۰ و ۱۰۰ میکرومتری) و شکستگی می‌باشد که این موضوع سبب تشدید اکسیداسیون می‌گردد. از سوی دیگر، مطابق تصاویر به‌دست آمده از کانی‌شناسی باطله‌های کوشک، کانی پیریت موجود در باطله‌ها به صورت بی‌شکل حضور دارد. بلورهای بی‌شکل نسبت به بلورهای مکعبی واکنش‌پذیری بالاتری دارند و سهم بیشتری در تولید زهاب اسیدی ایفا می‌کنند.



شکل ۴-۷. تصویر SEM-EDX، حضور بلورهای بی‌شکل پیریت در باطله‌های معدن کوشک

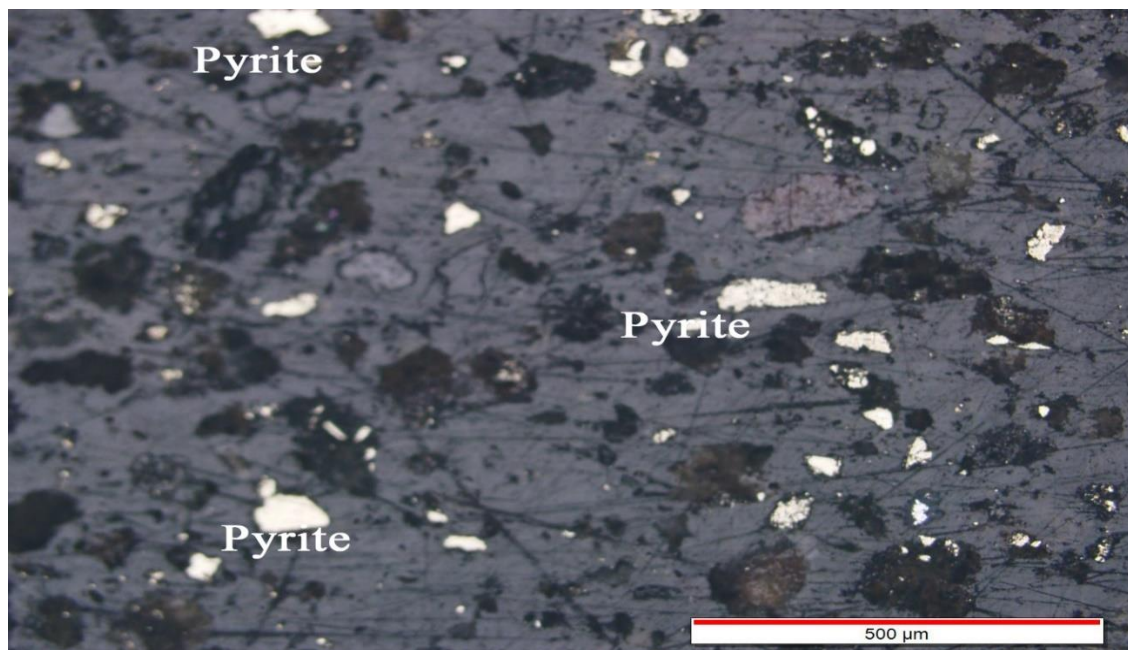
همچنین بر اساس گراف‌های EDS، وجود عناصر به‌صورت ادخال در بلورهای پیریت تعیین گردید. علاوه بر این، همانطور که بیان شد معدن سرب و روی کوشک در منطقه‌ای گرم و خشک واقع شده، بنابراین اکسیداسیون پیریت در اثر گرما و تبخیر، به بالاترین صورت می‌تواند رخ دهد.

اکسیداسیون پیریت زمانی که سطح این کانی در زون اکسیدی در معرض اکسیژن جوئی و آب قرار گیرد رخ می‌دهد (Ljungberg and Ohlander. 2000):

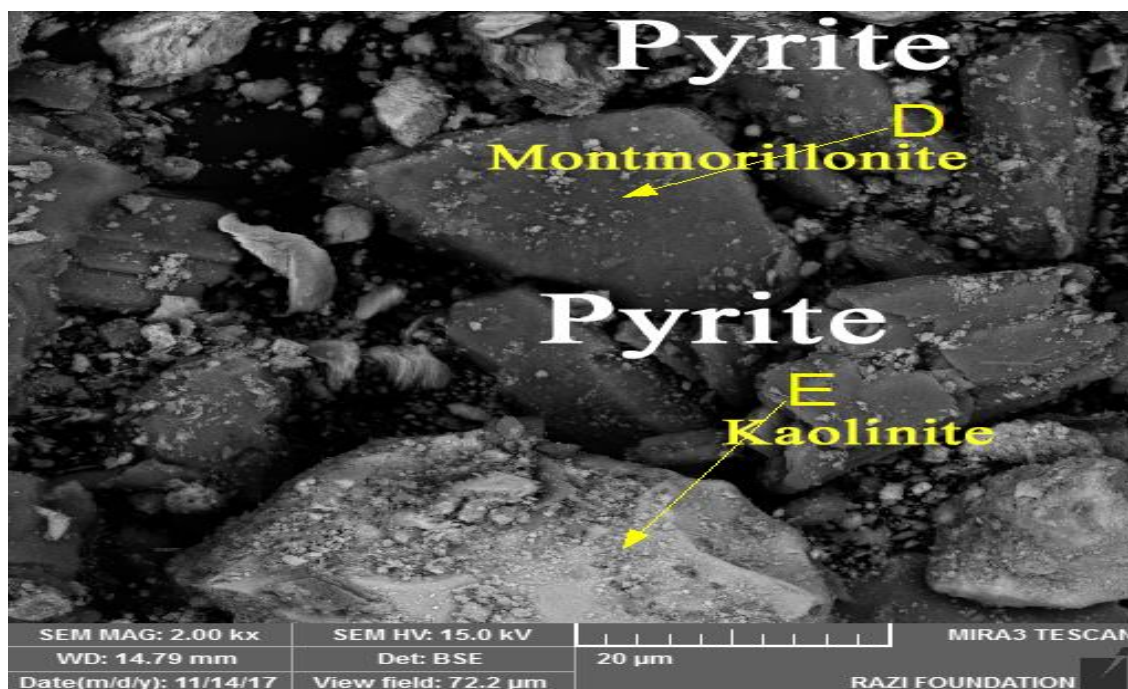


این واکنش سبب رها شدن آهن فرو، سولفات و یون H^+ در آب‌های منفذی باطله‌ها می‌شود. همچنین عناصر جزئی که به‌صورت ناخالصی در پیریت موجود است از طریق اکسیداسیون پیریت به محیط رها می‌گردد. نگرانی اولیه در سد باطله کوشک برای اسید تولید شده و آزادی سولفات، آهن و

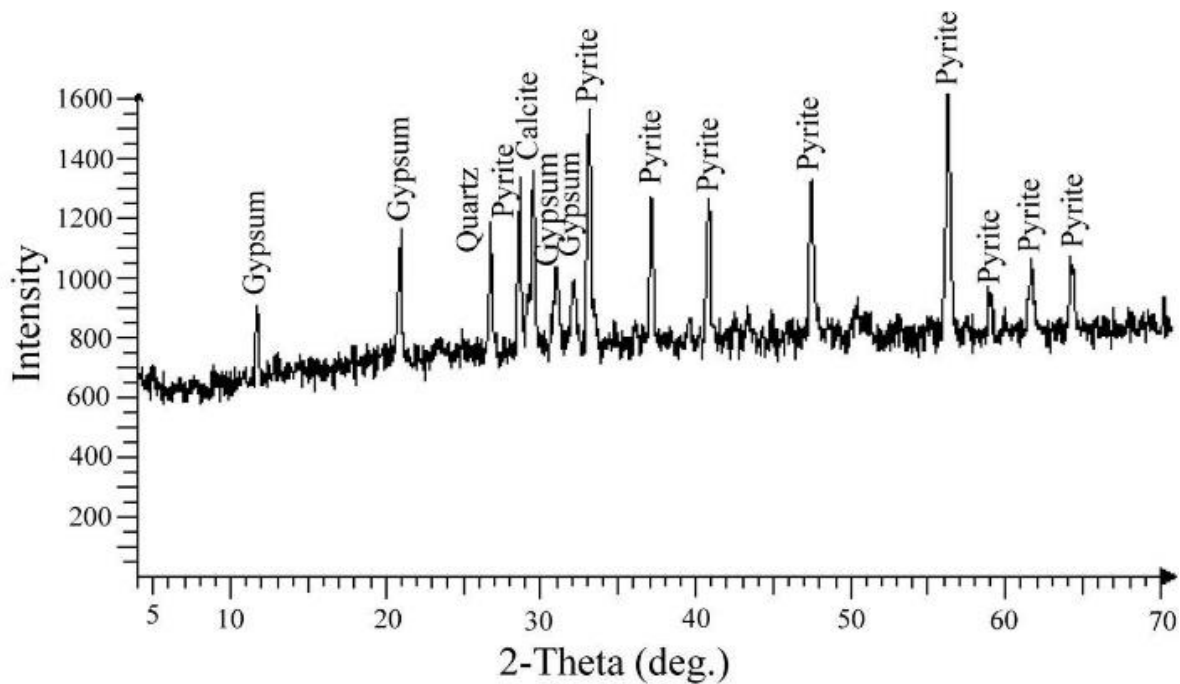
فلزات حل شده به صورت کلی مربوط به اکسیداسیون پیریت است، هر چند سایر کانی‌های سولفیدی حاوی آهن مانند اسفالریت (به ویژه نوع آهن دار $(Zn, Fe)S$)، سیدریت ($FeCO_3$) و آرسنوپیریت ($FeAsS$) نیز می‌توانند به تولید آب منفذی با غلظت بالای فلزات کمک کنند.



شکل ۴-۸. تصویر مقطع صیقلی از حضور کانی پیریت در باطله‌های معدن سرب و روی کوشک



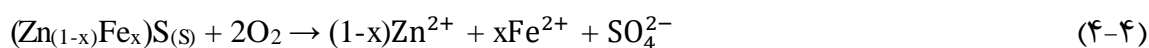
شکل ۴-۹. تصویر SEM-EDX مربوط به حضور کانی پیریت در نمونه‌های باطله کوشک



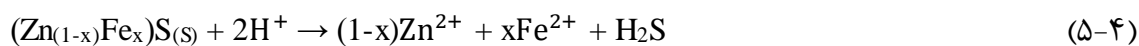
شکل ۴-۱۰. گراف‌های XRD نمونه عمقی C6

بررسی مقاطع صیقلی (شکل ۴-۱۱) و تصاویر SEM (شکل ۴-۱۲)، نشان‌دهنده حضور اسفالریت در نمونه‌ها است.

اکسیداسیون اسفالریت توسط O_2 به شکل زیر رخ می‌دهد (Lindsay *et al.*, 2015):

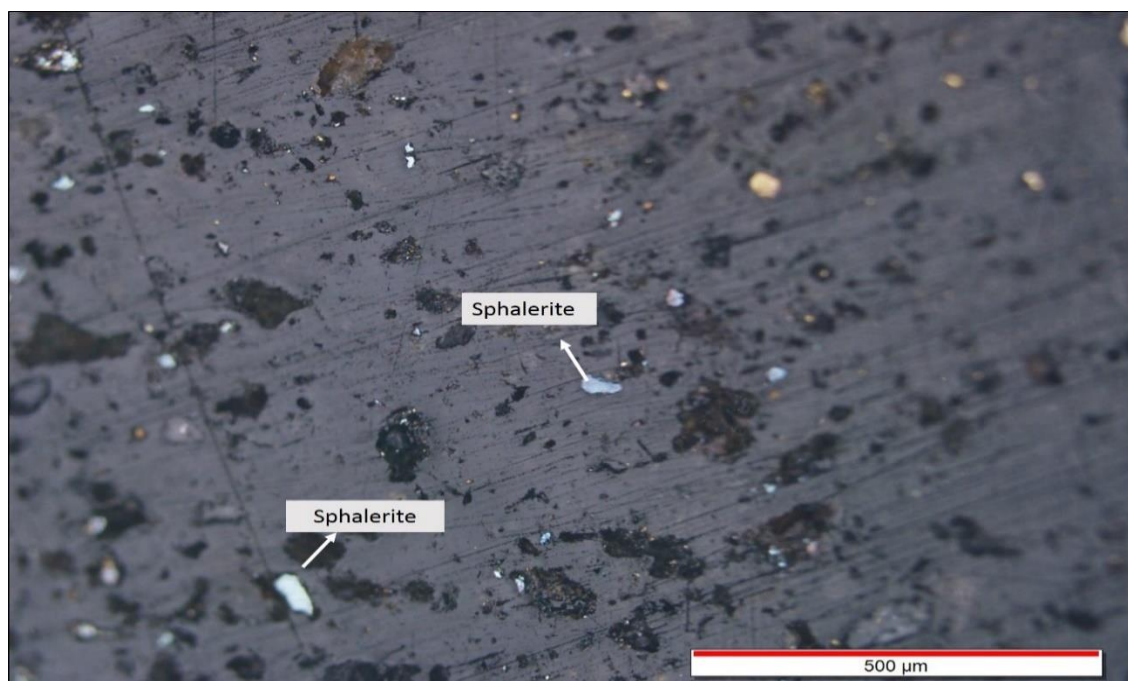


آهنگ اکسیداسیون اسفالریت، در مراحل اولیه سریع است ولی با گذشت زمان کاهش می‌یابد. علاوه بر این، نرخ اکسیداسیون در اسفالریت‌های حاوی آهن بالا، بیشتر است (Buckley *et al.*, 1989). اسفالریت در شرایط اسیدی حل شده و تولید H_2S می‌کند.

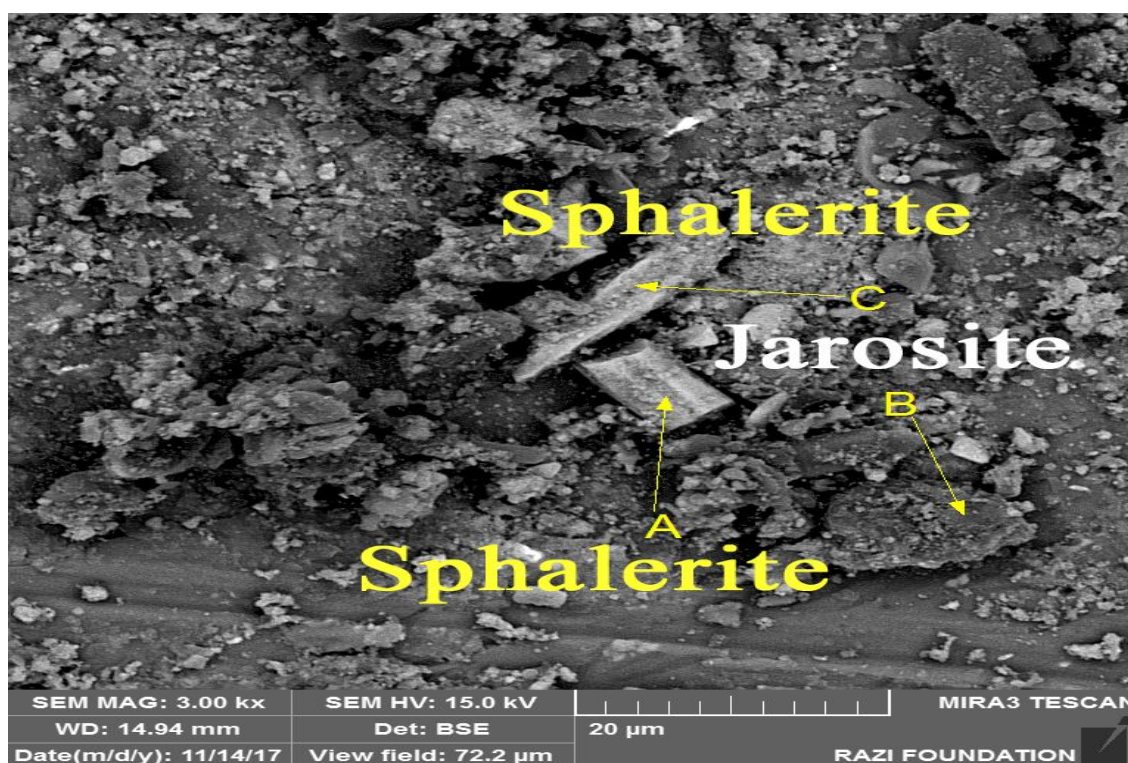


علاوه بر آهن، سایر عناصر به ویژه منگنز، کادمیم و جیوه نیز ممکن است به صورت ناخالصی در اسفالریت موجود باشند. بنابراین در زون اکسیدی باطله‌ها، تحت شرایط اسیدی، مقدار اسفالریت

به طور رایج کاهش یافته و در نتیجه گونه‌های گوگرد، روی، آهن، منگنز، کادمیم و جیوه وارد آب‌های منفذی باطله‌ها می‌شود.

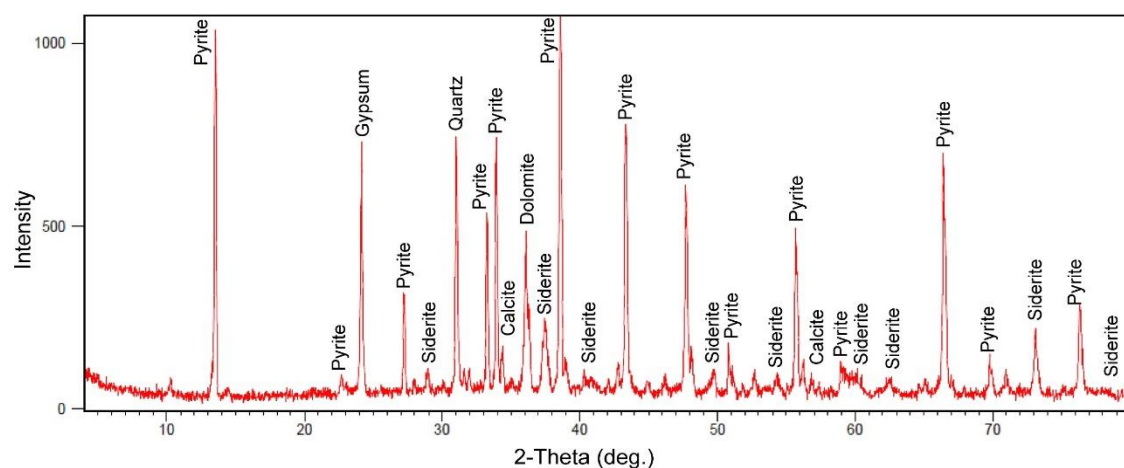


شکل ۴-۱۱. تصویر مقطع صیقلی از کانی اسفالریت در باطله‌های معدن کوشک

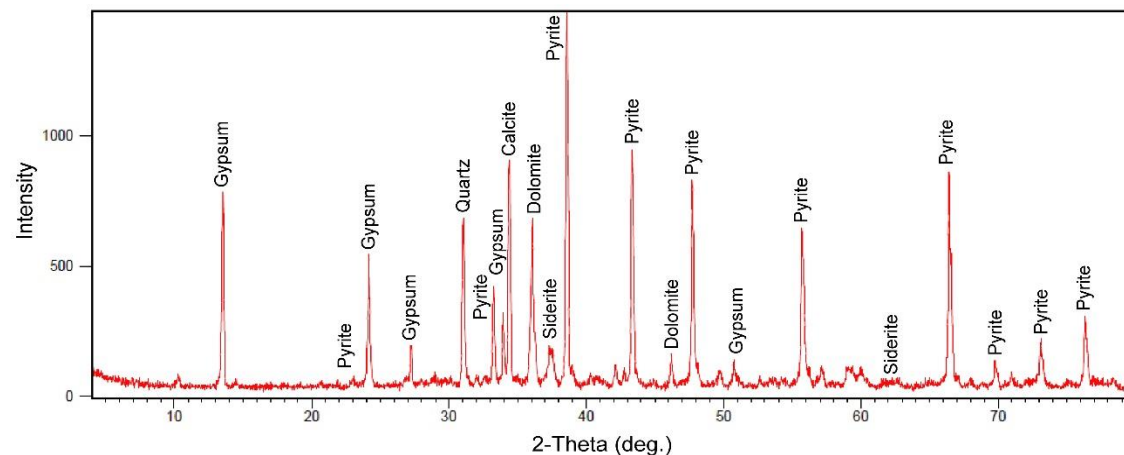


شکل ۴-۱۲. تصویر SEM-EDX مربوط به حضور کانی اسفالریت و ژاروسیت در نمونه‌های باطله معدن کوشک

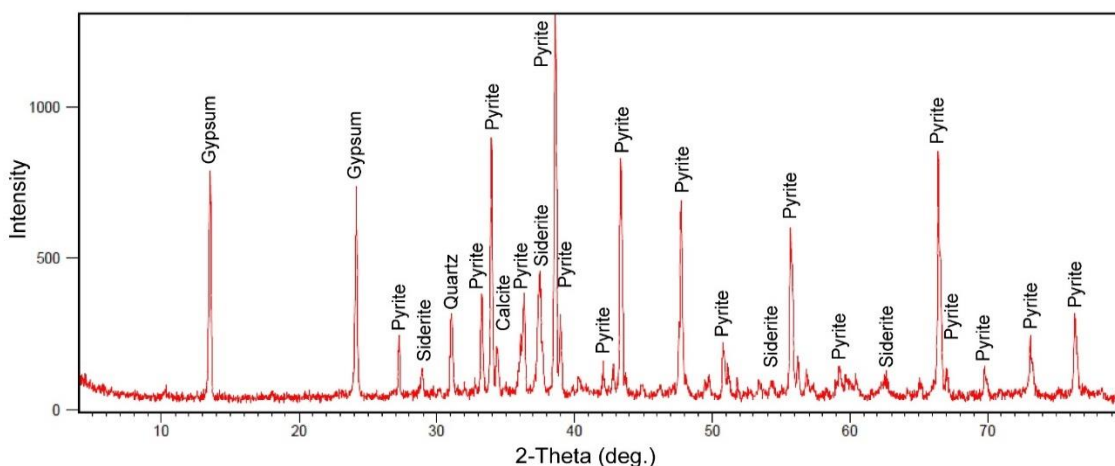
آنالیزهای کانی‌شناسی نشانگر حضور سیدریت در باطله‌های زون اکسیدی سد باطله کوشک می‌باشد (شکل‌های ۴-۱۳، ۴-۱۴ و ۴-۱۵). در pHهای اسیدی، سیدریت از طریق هیدرولیز آهن فریک آزاد شده در آب منفذی باطله‌ها ممکن است پروتون اضافی تولید کند، که می‌تواند پیریت را اکسید کند و به اسیدی شدن محیط کمک کند (Smuda *et al.*, 2007). در حالی که در زیر لایه‌های سخت و سیمانی‌شده، آهن حل‌شده عمدتاً به صورت آهن فرو حضور می‌یابد، غلظت‌های آهن فرو حل‌شده در زون اکسیدی ممکن است به صورت بخشی، توسط ته‌نشینی و رسوب سیدریت خنثی و میرا شود. ته‌نشینی و میرایی احتمالی سیدریت از طریق واکنش زیر رخ می‌دهد (Mc Gregor *et al.*, 1998):



شکل ۴-۱۳. گراف‌های XRD نمونه عمقی C2



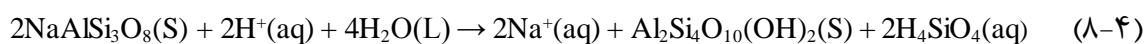
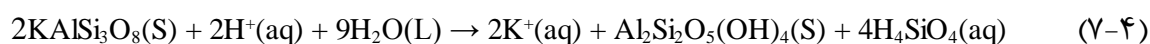
شکل ۴-۱۴. گراف‌های XRD نمونه عمقی C10



شکل ۴-۱۵. گراف‌های XRD نمونه عمقی C13

بر اساس مطالعات کانی‌شناسی، مهم‌ترین کانی گانگ در باطله‌های معدنی کوشک کوارتز (SiO_2) است. کانی‌های آلونیت، آلکالی فلدسپار (آلبیت و ارتوکلاز)، موسکویت، سرپانتیت، کائولینت، مونت-موریونیت و روتیل در مقادیر کمتر حضور دارند (شکل‌های ۴-۹، ۴-۱۶، ۴-۱۷ و ۴-۱۸).

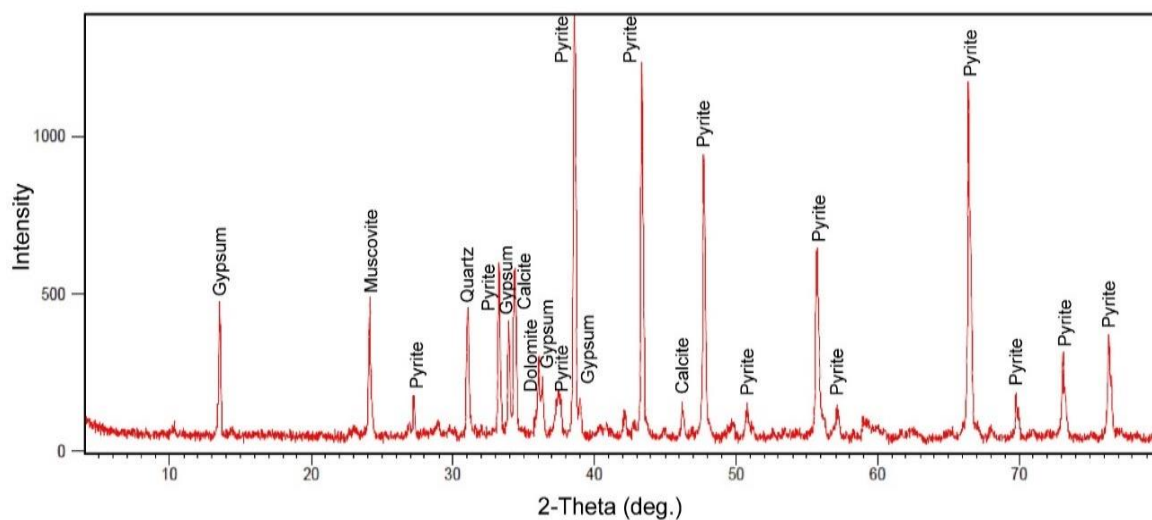
پیک‌های وسیع و کم ارتفاعی که در اطراف گراف‌های 2θ 20° در نمونه‌های XRD مشاهده می‌شود (شکل‌های ۴-۱۷ و ۴-۱۸)، نشان‌دهنده مواد ضعیف بلورین یا آمورف (به‌ویژه هیدروکسیدهای آلومینیم) است (Berger et al., 2000). با توجه به واکنش‌های هیدرولیز و انحلال کانی‌های آلومینوسیلیکاتی و هیدروکسیدهای آلومینیم، در طی واکنش‌های تولید و خنثی‌سازی اسید، عناصر آلومینیم و سیلیسیم وارد آب‌های منفذی باطله‌ها می‌شوند (Munk et al., 2002). همچنین اکسیداسیون کانی‌های آلومینوسیلیکات علاوه بر آلومینیم و سیلیسیم، فلزات دیگری مثل آهن، کلسیم، سدیم، پتاسیم، منیزیم و منگنز را وارد آب‌های منفذی می‌کنند. انحلال و آزادی این عناصر، در افزایش pH زهاب در سد باطله و جذب و ته‌نشینی عناصر بالقوه سمی در ساختار کانی‌های ثانویه تشکیل شده نقش ایفا می‌کنند (Puura and Neretnieks, 2000):



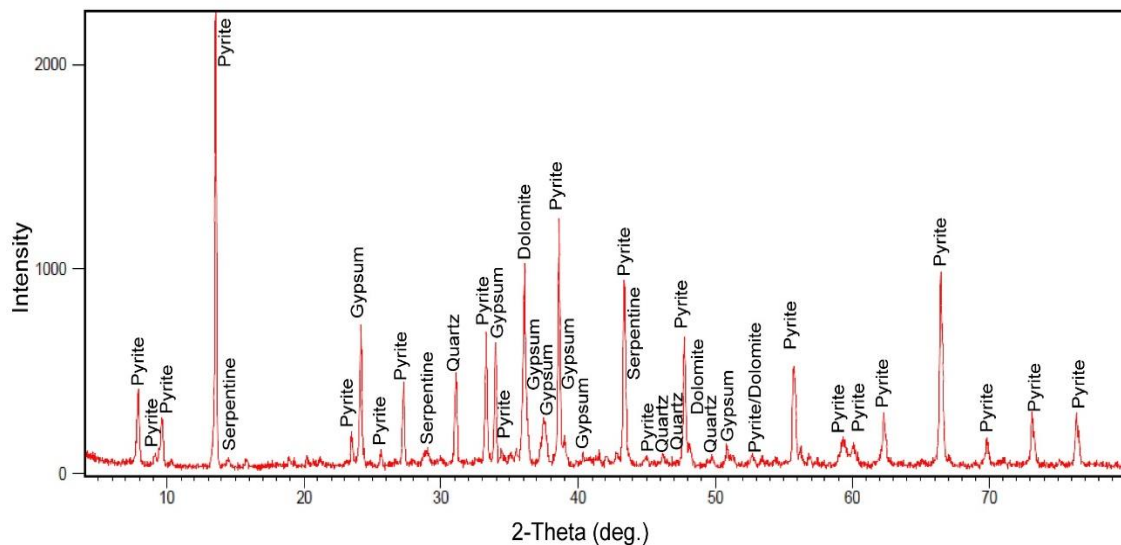
رفتار آلومینیم مشابه رفتار آهن است و این عنصر تمایل دارد در pH های اسیدی تا خنثی به صورت هیدروکسیدها، اکسی هیدروکسیدها و اکسی هیدروکسی سولفات‌ها در آب منفذی باطله‌ها ته‌نشین شود. انحلال و اکسیداسیون این ترکیبات به تولید کانی‌های رسی، کاتیون‌های حل شده، اسید سیلیک، مصرف یون هیدروژن و تولید کانی‌های ثانویه منجر می‌شود (Nordstrom and Alpers, 1999).



شکل ۴-۱۶. تصویر SEM-EDX از کانی‌های کوارتز و کلسیت به همراه مقادیر جزئی از اسفالریت



شکل ۴-۱۷. گراف‌های XRD نمونه سطحی B11



شکل ۴-۱۸. گراف‌های XRD نمونه سطحی B15

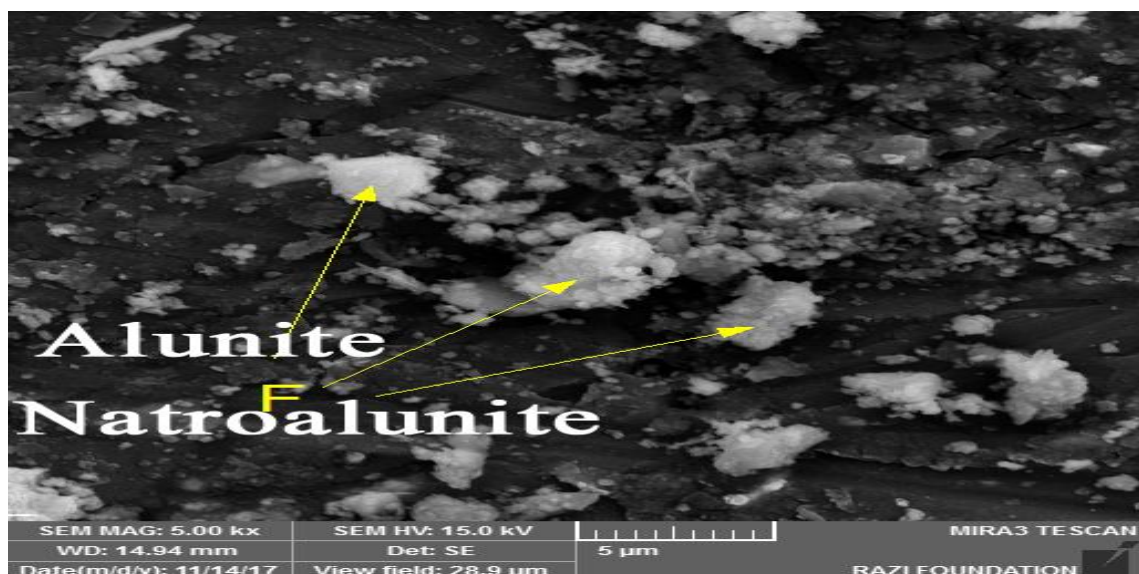
بر اساس مطالعات کانی‌شناسی، اکسیدهای آهن، اکسی‌هیدروکسیدهای سولفات آهن و هیدروکسیدهای فریک شامل گوتیت (FeOOH)، مگنتیت (Fe_3O_4)، فری‌هیدریت ($(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$)، ناتروآلونیت ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)، ژاروسیت ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) و فازهای آمورف دیگر، کانی‌های ثانویه تشکیل شده در سطح باطله‌ها است (شکل‌های ۴-۱۶، ۴-۱۹، ۴-۲۰، ۴-۲۱، ۴-۲۲ و ۴-۲۳). به‌طور کلی، تشکیل فازهای ثانویه مذکور در اثر اکسیداسیون کانی‌های تولید کننده اسید (به ویژه پیریت) رخ می‌دهد و فعالیت باکتری‌ها، باعث تسریع این واکنش‌ها می‌شود (Jambor, 1999). همچنین اکسیداسون کانی بودانتیت ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)\text{OH}_6$) نیز می‌تواند به تشکیل محلول‌های جامد بین آلونیت ($\text{KA}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)، ناتروآلونیت، ژاروسیت و پلمبوژاروسیت ($\text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$) در زون اکسیدی سدهای باطله منجر شود (Scott, 1987).

در pHهای پایین، اولین کانی‌های ثانویه تشکیل شده که در جذب و میرایی فلزات سنگین از آب‌های منفذی باطله‌ها مؤثرند، کانی‌های گروه آلونیت می‌باشند (Lottermoser, 2007). در محیط اسیدی سد باطله، در pHهای کمتر از ۳، فعالیت بالای یون هیدروژن، سولفات و اکسیژن موجب تشکیل کانی‌های گروه آلونیت می‌شود. آلونیت به‌صورت اولیه، نیز تشکیل شده و دارای پتاسیم بالایی است و

حضور این کانی به صورت اولیه مرتبط به ورود محلول‌های گرمابی به کنسار می‌باشد (Wanty *et al.*, 1999).

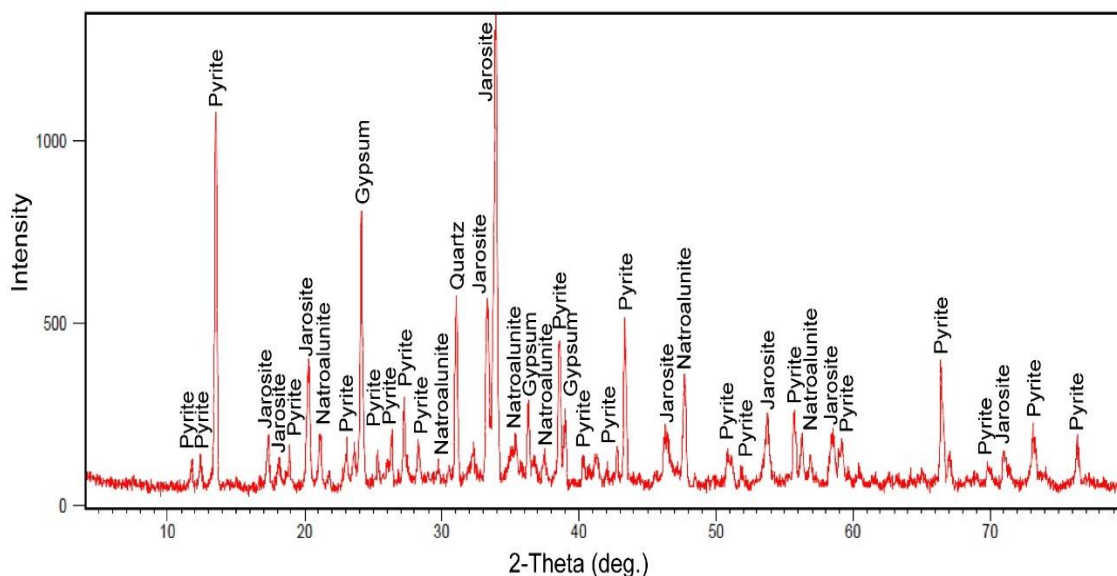
در زون اکسیدی سد باطله ناتروآلونیت به صورت ثانویه تشکیل شده است. تشکیل ناتروآلونیت می‌تواند ناشی از انحلال کانی‌های پلاژیوکلاز سدیم‌دار و فراهم شدن مقادیر قابل ملاحظه سدیم باشد. از سوی دیگر، استفاده از سدیم به‌عنوان بازدارنده سولفیدی در فرآیند کانه‌آرایی می‌تواند مورد نیاز برای تشکیل کانی ثانویه ناتروآلونیت را فراهم کند (Sracek *et al.*, 2010).

مطالعات کانی‌شناسی نشانگر حضور ژاروسیت (کانی هیدراته سولفات پتاسیم و آهن) در نمونه‌های باطله معدن سرب و روی کوشک است. این کانی ثانویه، به شکل غیرمستقیم از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی به‌ویژه پیریت و همچنین کانی‌های سیلیکاتی تشکیل می‌گردد. همچنین در خلال تماس باطله‌ها با اکسیژن و شرایط اکسیدی، سدیم جایگزین پتاسیم شده و ناتروژاروسیت به صورت ثانویه تشکیل می‌گردد (Forray *et al.*, 2014). در رابطه زیر انحلال موسکویت و تشکیل ژاروسیت بیان شده است (Moncur *et al.*, 2005):



شکل ۴-۱۹. تصویر SEM-EDX از تشکیل کانی آلونیت و اکسیدهای سفید رنگ آلومینیم در باطله‌های معدن کوشک

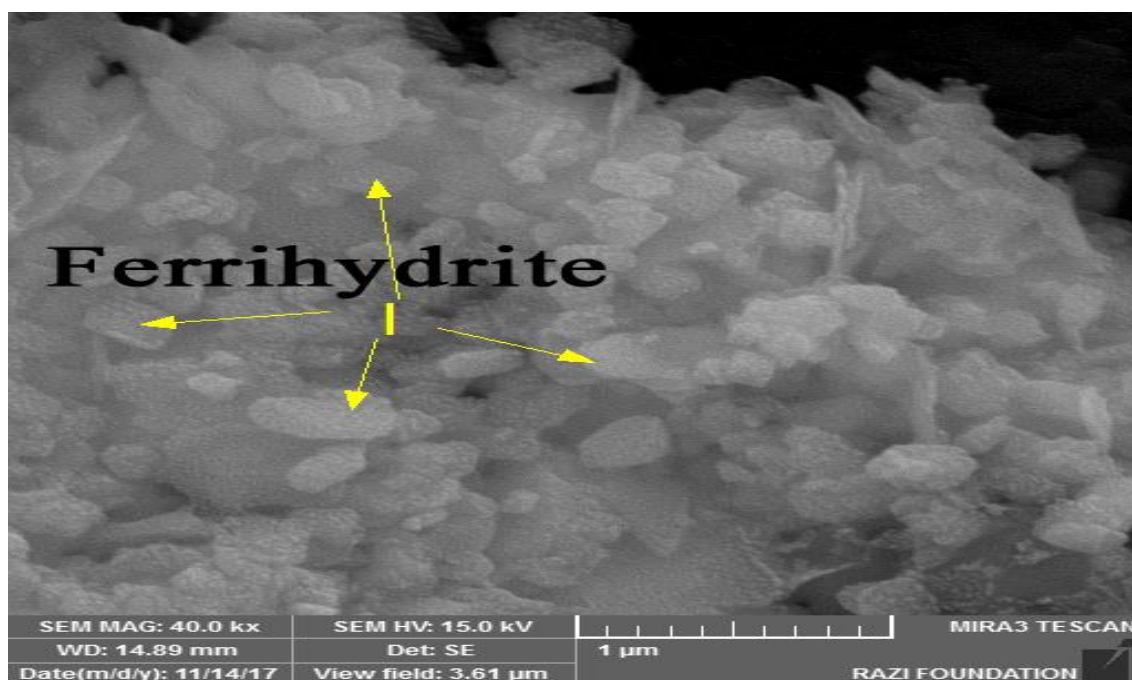
ژاروسیت به صورت نهشته‌های ثانویه زرد مایل به قهوه‌ای همراه با نهشته‌های مایل به زرد گونه‌های نیمه شکل‌دار آهن، در pHهای کمتر از ۲/۵ در سد باطله کوشک تشکیل شده است. حداکثر حضور ژاروسیت در hardpanها یا لایه‌های سخت رخ می‌دهد (Bigham and Murad, 1997). تعداد بالایی از کاتیون‌های دو ظرفیتی از جمله کادمیم، مس، سرب و روی می‌توانند در ساختار ناتروآلونیت و ژاروسیت هم‌رسوب یا گنجانده شوند و به صورت موقت میرا شوند. این عناصر معمولاً جایگزین پتاسیم، سدیم، آلومینیم و آهن می‌شوند (Romero *et al.*, 2007).



شکل ۴-۲۰. گراف‌های XRD نمونه عمقی C3

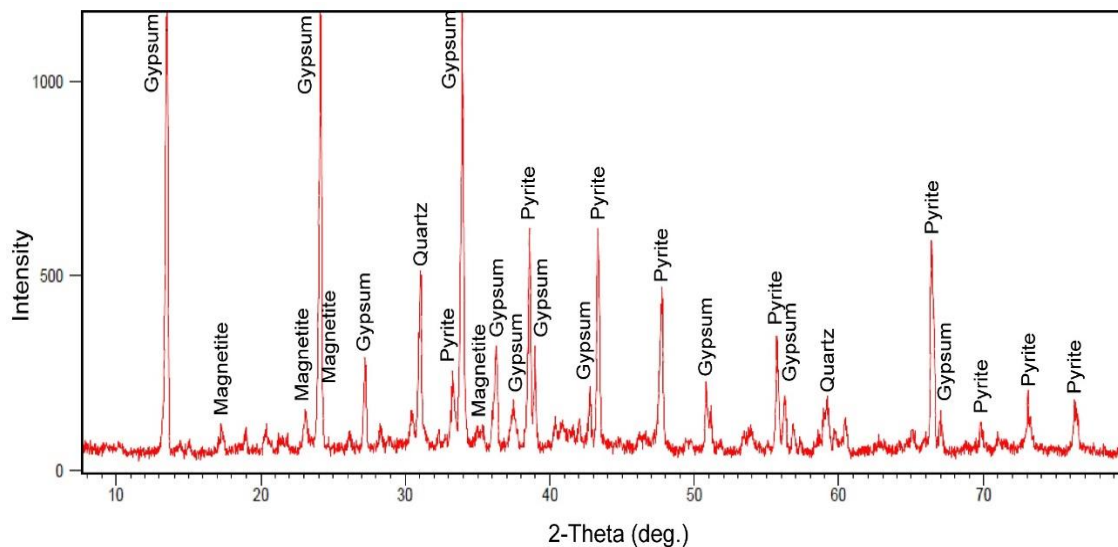
یکی از مهم‌ترین کانی‌های حاصل از فرآیندهای زیستی که از زهاب و لجن‌های اسیدی موجود در سد باطله کوشک ته‌نشین می‌شود، کانی فری‌هیدریت است. اشکال فری‌هیدریت به صورت کانی‌های ضعیف بلورین و آمورف در آب منفذی و سطح بالایی زون اکسیدی باطله‌ها به‌طور مستقیم از گونه‌های آهن فریک محلول، در pHهای ۴ تا ۵ و در دمای اطاق ته‌نشین می‌شوند. در این pHها شرایط برای زیستن و فعالیت باکتری‌ها و میکروارگانیسم‌ها از جمله (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Gallionella ferruginea*) مهیا است (Schippers *et al.*, 1995). فری‌هیدریت‌های ضعیف بلورین در ارتباط با این باکتری‌ها توسعه می‌یابند. دیواره این باکتری‌ها دارای مقادیر بالایی از آهن و مقادیر

جزئی سیلیس، کلسیم، آلومینیم، فسفر و گوگرد است. (Kim *et al.*, 2002). مطالعات کانی‌شناسی حضور این کانی را در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک نشان می‌دهد (شکل ۴-۲۱). با توجه به بالا بودن مقادیر کلسیم، سولفات و فسفر در باطله‌های معدن کوشک، باکتری‌های موجود در زون اکسیدی قادرند باعث جذب عناصر یا بلوری‌شدن آلومینیم، آهن، سیلیسیم، سرب و روی در باطله‌ها شوند و تشکیل فری‌هیدریت را افزایش دهند.

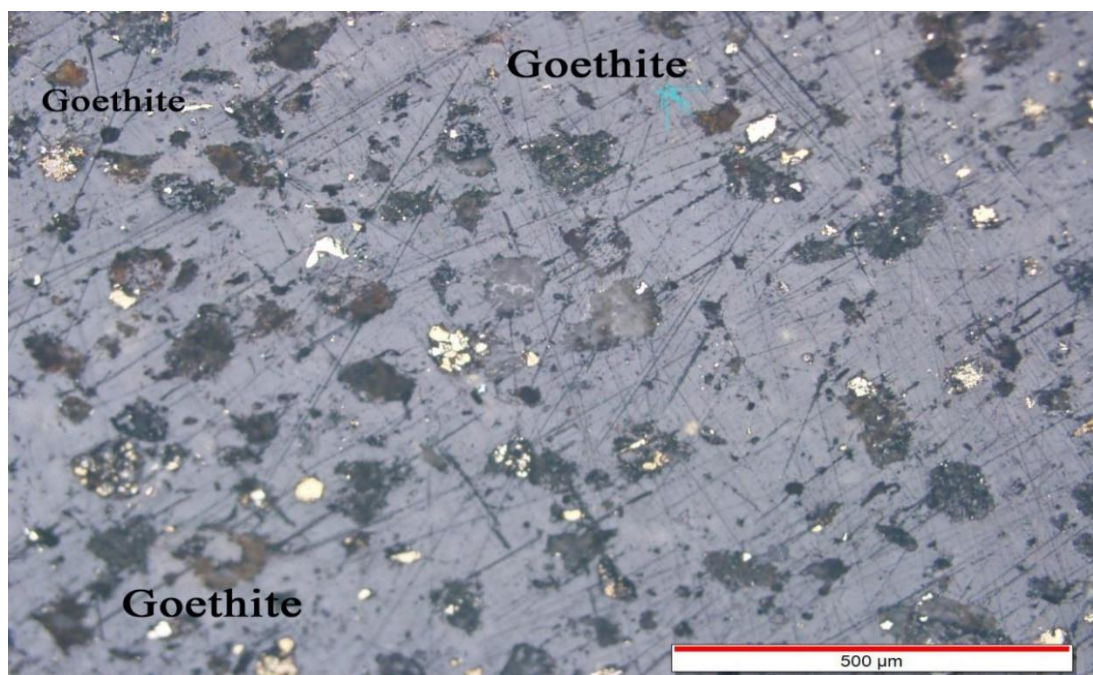


شکل ۴-۲۱. تصویر SEM-EDX از تشکیل کانی فری‌هیدریت در باطله‌های فرآوری معدن کوشک

با افزایش مقادیر pH، فری‌هیدریت می‌تواند به مگنتیت و هماتیت تغییر شکل دهد، که این کانی‌ها در برابر هوازدگی بسیار مقاوم‌تر هستند (Lottermoser and Ashley, 2006). با تغییر شکل فازهای با تبلور ضعیف (مثل فری‌هیدریت) به فازهای بسیار بلورین مثل مگنتیت و هماتیت، سطح مناطق قابل دسترسی برای جذب فلزات کاهش می‌یابد. این رخداد ممکن است باعث انتشار فلزاتی که قبلاً جذب یا هم‌رسوب با اکسیدهای آهن شده‌اند شود (Dokoupilova *et al.*, 2007). شکل‌های ۴-۲۲ و ۴-۲۳ نشانگر حضور کانی‌های مگنتیت و هماتیت در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک است.



شکل ۴-۲۲. گراف‌های XRD نمونه عمقی C7



شکل ۴-۲۳. تصویر مقطع صیقلی، حضور اکسیدهای آهن (گوتیت) در باطله‌های معدن کوشک

با این وجود، زمانی که مگنتیت یا هماتیت در سطح باطله‌ها تشکیل می‌شوند، در برابر انحلال و اکسیداسیون بسیار مقاوم بوده و آهن و فلزات گنجانده شده در ساختار آن‌ها بسیار غیر متحرک می‌شود (Vu and Moreau, 2015). مگنتیت و هماتیت عموماً در سایت‌هایی با اقلیم گرم و خشک تشکیل می‌شوند، و اکسی‌هیدروکسید اصلی در رسوبات قرمز رنگ تشکیل شده در بسترهای اکسیدی باطله‌ها هستند (Sracek *et al.*, 2010)، (شکل ۴-۲۴).



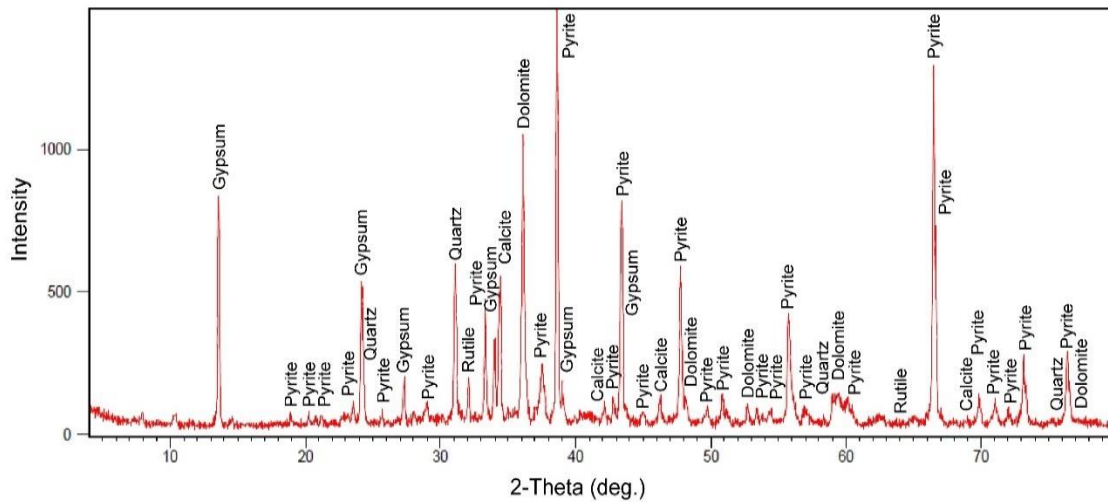
شکل ۴-۲۴. نمایی از تشکیل اکسیدهای قرمز رنگ آهن در سطح باطله‌های معدن سرب و روی کوشک

همچنین در pH های نزدیک به خنثی، اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز نیز در جذب و رسوب عناصر در سد باطله کوشک شرکت می‌کنند.

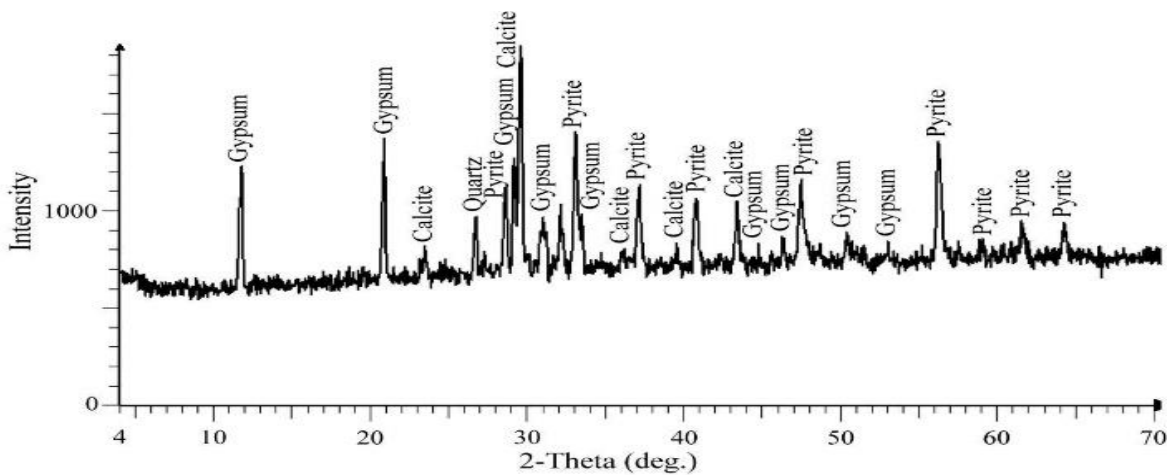
انحلال کلسیت (CaCO_3) و دولومیت $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ می‌تواند شرایط pH آب‌های منفذی باطله‌ها و زهاب اسیدی را به مقادیر خنثی برساند و در ته‌نشینی و عدم دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی نقش ایفا کنند (Souissi *et al.*, 2014). کلسیت و دولومیت در تمام نمونه‌های باطله آنالیز شده حضور دارند و عمدتاً به صورت اولیه تشکیل گردیده و مرتبط به سازندهای کربناتی میزبان کانسار کوشک است (شکل‌های ۴-۱۶، ۴-۲۵ و ۴-۲۶). معمولاً انحلال کلسیت در باطله‌ها، سبب ایجاد مقادیر pH در محدوده‌ی ۷/۵ - ۶/۵ در آب منفذی باطله‌ها می‌شود. کلسیم و منیزیم، توسط انحلال کانی‌های کربناته و آلومینوسیلیکات‌ها از طریق واکنش‌های بافرکننده pH در زون اکسیدی باطله‌ها آزاد می‌شوند. انحلال کلسیت در $\text{pH} < 6.5$ می‌تواند به صورت زیر توصیف شود (Smuda *et al.*, 2007):



و برای $\text{pH} > 6.5$



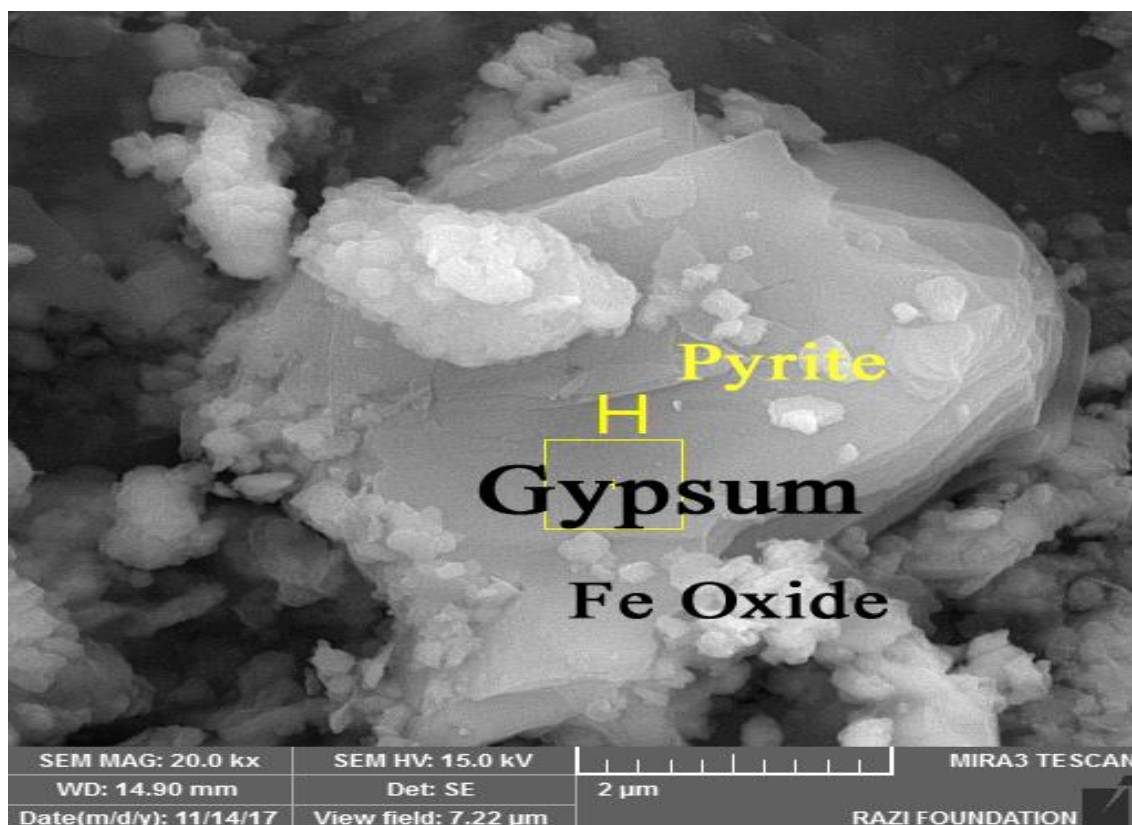
شکل ۴-۲۵. گراف‌های XRD نمونه سطحی B1



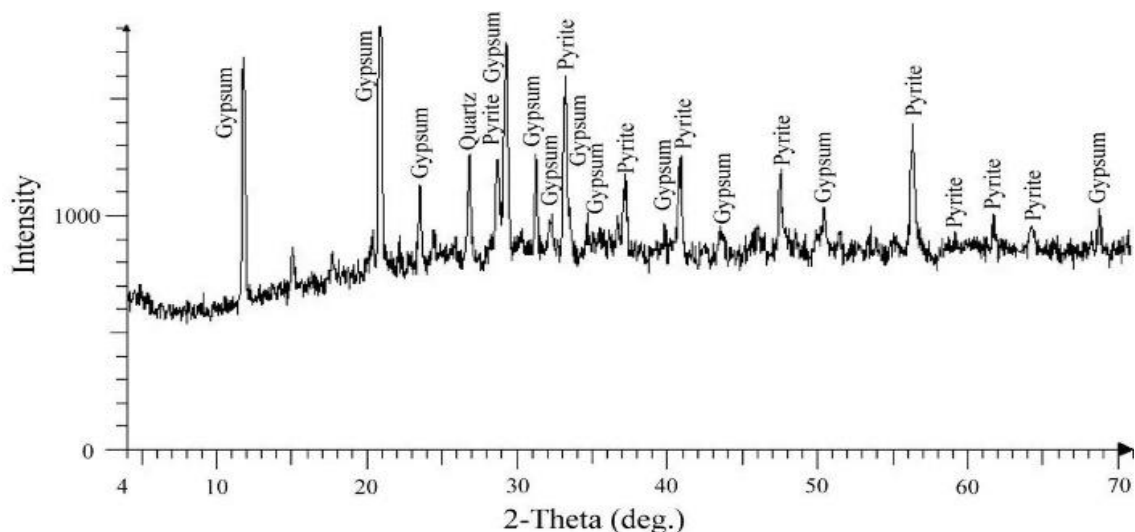
شکل ۴-۲۶. گراف‌های XRD نمونه عمقی C14

ژیپس به‌عنوان کانی ثانویه تشکیل شده در زون اکسیدی سد باطله کوشک، در تمام نمونه‌های مورد آنالیز XRD و SEM-EDX حضور دارد. ته‌نشینی و رسوب ژيپس در سطح باطله‌های کوشک، غلظت‌های کلسیم و سولفات را در زون اکسیدی کنترل می‌کند. حضور ژيپس در باطله‌های معدن سرب و روی کوشک، توسط اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی فعال و انحلال کربنات‌های دربردارنده

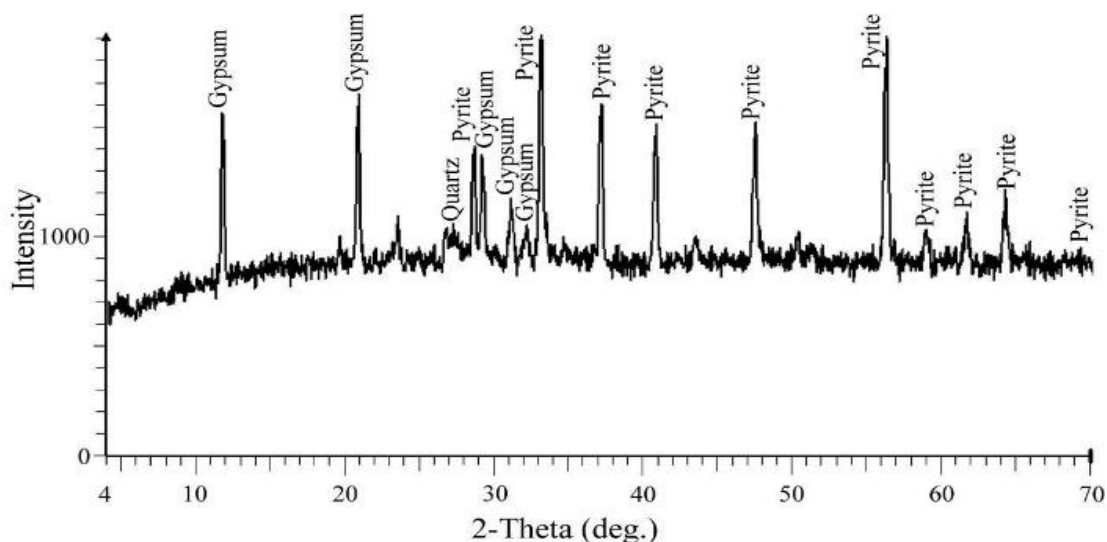
کلسیم توجه می‌شود. انحلال سیلیکات‌ها در pH کم نیز می‌تواند باعث ته‌نشینی ژئوپس، در شرایط بالا بودن غلظت سولفات حل شده در زون اکسیدی باطله‌ها شود. اگرچه کلسیم آزاد شده توسط انحلال دولومیت، می‌تواند منجر به اشباع شدگی آب منفذی از کلسیم و ته‌نشینی ژئوپس شود؛ ولی منیزیم آزاد شده در طی این واکنش اثر کمی روی غلظت‌های سولفات حل شده در زون اکسیدی دارد (Lindsay *et al.*, 2015). شکل‌های ۴-۲۷، ۴-۲۸ و ۴-۲۹، نشانگر حضور کانی ژئوپس، همراه با اکسیدهای آهن و ذرات پیریت و اسفالریت ریز انتشاری در زون اکسیدی باطله‌ها است. تشکیل ژئوپس علاوه بر کنترل غلظت‌های سولفات و کلسیم در آب منفذی باطله‌ها، با گنجاندن عناصر بالقوه سمی درون ساختار خود تحرک‌پذیری این عناصر را به‌طور موقت کنترل و محدود می‌کند (Younger, 2000).



شکل ۴-۲۷. تصویر SEM-EDX از تشکیل ژئوپس‌های ثانویه (حالت ورقی)، اکسیدهای آهن و پیریت در باطله‌ها



شکل ۴-۲۸. گراف‌های XRD نمونه سطحی B12



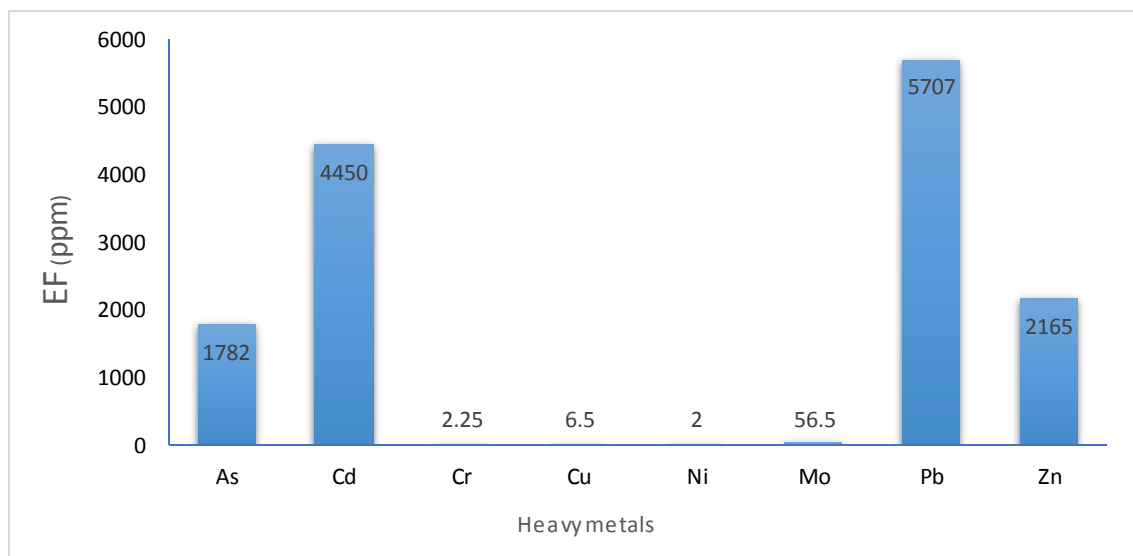
شکل ۴-۲۹. گراف‌های XRD نمونه عمقی C8

۴-۶- ارزیابی شدت آلودگی عناصر بالقوه سمی در باطله‌ها

عناصر بالقوه سمی به سبب پتانسیل زیست‌انباشت در ارگانسیم‌های زنده و عدم ظرفیت زیست تجزیه‌پذیری، عواقب منفی بر سلامت انسان و محیط‌زیست دارند. از اینرو مطالعه توزیع و انباشت این عناصر به صورت گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است (Acevedo *et al.*, 2018).

۴-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی

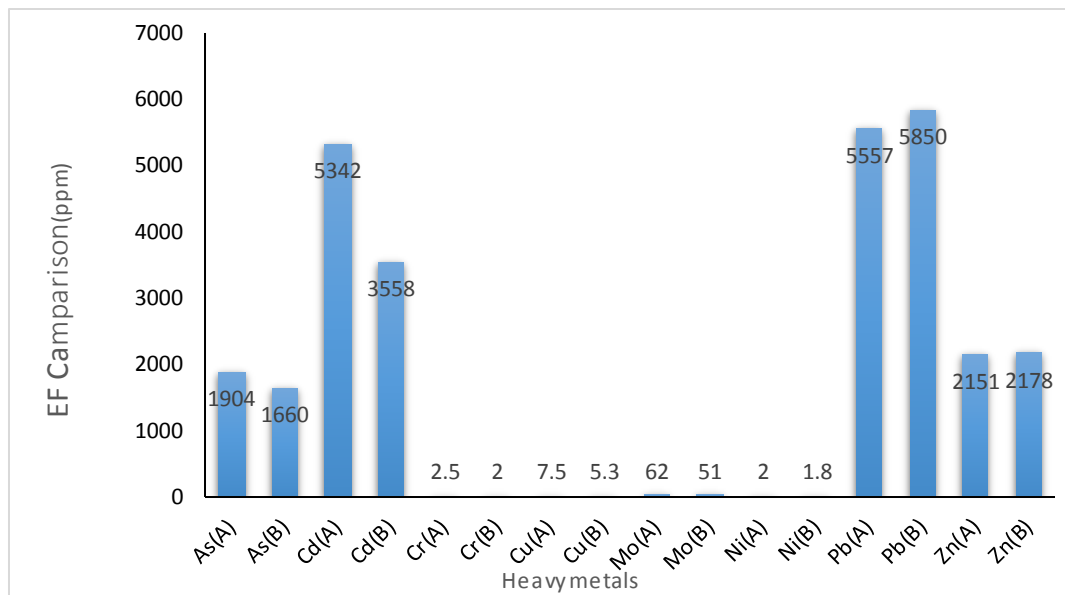
از ضریب غنی‌شدگی برای رده‌بندی شدت آلودگی نمونه‌ها به عناصر بالقوه سمی و ارزیابی درجه آلودگی محیط استفاده می‌شود (Tyopine *et al.*, 2018). بر اساس (جدول ۳-۳) و (شکل ۴-۳۰)، نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به کروم و نیکل دارای غنی‌شدگی متوسط، نسبت به مس دارای غنی‌شدگی بالا و نسبت به آرسنیک، کادمیم، مولیبدن، سرب و روی دارای غنی‌شدگی شدیداً بالا می‌باشد. با توجه به غلظت و غنی‌شدگی بالای عناصر سرب و روی در باطله‌ها، با استفاده از روش لیچینگ می‌توان این دو عنصر را با عیار بالا از باطله‌ها استخراج کرد.



شکل ۴-۳۰. نمودار ضریب غنی‌شدگی عناصر در سد باطله کوشک

در (شکل ۴-۳۱)، تفاوت ضریب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های سطحی (A) که شامل شوره‌های نمکی و لایه‌های سخت یا hardpan است، با نمونه‌های زیرسطحی (B) نشان داده شده است. بر اساس مقادیر ضریب غنی‌شدگی، به جزء دو عنصر سرب و روی که عیارشان در کانسنگ معدنی منطقه زیاد بوده و غلظتشان در لایه زیرسطحی بالاتر می‌باشد، بقیه عناصر در سطح باطله‌ها دارای غنی‌شدگی بالایی می‌باشند. این فرآیند احتمالاً به علت اقلیم خشک منطقه، رخ دادن

فرآیند تبخیر، عمل موئینگی و تشکیل کانی‌های ثانویه است که به افزایش تثبیت و جذب عناصر بالقوه سمی منجر می‌شود.

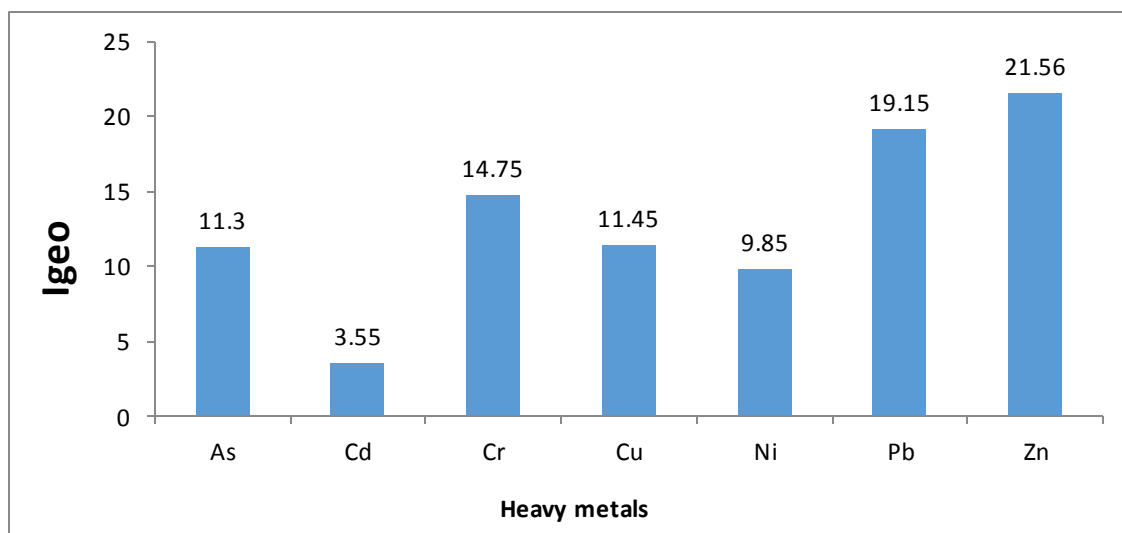


شکل ۴-۳۱. مقایسه غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های سطحی (A) و عمقی (B) باطله‌ها

۴-۶-۲- ضریب زمین‌انباشت

اکثر مطالعات روی باطله‌ها یا خاک‌های آلوده معمولاً با تعداد نمونه‌های کم و بدون در نظرگیری تغییرات تصادفی یا سیستماتیک انجام می‌شود. در حالی که ضریب زمین‌انباشت این تغییرات را در نظر می‌گیرد، و به صورت گسترده‌ای برای بررسی میزان آلودگی هر عنصر کاربرد دارد (Kim et al., 2018). در (شکل ۴-۳۲)، مقادیر میانگین ضریب زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک نشان داده شده است. با توجه به جدول رده‌بندی مقادیر ضریب زمین‌انباشت (جدول ۳-۴)، نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به عنصر کادمیم در رده ۵ (خیلی آلوده) و نسبت به سایر عناصر در رده ۷ (به‌شدت آلوده) قرار دارند. مقادیر بالای عناصر به ویژه سرب و روی موجود در باطله‌ها را می‌توان به کارایی پایین کارخانه فرآوری در استخراج و بازیابی این عناصر از لجن‌های فرآوری مربوط دانست. مقادیر بالای آرسنیک، کروم و نیکل را می‌توان به حضور کانی‌های آرسنوپیریت، ژاروسیت و اکسی‌هیدروکسیدهای آهن تشکیل شده در زون اکسیدی باطله‌ها مربوط دانست. همچنین حضور بالای مس در باطله‌ها را می‌توان به حضور این عنصر در کانی‌های

کالکوپیریت، پیریت و همچنین استفاده این عنصر به عنوان کلکتور در فن آوری کانه آرایه مربوط دانست. بنابراین با توجه به انباشت بالای عناصر در زون اکسیدی باطله‌ها، اقدامات پاکسازی و احیاء در سد باطله برای کاهش آلودگی ضروری است.

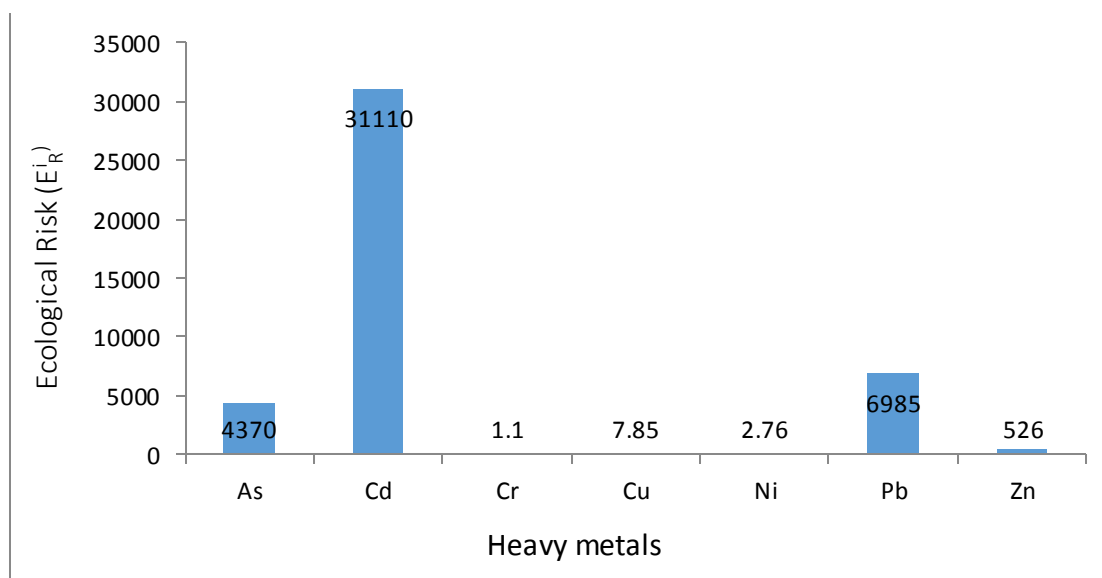


شکل ۴-۳۲. شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های سد باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک

۴-۷- ارزیابی ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمی

فعالیت‌های معدنکاری و کانه‌آرایه، ریسک بزرگی برای محیط‌زیست محسوب می‌شوند. افزایش آلودگی خاک، گیاهان یا منابع آب توسط باطله‌های معدنی منجر به ورود آلاینده‌ها به زنجیره غذایی و بدن انسان می‌شود. ارزیابی خطر اکولوژیکی بالقوه (Potential Ecological Risk Index, PERI)، به صورت فراگیر به بررسی محتوای فلزات سنگین محیط، سمیت فلزات سنگین، تحرک و تغییر شکل آنها در محیط‌زیست و ارزیابی سطوح آلودگی فلزات سنگین در محیط می‌پردازد (Arvay *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2017). با توجه به اینکه شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه، حساسیت نسبی جوامع بشری به مواد سمی و خطر اکولوژیکی که توسط این عناصر مخاطره‌ساز ایجاد می‌شود را تشریح می‌کند (Teng *et al.*, 2014)، در این مطالعه از این شاخص استفاده شده است. مقادیر خطر

اکولوژیکی بالقوه برای هر فلز در (شکل ۴-۳۳)، نشان داده شده است. براساس طبقه‌بندی شاخص خطر اکولوژیکی (جدول ۳-۵)، باطله‌های فرآوری معدن کوشک نسبت به عناصر روی، سرب، کادمیم و آرسنیک در رده آلودگی شدیداً بالا ($E_R^I \leq 320$) قرار دارند. همچنین قابل توجه است که مقادیر شاخص خطر اکولوژیکی برای عناصر ذکر شده در نمونه‌های باطله، یک روند افزایشی از باطله‌های عمقی به باطله‌های سطحی ارائه می‌کند. این نتایج با ضریب غنی‌شدگی عناصر در باطله‌های فرآوری سازگار است و نقش فرآیندهای تبخیر و تعرق و همچنین تشکیل کانی‌های ثانویه در تغلیظ این عناصر در لایه اکسیدی باطله‌ها و دسترس‌پذیری بالاتر آن‌ها را نشان می‌دهد. از طرف دیگر، با توجه به مقادیر شاخص خطر اکولوژیکی، نمونه‌های باطله مورد مطالعه نسبت به عناصر نیکل، مس و کروم در رده آلودگی کم قرار دارند و این عناصر برای جوامع بشری و محیط‌های پیرامون سد باطله خطرناک نمی‌باشند. همچنین بر اساس مقادیر اندازه‌گیری شده PERI نمونه‌های باطله، از لحاظ شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه سد باطله در رده آلودگی بسیار بالا ($PERI \geq 600$) قرار دارد.



شکل ۴-۳۳. مقادیر شاخص ریسک اکولوژیکی (E_R^I) عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فرآوری معدن کوشک

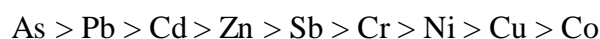
مطابق با (شکل ۴-۳۳)، کادمیم بالاترین خطر اکولوژیکی بالقوه را در سد باطله ایجاد می‌کند. میزان فراوانی کادمیم در ترکیب پوسته زمین و خاک‌ها بسیار کم می‌باشد، و عمدتاً غلظت‌های بالای کادمیم می‌تواند در یک منطقه غنی از کانسنگ‌های روی یافت شود، جاییکه فلز کادمیم به صورت فراوان

همراه با سرب و روی حضور می‌یابد (Jarup, 2003). فلز سمّی کادمیم در مقادیر pH ۵ تا ۶ تحرّک بالاتری دارد و از آنجایی که pH در باطله‌های فرآوری معدن کوشک عمدتاً در محدوده ۵ تا ۷ قرار دارد، دسترس‌پذیری بالاتر این فلز سمّی را ممکن می‌سازد. همچنین نرخ جذب و حمل کادمیم از خاک به گیاه، نسبت به فلزات سمّی دیگر مثل سرب، آرسنیک و جیوه، بالاتر است. بنابراین کادمیم هم از طریق گرد و غبار معدن، هم از طریق آبشویی توسط جریان‌های روان‌آب از سطح باطله‌ها شسته شده و به آب‌های سطحی، زیرزمینی و خاک‌ها وارد شده و توسط موجودات زنده جذب می‌شود (Gramlich *et al.*, 2018). از آنجایی که کادمیم هیچ عملکرد بیولوژیکی ضروری برای گیاهان، حیوانات و انسان‌ها ندارد، سبب صدمات شدید به موجودات زنده می‌شود. این آسیب‌ها در انسان عمدتاً مرتبط به بیماری‌های کلیوی و آسیب ریه می‌باشد (Bernard, 2008. Shi *et al.*, 2017).

۴-۸- ارزیابی ریسک سلامتی قرارگیری در معرض عناصر بالقوه سمّی در کارگران معدن

عناصر بالقوه سمّی می‌توانند از راه‌های تماس پوستی، استنشاق و بلع به راحتی به بدن انسان منتقل شوند. همچنین عناصر بالقوه سمّی معمولاً به دلیل ماهیت عدم زیست‌تجزیه پذیری و نیمه عمر بیولوژیکی طولانی مدت برای حذف، در بدن انسان انباشته می‌شوند (Lu *et al.*, 2018). قرارگیری در معرض سطوح بالای عناصر بالقوه سمّی می‌تواند منجر به مسمومیت‌های حاد و مزمن از جمله آسیب سیستم‌های عصبی مرکزی و محیطی، ترکیبات خون، ریه‌ها، کلیه‌ها، کبد و حتی مرگ شود (Masto *et al.*, 2015). همانطور که در مباحث قبل بیان شد، اقلیم خشک و گرمای بالا در منطقه معدنی کوشک سبب تشدید فرآیندهای تبخیر و تعرق در سد باطله و خشک شدن سطح باطله‌ها می‌شود. این موضوع سبب تغلیظ بالای عناصر بالقوه سمّی در پوشش سطحی باطله‌ها شده است. از سوی دیگر منطقه معدنی کوشک، در طول سال شاهد وزش بادهای شدید می‌باشد. این رخداد با شروع فصل بهار و در ماه‌های فروردین و اردیبهشت تشدید شده و سبب فرسایش بادی سطح باطله‌ها و دسترس‌پذیری فلزات در غبارهای محلی برای کارگران معدن می‌شود. در (جدول ۴-۵)، نتایج حاصل از ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمّی موجود در غبارهای باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک

ارائه شده است. بر اساس نتایج حاصل برای خطر غیر سرطان‌زایی، هضم ذرات غبار، مسیر اصلی در معرض قرارگیری فلزات برای کارگران معدن است. پس از آن تماس پوستی و سپس استنشاق مسیره‌های مهم می‌باشند. بالاترین مقادیر غلظت جذب متعلق به فلز سرب و پایین‌ترین مقادیر جذب مربوط به عنصر کبالت می‌باشد. سهم خطر آرسنیک به سبب تماس پوستی نسبت به سایر عناصر بالاتر است. در حالی که سهم خطر سرب به واسطه مسیر بلع و سهم خطر کروم به دلیل استنشاق از بقیه عناصر بالاتر است. مقادیر میانگین ضریب خطر برای تمام فلزات محاسبه شده به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:



به جزء آرسنیک و سرب، مقادیر میانگین ضریب خطر برای بقیه عناصر به سبب در معرض قرارگیری غبار معدنی در این مطالعه در سطوح ایمن قرار دارد. حداکثر سطوح مجموع ضریب خطر مرتبط به عناصر آرسنیک و سرب که مقادیرشان بالای یک است، بیانگر این موضوع بوده که این فلزات خطر غیر سرطان‌زایی برای کارگران معدن کوشک ایجاد می‌کنند.

جدول ۴-۵. غلظت‌های روزانه، سهم خطر، شاخص‌های خطر و ریسک سرطان‌زایی عناصر بالقوه سمی در معدن کوشک

	D_{ing}	D_{inh}	D_{dermal}	HQ_{ing}	HQ_{inh}	HQ_{dermal}	HI	Cancer risk
As	5.60E-04	8.43E-08	5.84E-04	1.85E+00	2.80E-04	4.74E+00	6.59E+00	4.30E-07
Cd	1.30E-04	1.95E-08	4.52E-06	1.29E-01	1.90E-05	4.52E-01	5.82E-01	4.10E-08
Co	1.12E-05	1.70E-09	3.91E-07	5.60E-05	3.00E-04	2.45E-06	3.60E-04	5.70E-08
Cr	1.20E-04	1.93E-08	4.50E-06	1.20E-04	6.70E-04	7.40E-02	1.00E-01	3.10E-08
Cu	1.50E-04	2.28E-08	5.30E-06	4.10E-03	5.70E-06	4.40E-04	4.50E-03	
Ni	6.23E-05	9.50E-09	2.20E-06	3.10E-03	4.60E-07	2.20E-03	5.30E-03	2.70E-09
Pb	1.40E-02	2.15E-06	5.00E-04	4.06E+00	6.10E-04	9.56E-01	5.02E+00	
Sb	1.57E-05	2.40E-09	5.50E-07	3.90E-02	6.00E-06	6.90E-02	1.10E-01	
Zn	5.35E-02	8.10E-06	1.88E-03	1.78E-01	2.70E-05	3.12E-02	2.10E-01	

فلز سرب توسط مکانیسم‌های یونی موجب سمیت در سلول‌های زنده می‌شود. مسمومیت با سرب به‌عنوان یک بیماری کلاسیک در نظر گرفته می‌شود و عمدتاً علائمی که دیده می‌شود مربوط به سیستم عصبی بدن است (Flora et al., 2008; Mathew et al., 2011). قرارگیری در معرض سطوح بالای سرب موجب از دست رفتن اشتها، ضعف عضلانی، کاهش وزن، خستگی، اوتیسم، آسیب مغزی و آسیب کلیه می‌شود (Caravanos et al., 2013; Bellinger, 2017). زمانی که دیواره رگ‌های خونی در معرض سطوح افزایش یافته سرب قرار دارد متورم می‌شود، که این تورم موجب اختلال سیستم‌های پیام‌رسان ثانویه درون سلولی و تغییر عملکرد سیستم‌های عصبی مرکزی موجودات می‌گردد (Teo et al. 1997). همچنین در آلودگی محیط به آرسنیک، ترکیبات آرسنیک غیر آلی مضر توسط انسان به مونومتیل آرسنیک اسید و دی‌متیل آرسنیک اسید، متیله می‌شوند. آرسنیک برای سلامتی انسان بسیار خطرناک بوده و موجب صدمه به ریه‌ها، کبد، مثانه و پوست می‌شود. اکثر گزارشات از سمیت آرسنیک در انسان مربوط به ظاهر شدن آثار آن بر روی پوست بوده است. از جمله آسیب‌های پوستی مرتبط به آرسنیک، آرسنوکوزیس، رنگدانه و کراتوزیس می‌باشد (Rasheed et al., 2018). همچنین قرارگیری در معرض آرسنیک می‌تواند موجب آسیب دستگاه گوارش، دستگاه تنفسی، کبد، سیستم‌های عصبی و احساس خارش در بدن شود (Tchounwou et al., 2004; Mazumder, 2008). بنابراین قرارگیری در معرض غلظت‌های بالای سرب و آرسنیک در معدن کوشک بافق نمی‌تواند نادیده گرفته شود و اقدامات احتیاطی و پیشگیرانه مناسب برای کاهش خطر این فلزات ضروری می‌باشد.

با توجه به مقادیر مرجع در دسترس، در این مطالعه ریسک سرطان‌زایی (Carcinogenic Risk, CR) عناصر بالقوه سمی از طریق مسیر در معرض قرارگیری استنشاق مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ریسک سرطان‌زایی آرسنیک، کادمیم، کبالت، کروم و نیکل به سبب قرارگیری در معرض غبار از طریق استنشاق در کارگران معدن به ترتیب نسبی زیر می‌باشد:



این سطوح در محدوده قابل قبول ($1 \times 10^{-4} < CR \leq 1 \times 10^{-6}$) می‌باشد. لذا کارگران معدن به لحاظ ریسک سرطان‌زایی، از مسیر استنشاق در محدوده‌ی ایمن قرار دارند.

۹-۴- تحلیل همبستگی داده‌ها

۹-۴-۱- ضریب همبستگی پیرسون

جهت تعیین رابطه آماری غلظت فلزات سنگین با یکدیگر از روش همبستگی پیرسون استفاده شد. در (جدول ۴-۶)، ضرایب همبستگی بین عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک ارائه شده است. همبستگی مثبت بین عناصر بالقوه سمی نشان‌دهنده منشاء مشترک یا رفتار زمین‌شیمیایی مشابه این عناصر است. همبستگی منفی عناصر آرسنیک، کادمیم، آهن، گوگرد، سرب و روی با عناصر زمین‌زاد آلومینیم، اسکاندیم، وانادیم، تیتانیم و زیرکونیم نشان از رفتار نابهنجار این عناصر و تمرکز بالای آنها در کانی‌های اولیه و ثانویه موجود در باطله‌ها دارد. همچنین همبستگی مثبت بین آرسنیک، کادمیم و آنتیموان با آهن و گوگرد نشانگر حضور این عناصر در کانی‌های پیریت و آرسنوپیریت است. از سوی دیگر همبستگی سرب و روی با آهن نشان‌دهنده جذب، رسوب و ته‌نشینی هم‌زمان این عناصر با اکسی‌هیدروکسیدهای آهن موجود در شوره‌های کانیایی سطح سدهای باطله و یا حضور این عناصر در کانی‌های گالن و اسفالریت برجا مانده در باطله‌های فرآوری است. آنتیموان می‌تواند به‌عنوان عنصر جزئی در ساختار اسفالریت حضور داشته باشد یا به‌صورت جایگزینی ایزومورفی در ساختار پیریت و احتمالاً آرسنوپیریت حضور یابد. این امر همبستگی مثبت بین آنتیموان، روی، کادمیم، آهن، سرب، گوگرد و روی را توجیه می‌کند (Minz et al., 2015).

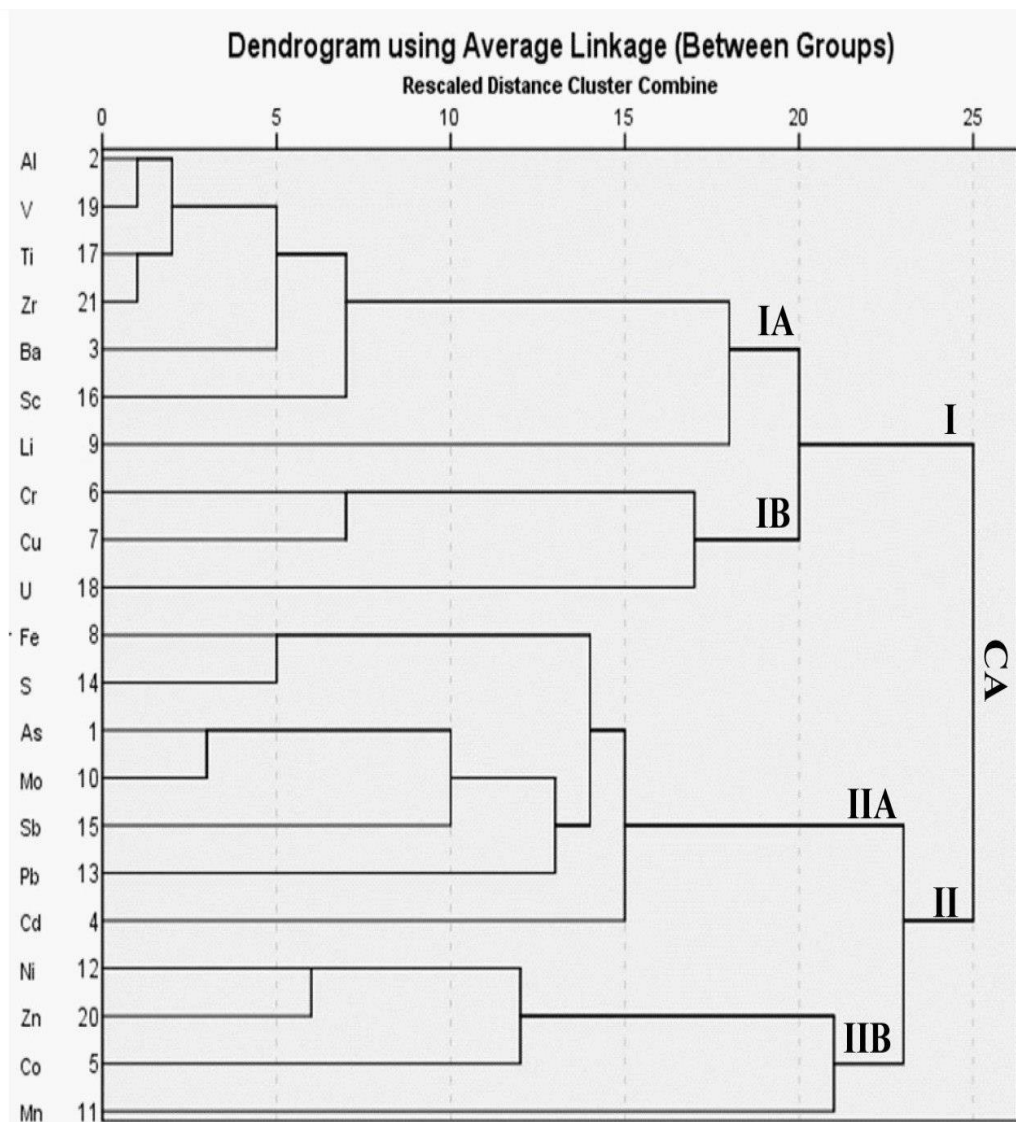
جدول ۴-۶. ضریب همبستگی پیرسون بین عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های باطله سرب و روی معدن کوشک

	As	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	S	Sb	Sc	Ti	U	V	Zr
As	۱																			
Al	۰/۱۳۸	۱																		
Ba	۰/۰۳۵	۱/۷۹۹**	۱																	
Cd	۱/۵۹۳**	۰/۲۸۵	۰/۲۲۱	۱																
Co	۰/۱۵۴	۰/۲۶۲	۱/۴۰۷*	۱/۴۵۲*	۱															
Cr	۰/۳۲۷	۱/۳۷۹*	۰/۱۸۷	۰/۱۸۶	۰/۳۰۸	۱														
Cu	۱/۴۷۸**	۱/۳۸۰*	۰/۱۱۹	۰/۲۰۷	۱/۳۹۴*	۱/۷۰۸**	۱													
Fe	۱/۶۱۲**	۰/۰۱۴	۰/۰۴۴	۰/۲۹۴	۰/۱۱۲	۰/۰۴۷	۰/۰۴۹	۱												
Li	۰/۱۲۹	۱/۴۴۲*	۱/۴۶۲*	۰/۰۵۵	۰/۲۶۱	۰/۰۶۷	۰/۰۹۶	۰/۲۵۹	۱											
Mn	۰/۰۶۱	۰/۰۶۳	۰/۰۶۴	۱/۴۴۶*	۰/۳۳۱	۰/۰۹۲	۰/۲۴۵	۰/۱۱۲	۰/۰۱۸	۱										
Mo	۱/۸۶۲**	۰/۱۲۵	۰/۰۳۹	۱/۶۰۴**	۰/۱۹۳	۱/۵۰۲**	۱/۶۵۵**	۰/۳۲۷	۰/۰۱۹	۰/۰۲۸	۱									
Ni	۰/۱۳۷	۱/۴۶۱*	۱/۵۱۷**	۰/۱۴۸	۱/۶۶۹**	۰/۰۳۵	۰/۳۳۳	۰/۰۴۶	۰/۲۳۳	۰/۱۷۸	۰/۱۳۷	۱								
Pb	۱/۵۶۵**	۰/۲۰۹	۰/۲۱۵	۰/۲۶۴	۰/۰۶۳	۰/۰۲۳	۰/۲۴۸	۱/۴۵۱*	۰/۰۰۸	۰/۱۷۸	۱/۴۴۷*	۰/۳۱۱	۱							
S	۱/۶۱۲**	۰/۳۳۶	۰/۲۹۸	۱/۶۶۳**	۰/۰۲۶	۰/۰۶۰	۰/۱۳۳	۱/۷۸۱**	۰/۳۱۵	۱/۴۱۰*	۱/۳۸۷*	۰/۰۷۰	۱/۳۹۷*	۱						
Sb	۱/۷۲۵**	۰/۲۸۵	۰/۲۳۹	۰/۳۲۷	۰/۲۴۲	۰/۱۰۳	۱/۳۷۶*	۱/۵۵۵**	۰/۰۵۱	۰/۱۰۲	۱/۵۰۸**	۰/۳۵۷	۱/۵۳۷**	۱/۴۹۹**	۱					
Sc	۰/۰۶	۱/۸۰۵**	۱/۶۳۲**	۰/۲۱۲	۰/۳۱۲	۱/۴۸۵**	۰/۳۱۰	۰/۱۳۲	۱/۳۶۹*	۰/۰۸۲	۰/۰۶۶	۰/۲۶۱	۰/۰۶۰	۰/۳۰۷	۰/۱۷۳	۱				
Ti	۰/۱۹۶	۱/۹۰۳**	۱/۸۱۹**	۰/۲۶۵	۰/۱۶۹	۰/۳۴۹	۰/۲۵۸	۰/۰۴	۰/۲۹۶	۰/۱۵۲	۰/۱۲۶	۰/۳۰۸	۰/۲۳۳	۰/۲۶۸	۰/۲۸۰	۱/۷۴۰**	۱			
U	۰/۲۱۵	۰/۳۴۹	۰/۰۱۷	۰/۰۱۱	۰/۲۰۰	۰/۳۰۷	۱/۴۸۱**	۰/۱۲۹	۰/۱۰۸	۰/۰۴۳	۰/۳۱۶	۰/۳۱۶	۰/۰۳۲	۰/۰۷۹	۰/۲۷۵	۱/۵۰۳**	۰/۱۷۷	۱		
V	۰/۲۵۹	۱/۹۲۹**	۱/۷۴۳**	۰/۲۴۲	۰/۲۱۹	۱/۴۰۳*	۱/۳۹۷*	۰/۲۴۵	۰/۳۳۲	۰/۱۰۱	۰/۱۶۵	۱/۴۴۹*	۰/۲۶۶	۰/۱۵۸	۱/۳۸۶*	۱/۷۵۹**	۱/۸۶۸**	۱/۴۴۹*	۱	
Zn	۰/۲۳۶	۰/۱۵۶	۰/۳۳۲	۱/۳۶۴*	۱/۴۳۴*	۰/۳۲۷	۰/۰۱۶	۰/۲۴۷	۰/۲۷۹	۰/۲۷۶	۰/۱۲۳	۱/۷۶۱**	۱/۵۰۷**	۰/۲۸۸	۱/۳۹۳*	۰/۰۴۲	۰/۰۴۳	۰/۰۰۳	۰/۱۴	
Zr	۱/۴۶۵**	۱/۸۸۸**	۱/۷۷۴**	۰/۰۸۱	۰/۲۵۴	۱/۴۴۷*	۱/۴۴۱*	۰/۲۴۹	۰/۲۷۶	۰/۱۱۶	۱/۳۷۲*	۱/۳۷۰*	۱/۴۲۳*	۰/۰۵۳	۱/۴۹۶**	۱/۷۱۰**	۱/۹۱۰**	۰/۲۳۸	۱/۸۸۱**	۱

۴-۹-۲- تحلیل خوشه‌ای داده‌ها

آنالیز خوشه‌ای (CA) یکی از انواع تکنیک‌های آماری چند متغیره است که در آن متغیرها بر اساس درجه تشابه (Similarities) و یا رابطه نزدیکی (Proximity) در یک خوشه قرار می‌گیرند (Monazami Tehrani, 2012). در این پژوهش از روش خوشه‌بندی سلسله مراتبی (Ward method linkage amalgamation) استفاده شد. روش وارد (Ward) بهترین روش خوشه‌بندی داده‌ها به حساب می‌آید، چرا که در آن تابع مربع خطاها نیز در نظر گرفته می‌شود (Jordan *et al.*, 1998).

نتایج نتایج حاصل از آنالیز خوشه‌ای بر روی داده‌های حاصل از غلظت عناصر اصلی و جزئی باطله‌ها در (شکل ۴-۳۴)، آورده شده است. بر اساس این شکل دو خوشه اصلی (I) و خوشه (II) تشکیل شده است. خوشه (I) شامل عناصری است که در سد باطله کوشک رفتار بهنجار دارند، و خوشه (II) شامل عناصری است که در سد باطله رفتار نابهنجار نشان داده‌اند. خوشه اصلی (I) شامل دو زیرخوشه است، که بخش (I A) شامل عناصر زمین‌زاد Al, Sc, V, Ti, Zr و Ba, Li است که می‌توانند به‌عنوان عناصر مرجع در نظر گرفته شوند. زیرخوشه (I B) شامل عناصر U, Cu, Cr است، که با توجه به همبستگی این عناصر با عناصر زمین‌زاد، می‌توان رفتار آن‌ها در سد باطله کوشک را بهنجار، و منشأ آنها را طبیعی در نظر گرفت. خوشه اصلی (II) نیز دارای دو زیرخوشه است. زیرخوشه (II A) شامل عناصر Fe, S, As, Mo, Sb, Pb, Cd است که بیانگر وابستگی رفتار این عناصر، به اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و تخرک، انحلال یا ته‌نشینی آن‌ها در pH اسیدی می‌باشد. همچنین زیرخوشه (II B) شامل عناصر Co, Ni, Zn, Mn می‌باشد، که رفتار این عناصر نشان‌دهنده جذب و ته‌نشینی آن‌ها در pH‌های نزدیک به خنثی بوده و بیانگر تأثیر اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز بر روی رفتار زمین‌شیمیایی این عناصر نیز می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز خوشه‌ای، نتایج به دست آمده از ضریب همبستگی پیرسون را تأیید می‌کند.



شکل ۴-۳۴. نمودار شاخه درختی عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های باطله معدن سرب و روی کوشک

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- مقدمه

استخراج فلزات از زمین از عصر برنز پایه‌گذاری شده است. در سال‌های اخیر، افزایش تولید و به کارگیری فن‌آوری‌های پیشرفته علاوه بر افزایش بهره‌وری از معادن، باعث بروز مشکلات زیست‌محیطی متعدد شده است. هر ساله در سراسر جهان بیش از ۱۰ میلیارد تن باطله معدنی در سدهای باطله تخلیه و دفع می‌گردد (Adiansyah *et al.*, 2015). سدهای باطله به‌عنوان یک منبع با اهمیت برای تولید زهاب‌های اسیدی و افزایش دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی موجود در کانی‌های سولفیدی (به‌ویژه کادمیم، آرسنیک، سرب و جیوه) در نظر گرفته می‌شوند (Pavoni *et al.*, 2018). این عناصر دارای سمیت بالایی هستند و می‌توانند از طریق تماس با پوست، بلع و نیز از مسیر استنشاق وارد پیکر موجودات زنده شده و فرآیندهای بیوشیمیایی مهم در بدن موجودات را تخریب کنند. بنابراین سدهای باطله، تهدیدی جدی برای کیفیت محیط زیست و سلامتی موجودات زنده محسوب می‌شوند (Mudgal *et al.*, 2010; Zhelyazkov *et al.*, 2018). معدن سرب و روی کوشک، از معادن مهم سرب و روی ایران است که در استان یزد واقع می‌باشد. عملیات کانه‌آرایی و تغلیظ کنسانتره سرب و روی در کارخانه فرآوری این معدن، باعث تولید باطله‌های فرآوری می‌گردد. دفع بدون مدیریت این باطله‌ها در سدهای باطله اطراف معدن، باعث شده این باطله‌ها به راحتی در معرض فرسایش بادی و آبی قرار گیرند. هدف از این مطالعه، بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی، کانی‌شناسی و ژئوشیمی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک، و ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه است. در این فصل به نتایج حاصل از این تحقیق به‌طور خلاصه اشاره شده و پیشنهادهایی برای مطالعات آتی ارائه شده است.

۵-۲- نتایج

۱- بر اساس نتایج به‌دست آمده، pH نمونه‌های باطله در لایه زیرسطحی زون اکسیدی نسبت به مقادیر pH نمونه‌های سطحی پایین‌تر است. این امر به دلیل ته‌نشست شوره‌های کانیایی و کانی‌های

آهن فریک تغلیظ یافته در سطح باطله‌ها می‌باشد. تغییرات pH به شدت بر تمرکز و تحرک پذیری فلزات آزاد شده در طی اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی تأثیر می‌گذارد.

۲- با کاهش مقادیر pH باطله‌ها، هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. این امر بیانگر افزایش غلظت فلزات و ایجاد شوره‌های کانیایی در pH‌های پایین است، که موجب افزایش هدایت الکتریکی و دسترس پذیری بالاتر عناصر به محیط‌های پیرامون سد باطله می‌گردد.

۳- نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نمونه‌های باطله فرآوری معدن سرب و روی کوشک دارای مقادیر نسبتاً پایین کربنات کلسیم است. حضور کانی‌های کربناته به‌ویژه کلسیت در باطله‌ها، سبب خنثی‌سازی pH اسیدی و ته‌نشینی فلزات سنگین موجود در محلول‌های اسیدی از طریق واکنش‌های جذب و هم‌رسوبی می‌شوند. بنابراین با توجه به مقادیر کم کربنات در نمونه‌ها، خطر تولید زهاب اسیدی در باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک بالا است.

۴- بر اساس پژوهش انجام شده مقدار ماده آلی در نمونه‌ها، با افزایش pH افزایش می‌یابد؛ همچنین مقادیر ماده آلی در نمونه‌های سطحی نسبت به نمونه‌های زیرسطحی بالاتر است. این مشاهده را می‌توان با pH بالاتر نمونه‌های سطحی توجیه کرد، چرا که افزایش pH، انحلال فازهای آلی را کاهش می‌دهد.

۵- بر اساس نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های باطله توسط دستگاه ICP-MS، بالاترین غلظت‌های عناصر مربوط به آهن و گوگرد است. حضور این عناصر در اثر اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی به‌ویژه پیریت و همچنین اکسیداسیون آهن فرو به آهن فریک در زون اسیدی سد باطله می‌باشد. از سوی دیگر، بالاترین غلظت عناصر بالقوه سمی مربوط به سرب، روی، آرسنیک و کادمیم است، که این عناصر در اثر فرآوری و اکسیداسیون اسفالریت، گالن و آرسنوپیریت در آب‌های منفذی باطله‌ها آزاد می‌شوند. همچنین غلظت‌های کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم قابل توجه است و از انحلال کانی‌های

کربناتی (کلسیت و دولومیت) و آلومینوسیلیکات‌ها، وارد آب‌های منفذی باطله‌ها در سد کوشک شده‌اند.

۶- بر اساس مطالعات SEM-EDX، XRD و بررسی مقاطع صیقلی، پیریت کانی اصلی تولید کننده زهاب اسیدی و منبع ورود سولفات و فلزات همراه، به آب منفذی باطله‌ها است. همچنین در مقادیر کمتر، اسفالریت‌های آهن‌دار، آرسنوپیریت و سیدریت در ایجاد pH پایین و تحرک‌پذیری عناصر در زون اکسیدی نقش دارند. همچنین مطالعات کانی‌شناسی نشانگر حضور کانی‌های خنثی کننده اسید (کلسیت و دولومیت) در نمونه‌ها است که با توجه به درصد کم این کانی‌ها، احتمال خنثی‌سازی زهاب اسیدی و رسوب عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های مورد مطالعه پایین است. همچنین تشکیل ژیپس در سطح باطله‌ها، غلظت‌های سولفات و کلسیم را در آب منفذی باطله‌ها کنترل می‌کند، و با گنجاندن عناصر بالقوه سمی در ساختار خود، تحرک‌پذیری این عناصر را به‌طور موقت محدود می‌نماید. بر پایه همین مشاهدات مشخص گردید که اکسیدهای آهن ثانویه تشکیل شده در زون اکسیدی سد باطله کوشک، گروه آلونیت - ژاروسیت، فری‌هیدریت، مگنتیت و هماتیت هستند، که منجر به میرایی موقت عناصر بالقوه سمی در سد باطله می‌شوند. در باطله‌های فرآوری معدن کوشک، کوارتز مهم‌ترین کانی گانگ است، که همراه با کانی‌های آلکالی فلدسپار و کانی‌های ثانویه هیدروکسید آلومینیم در جذب و ته‌نشینی فلزات سنگین نقش دارند.

۷- محاسبه ضریب غنی‌شدگی نشانگر غنی‌شدگی به شدت بالای باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک نسبت به عناصر بالقوه سمی است. از سوی دیگر به سبب اقلیم خشک منطقه و تبخیر و تعرق، غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی (به جزء دو عنصر سرب و روی) در لایه سطحی زون اکسیدی بالاتر است.

۸- بر اساس مقادیر ضریب زمین‌انباشت، باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک در رده ۷ (به‌شدت آلوده) قرار دارند. مقادیر بالای ضریب زمین‌انباشت عناصر، به‌ویژه سرب و روی موجود در باطله‌ها را می‌توان به کارآیی پایین کارخانه فرآوری در استخراج و بازیابی این عناصر از لجن‌های فرآوری مربوط دانست.

۹- ارزیابی ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمّی موجود در باطله‌های فرآوری مورد مطالعه، نشان می‌دهد که نمونه‌ها نسبت به عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب و روی در رده آلودگی شدیداً بالا ($E_R \geq 320$) قرار دارند. همچنین مشخص گردید بالاترین خطر اکولوژیکی در سد باطله کوشک توسط کادمیم ایجاد می‌شود. از سوی دیگر بر اساس مقادیر شاخص اکولوژیکی عناصر بالقوه سمّی، سد باطله در رده آلودگی بسیار بالا ($PERI \geq 600$) قرار دارد.

۱۰- برطبق نتایج حاصل از محاسبه ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمّی در کارگران معدن کوشک، مشخص گردید کارگران معدن به‌سبب قرارگیری در معرض دو عنصر آرسنیک و سرب، در خطر بیماری قرار دارند. سهم خطر آرسنیک به‌سبب تماس پوستی بالا می‌باشد و احتمال خطر بیماری‌های پوستی آرسنوکوزیس و کراتوزیس در کارگران معدن وجود دارد. همچنین سهم خطر سرب به لحاظ بلع در کارگران معدن بالا و عمدتاً علائم آن مربوط به سیستم عصبی بدن است. از سوی دیگر در محاسبه ارزیابی ریسک سرطان‌زایی از مسیر استنشاق در کارگران معدن، مشخص شد که کارگران نسبت به ریسک سرطان‌زایی در محدوده ایمن قرار دارند.

۱۱- بررسی ضرایب همبستگی عناصر در سد باطله نشان می‌دهد که بین عناصر آرسنیک، کادمیم، آهن، گوگرد، سرب و روی با عناصر زمین‌زاد آلومینیم، وانادیم، اسکاندیم، زیرکونیم و تیتانیم همبستگی قوی منفی وجود دارد که نشان‌دهنده رفتار نابهنجار این عناصر و تمرکز بالای آنها در کانی‌های اولیه و ثانویه موجود در باطله‌ها، به‌ویژه در کانی‌های پیریت، اسفالریت، گالن و آرسنوپیریت است.

۱۲- آنالیز خوشه‌ای نیز نشان می‌دهد که عناصر در دو دسته اصلی قرار می‌گیرند. دسته اول شامل عناصر زمین‌زاد Al, Ba, Li, Sc, V, Ti, Zr و عناصر U, Cu, Cr است که در باطله‌ها رفتاری بهنجار نشان دادند. دسته دوم شامل عناصر انسان‌زاد بوده و خود شامل دو گروه است. گروه اول شامل Fe, S, As, Mo, Sb, Pb, Cd و گروه دوم شامل Co, Ni, Zn, Mn است. این عناصر دارای رفتار ژئوشیمیایی متفاوت بوده و به ترتیب در pH اسیدی و خنثی جذب و ته‌نشین می‌شوند.

۵-۳- پیشنهادهایی برای مطالعات آینده

به منظور تکمیل این پژوهش، پیشنهاد می‌شود موارد زیر مورد مطالعه قرار گیرد:

۱- بررسی مقدار و شدت نفوذ آلاینده‌ها و گسترش زون اکسیدی به مناطق عمیق‌تر باطله‌ها و بررسی احتمال دسترسی به آبخوان، با استفاده از نمونه‌برداری مغزه‌ها

۲- بررسی آلودگی خاک، پوشش گیاهی و آب زیرزمینی در اطراف محدوده معدنی

۳- ارزیابی و بررسی آلودگی غبارهای جوئی و اثر احتمالی آن بر ساکنان اطراف منطقه معدنی

۴- مطالعه گونه‌سازی (Speciation) عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های باطله با استفاده از آنالیز استخراج ترتیبی

همچنین به منظور کاهش اثرات منفی زیست محیطی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی کوشک اقدامات مدیریتی زیر پیشنهاد می‌شود:

۱- نوسازی و افزایش استاندارد تأسیسات کارخانه فرآوری کوشک، جهت افزایش میزان بهره‌برداری سرب و روی و در نتیجه کاهش مقدار غلظت عناصر سنگین در باطله‌های فرآوری

۲- استفاده از پوشش آهک در زون اکسیدی باطله‌ها جهت افزایش ته‌نشینی و میرایی عناصر بالقوه سمی و کاهش دسترس‌پذیری عناصر

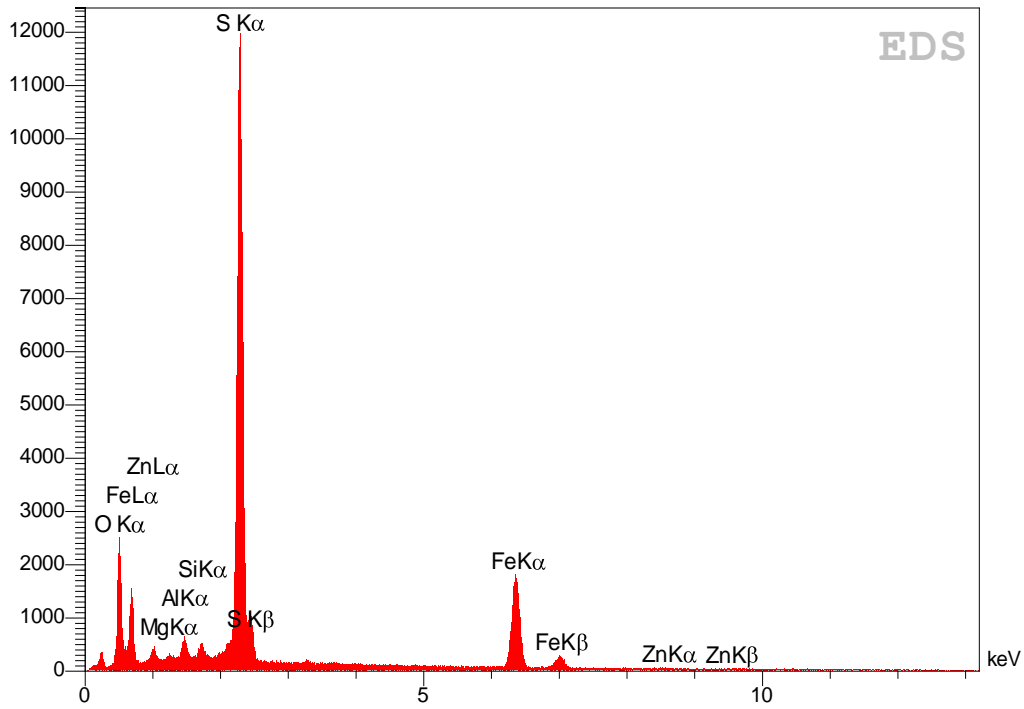
۳- استفاده از پلیمرهای انعقادکننده جهت افزایش pH، ته‌نشینی و رسوب عناصر بالقوه سمّی

۴- استفاده از گونه‌های گیاهی با توانایی زیستن در محیط‌های اسیدی سد باطله جهت جذب و تثبیت

عناصر بالقوه سمّی در زون اکسیدی باطله‌ها

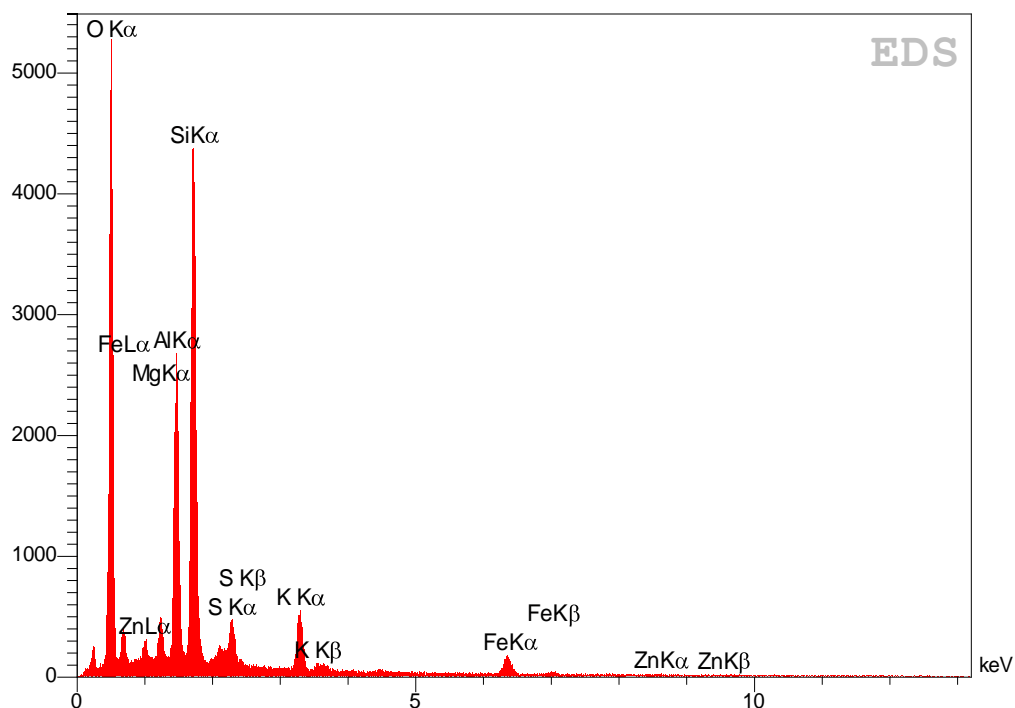
پیوست

طیف A



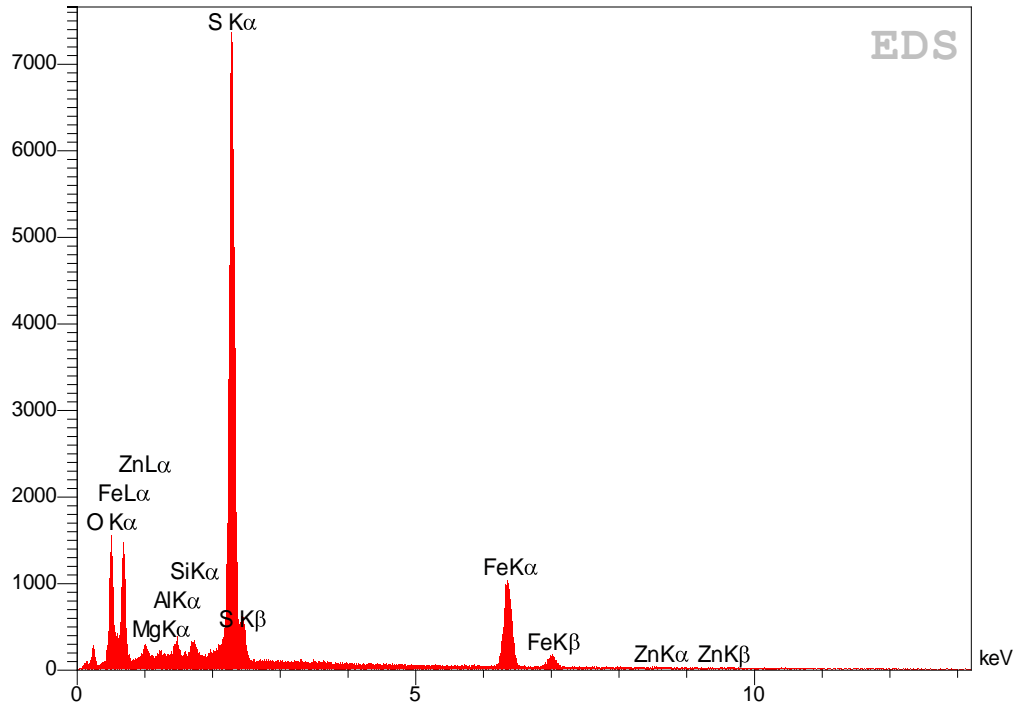
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	242.8	3.8675	0.1262	0.0956	25.32	45.88	0.3777	15.96	24.88	25.77
Mg	7.8	4.1150	0.0014	0.0010	0.19	0.22	0.5513	2.25	0.17	0.21
Al	50.0	4.1769	0.0086	0.0065	0.97	1.04	0.6671	3.45	0.94	1.01
Si	39.8	4.2388	0.0071	0.0054	0.68	0.70	0.7934	3.12	0.65	0.71
S	1941.6	33.4091	0.4487	0.3400	37.43	33.84	0.9084	67.22	37.20	37.66
Fe	470.0	0.7669	0.3996	0.3028	34.63	17.97	0.8745	29.40	34.19	35.06
Zn	3.6	0.5445	0.0085	0.0064	0.78	0.34	0.8247	2.25	0.67	0.89
			1.0000	0.7578	100.00	100.00				

طيف B



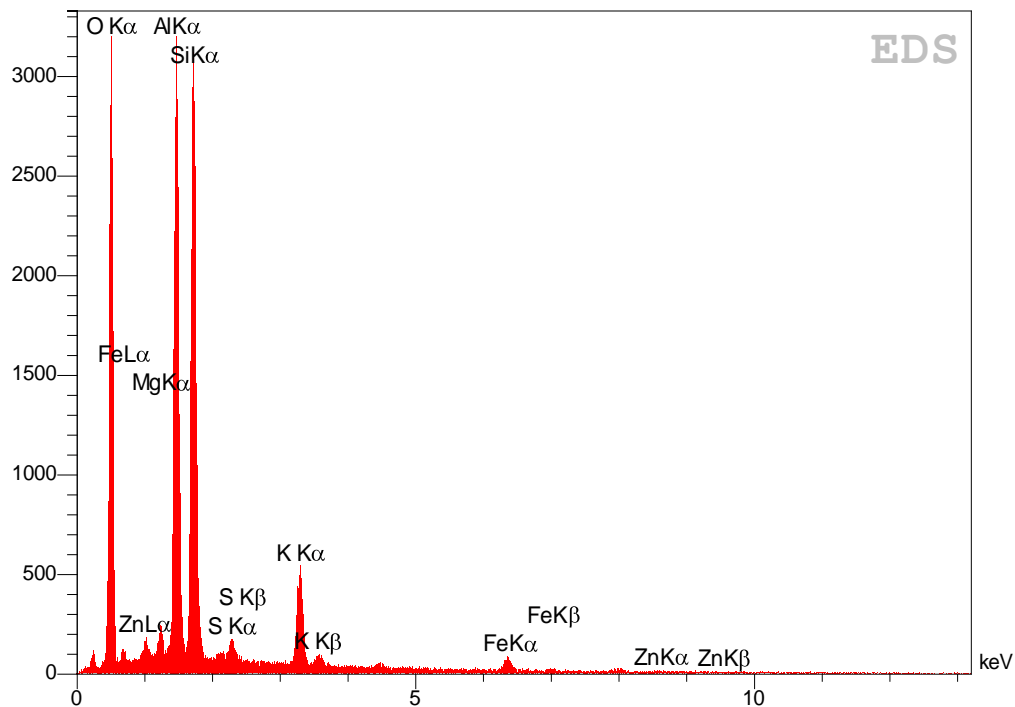
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	944.3	17.8342	0.5077	0.3053	60.54	74.57	0.5044	174.47	59.82	61.26
Mg	102.6	18.9756	0.0186	0.0112	1.80	1.46	0.6219	7.44	1.73	1.86
Al	634.8	19.2609	0.1124	0.0676	9.59	7.01	0.7046	32.12	9.45	9.73
Si	1102.8	19.5463	0.2041	0.1228	16.46	11.55	0.7458	61.66	16.28	16.64
S	160.7	31.4660	0.0384	0.0231	2.93	1.80	0.7897	10.62	2.84	3.01
K	169.7	4.1031	0.0546	0.0328	3.87	1.95	0.8473	12.78	3.77	3.98
Fe	66.0	0.8975	0.0580	0.0349	4.32	1.53	0.8071	7.02	4.13	4.52
Zn	2.6	0.2194	0.0063	0.0038	0.49	0.15	0.7615	2.25	0.38	0.61
			1.0000	0.6014	100.00	100.00				

طيف C



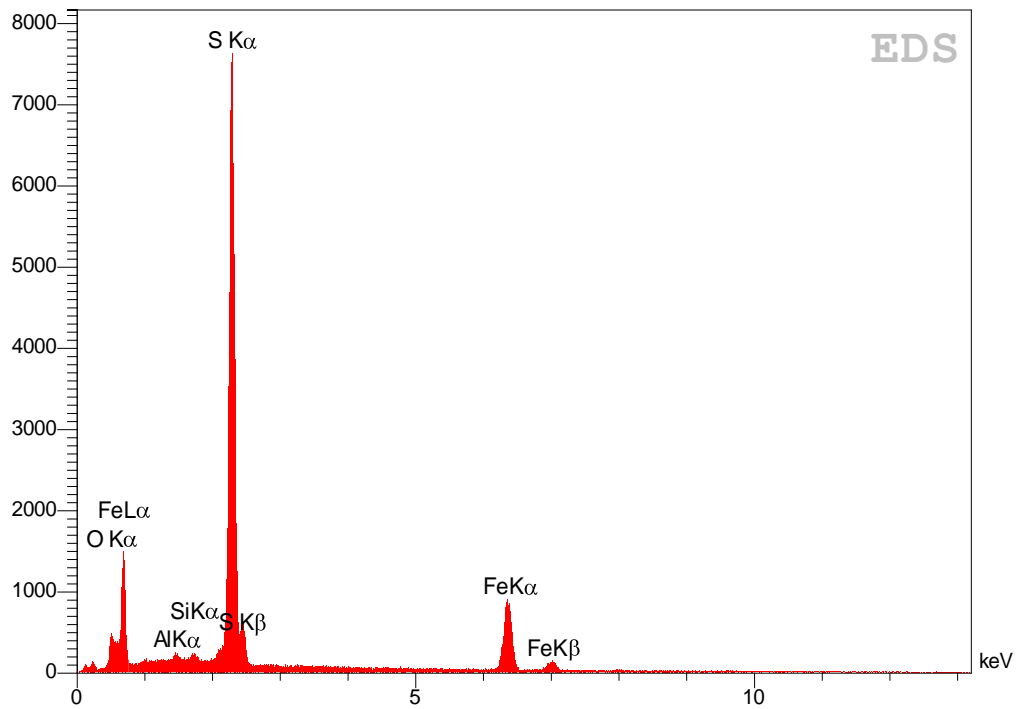
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	269.9	6.4948	0.1297	0.0973	26.08	46.53	0.3733	16.19	25.50	26.65
Mg	21.5	6.9105	0.0035	0.0026	0.47	0.55	0.5580	2.60	0.43	0.50
Al	55.2	7.0144	0.0087	0.0066	0.98	1.03	0.6710	3.33	0.93	1.03
Si	62.6	7.1183	0.0104	0.0078	0.98	0.99	0.7962	3.44	0.93	1.02
S	2148.3	20.2625	0.4590	0.3444	37.97	33.81	0.9071	66.34	37.67	38.27
Fe	486.0	0.9446	0.3820	0.2867	32.92	16.82	0.8710	28.05	32.37	33.46
Zn	3.1	0.2759	0.0067	0.0051	0.62	0.27	0.8219	2.22	0.49	0.74
			1.0000	0.7505	100.00	100.00				

طيف D



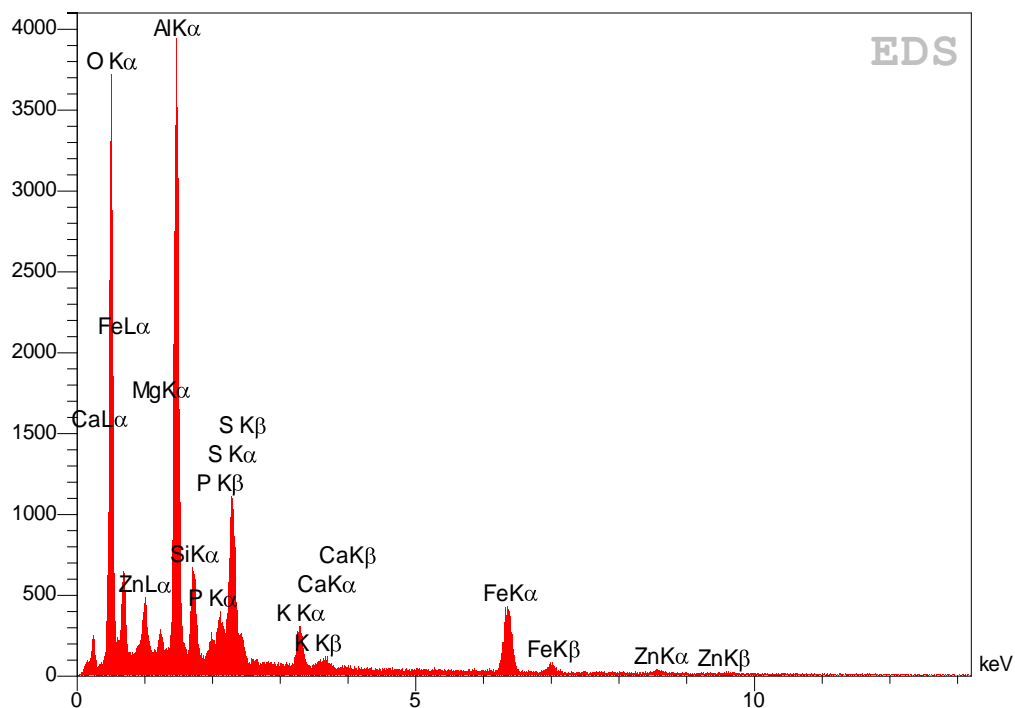
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	571.7	10.8077	0.4470	0.2627	56.58	70.73	0.4643	213.81	55.72	57.45
Mg	47.4	11.4994	0.0125	0.0073	1.13	0.93	0.6492	5.92	1.07	1.19
Al	753.8	11.6723	0.1941	0.1141	15.61	11.57	0.7308	55.77	15.40	15.82
Si	780.8	11.8452	0.2101	0.1235	16.96	12.08	0.7285	70.44	16.73	17.18
S	54.0	12.9047	0.0187	0.0110	1.41	0.88	0.7796	6.35	1.34	1.48
K	171.7	1.7914	0.0803	0.0472	5.57	2.85	0.8471	16.44	5.42	5.73
Fe	24.9	0.4559	0.0318	0.0187	2.31	0.83	0.8085	4.36	2.14	2.48
Zn	1.6	0.1777	0.0055	0.0032	0.42	0.13	0.7641	2.15	0.30	0.55
			1.0000	0.5878	100.00	100.00				

طيف E



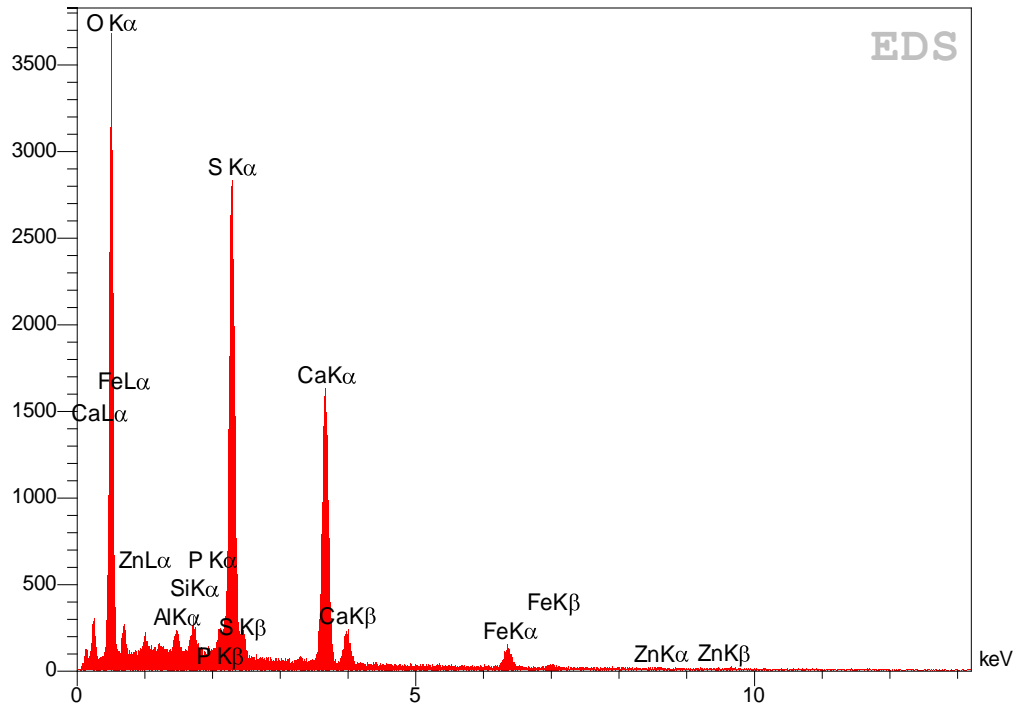
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	74.8	6.1965	0.0418	0.0353	11.14	23.39	0.3174	5.39	10.67	11.61
Al	26.0	3.4292	0.0048	0.0040	0.58	0.72	0.6945	2.70	0.54	0.62
Si	34.2	3.4800	0.0066	0.0056	0.67	0.81	0.8251	2.80	0.63	0.72
S	2222.1	20.8929	0.5523	0.4668	50.07	52.49	0.9322	77.79	49.68	50.46
Fe	431.3	0.9089	0.3945	0.3334	37.54	22.59	0.8882	26.19	36.88	38.20
			1.0000	0.8451	100.00	100.00				

طيف F



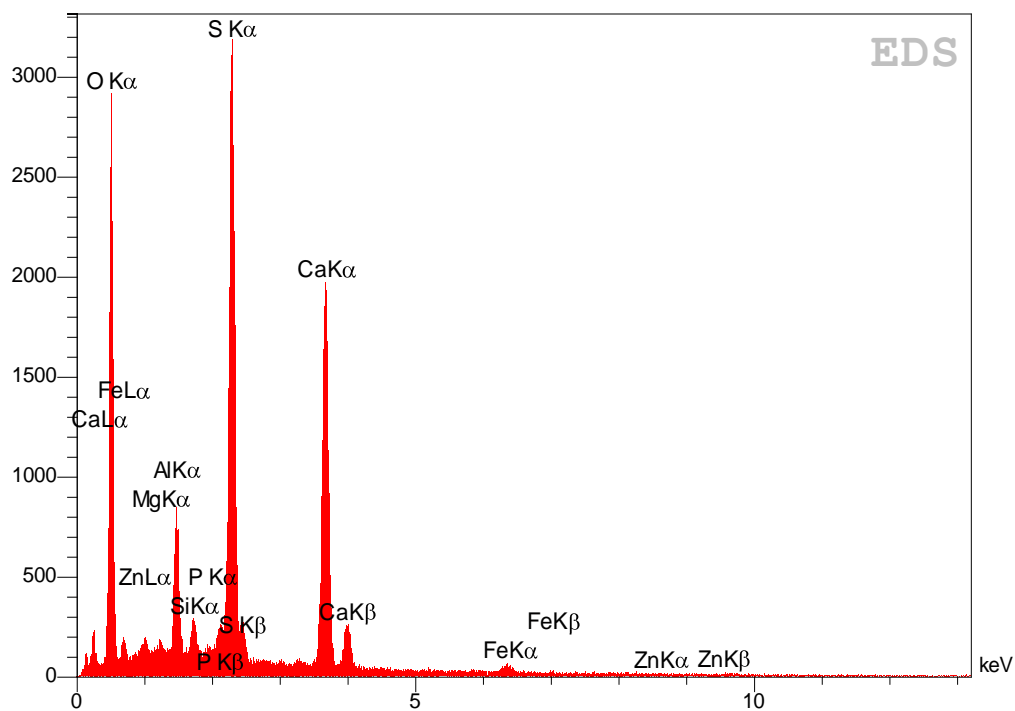
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	652.3	30.3453	0.3895	0.2449	49.69	68.07	0.4929	122.61	48.98	50.40
Mg	58.4	32.2874	0.0117	0.0074	1.26	1.13	0.5863	5.38	1.20	1.32
Al	932.6	32.7729	0.1834	0.1153	16.94	13.76	0.6808	48.27	16.73	17.14
Si	178.5	33.2585	0.0367	0.0231	3.31	2.58	0.6972	12.73	3.22	3.40
P	71.1	33.7440	0.0167	0.0105	1.41	1.00	0.7422	6.20	1.35	1.47
S	385.4	34.2295	0.1023	0.0643	7.87	5.38	0.8175	25.53	7.72	8.02
K	91.0	1.4103	0.0325	0.0204	2.36	1.32	0.8663	7.44	2.27	2.45
Ca	26.0	1.4295	0.0103	0.0065	0.72	0.40	0.8988	3.36	0.67	0.78
Fe	200.4	0.7112	0.1957	0.1231	14.76	5.79	0.8340	16.24	14.38	15.14
Zn	7.9	0.3328	0.0211	0.0132	1.69	0.57	0.7845	2.74	1.47	1.91
			1.0000	0.6288	100.00	100.00				

طيف G



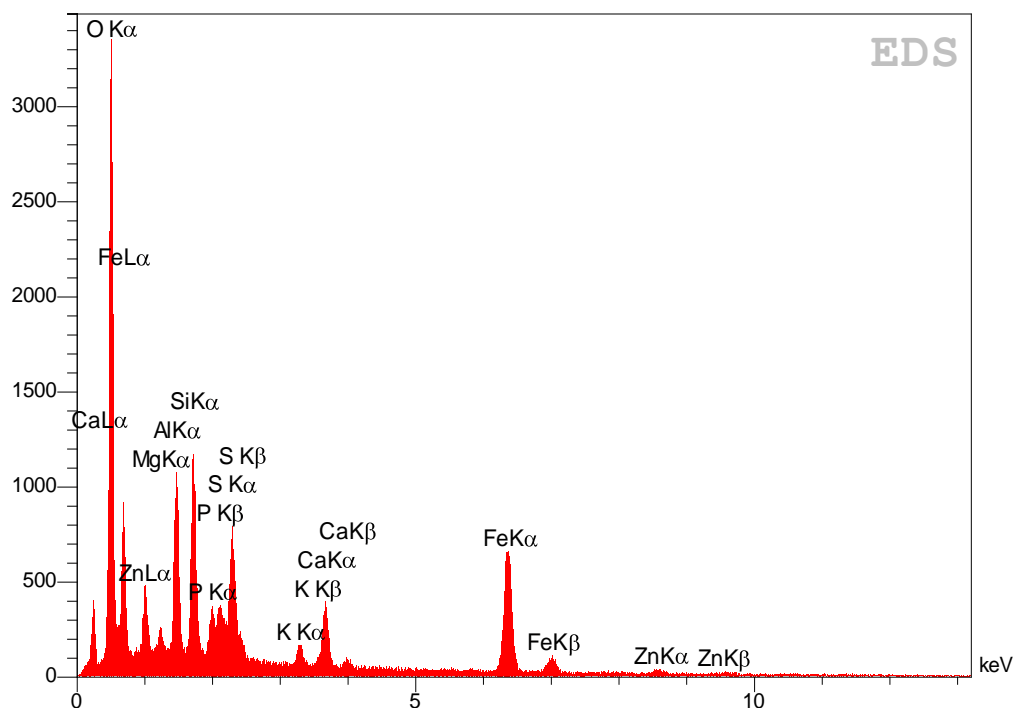
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	652.8	22.7677	0.4274	0.2292	64.70	80.91	0.3541	69.25	63.78	65.63
Al	26.2	7.0698	0.0056	0.0030	0.45	0.33	0.6774	2.96	0.42	0.48
Si	39.3	7.1745	0.0088	0.0047	0.60	0.43	0.7893	3.39	0.57	0.64
P	9.6	7.2793	0.0025	0.0013	0.16	0.10	0.8266	2.35	0.14	0.18
S	832.1	7.3840	0.2421	0.1298	14.73	9.19	0.8813	36.30	14.54	14.92
Ca	575.5	0.7048	0.2512	0.1347	15.17	7.57	0.8881	33.20	14.93	15.40
Fe	49.7	0.8360	0.0532	0.0285	3.55	1.27	0.8034	6.39	3.37	3.73
Zn	3.1	0.3993	0.0091	0.0049	0.64	0.20	0.7619	2.35	0.51	0.77
			1.0000	0.5362	100.00	100.00				

طيف H



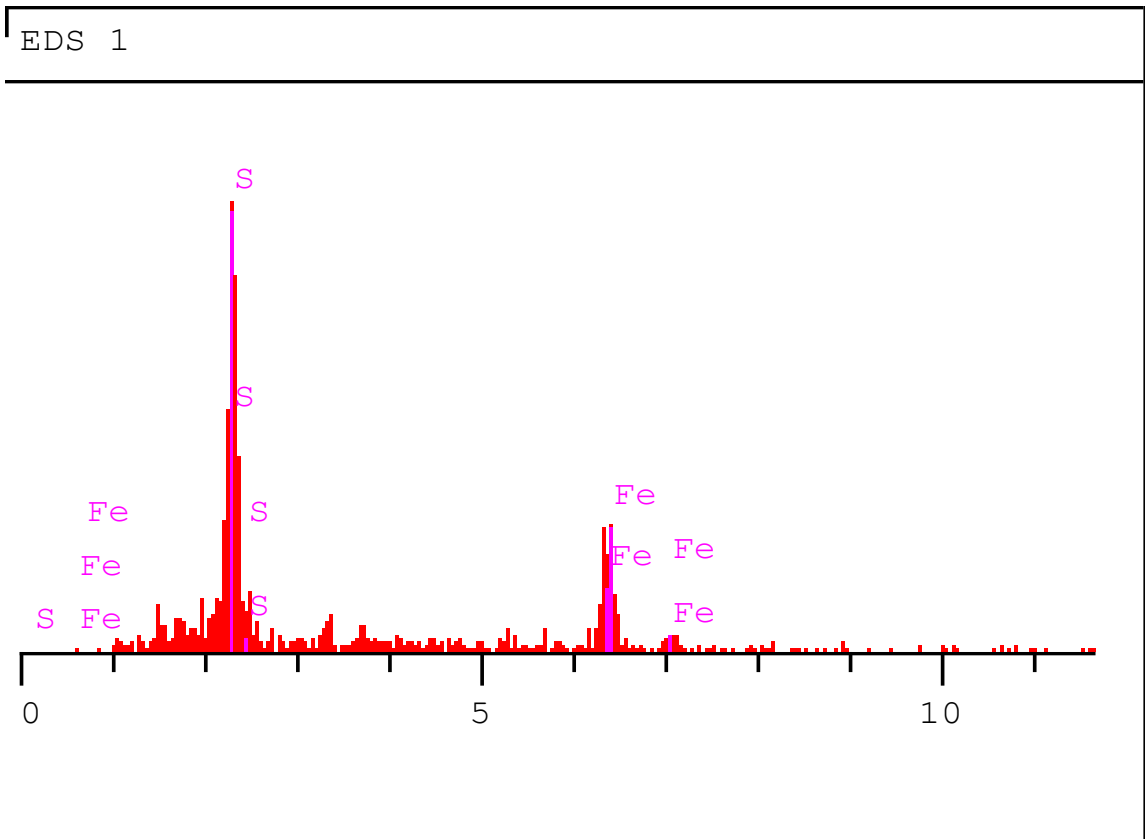
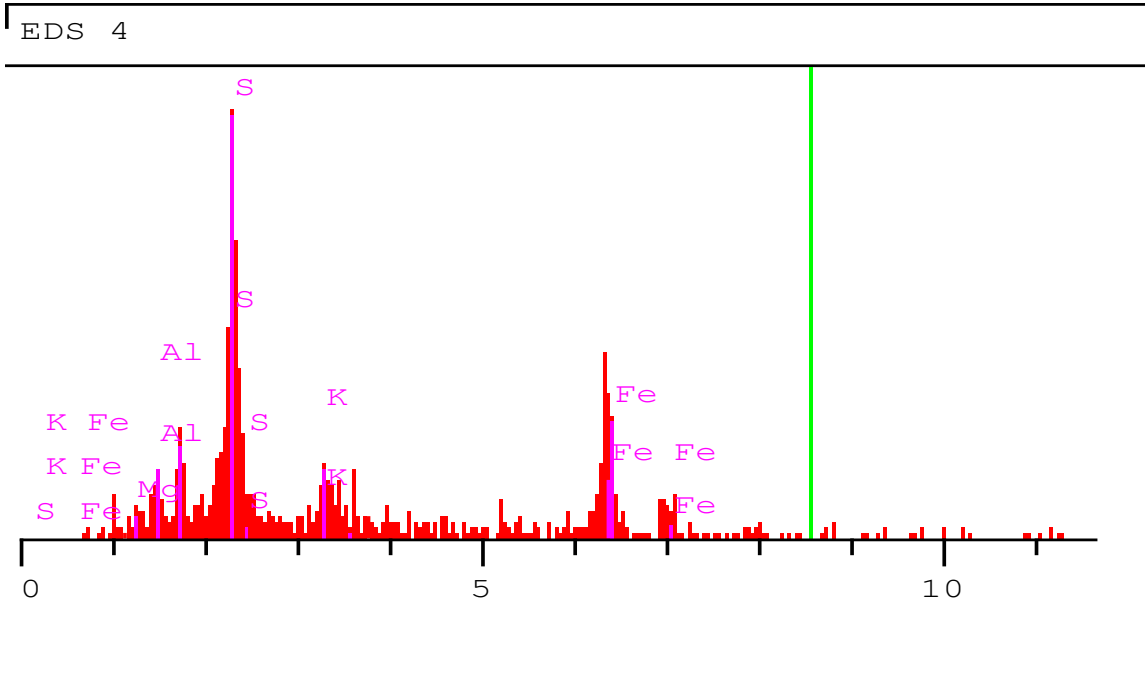
Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	501.2	10.1376	0.3341	0.1788	58.81	75.93	0.3040	50.21	57.85	59.77
Mg	10.9	10.7864	0.0024	0.0013	0.22	0.19	0.5964	2.35	0.20	0.24
Al	167.5	10.9486	0.0368	0.0197	2.82	2.16	0.6968	7.03	2.75	2.90
Si	43.1	11.1108	0.0099	0.0053	0.67	0.49	0.7911	3.35	0.63	0.71
P	12.5	11.2730	0.0033	0.0018	0.21	0.14	0.8293	2.41	0.19	0.23
S	933.2	11.4352	0.2765	0.1480	16.75	10.79	0.8837	37.26	16.55	16.95
Ca	697.8	0.9890	0.3101	0.1660	18.71	9.64	0.8873	37.92	18.45	18.97
Fe	20.7	0.3062	0.0225	0.0121	1.50	0.55	0.8047	3.61	1.38	1.62
Zn	1.5	0.5330	0.0045	0.0024	0.31	0.10	0.7659	2.19	0.22	0.41
			1.0000	0.5353	100.00	100.00				

طيف I



Elt	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	LConf	HConf
O	619.3	28.5261	0.3729	0.2447	48.58	70.02	0.5037	146.96	47.87	49.30
Mg	62.0	30.3518	0.0126	0.0082	1.54	1.46	0.5355	5.95	1.47	1.61
Al	271.7	30.8082	0.0539	0.0354	5.54	4.73	0.6388	16.40	5.41	5.66
Si	295.8	31.2646	0.0613	0.0402	5.50	4.52	0.7310	17.24	5.39	5.62
P	118.7	31.7211	0.0281	0.0184	2.43	1.81	0.7594	8.33	2.35	2.51
S	270.6	32.1775	0.0724	0.0475	5.72	4.11	0.8306	17.04	5.59	5.85
K	47.0	1.8714	0.0169	0.0111	1.25	0.74	0.8889	4.54	1.18	1.31
Ca	123.6	1.8969	0.0496	0.0326	3.53	2.03	0.9213	9.23	3.42	3.65
Fe	312.9	0.8582	0.3082	0.2022	23.91	9.87	0.8459	23.33	23.41	24.40
Zn	9.0	0.2859	0.0242	0.0159	2.00	0.70	0.7940	2.68	1.75	2.24
			1.0000	0.6563	100.00	100.00				

طیف پیریت و ژاروسیت (شکل ۴-۶).



منابع

- آفتابی، م. آذرآئین، ح. (۱۳۸۲) "مدل کانه‌سازی سرب-روی و آهن‌کانسار متصاعدی-رسوبی در محدوده معدنی کوشک و بافق یزد"، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- درویش زاده، علی. زمین شناسی ایران، انتشارات نشر دانش امروز.
- زند، م. م. (۱۳۹۲) "بررسی کنترل کننده ساختاری-معدنی بر پایه مطالعات سیالات درگیر اکتشافات معدنی در منطقه معدنی کیل-کوشک در زیر پهنه متالوژی بافق استان یزد" پایان نامه ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ۱۲۰ ص.
- قربانی، منصور. (۱۳۸۷) "زمین شناسی اقتصادی ذخایر معدنی و طبیعی ایران" انتشارات نشر آراین زمین.
- کره‌ای، م. ت. حیدری، م. (۱۳۹۵) "نقشه راه علوم زمین و معدن استان یزد".
- مهرابی، بهزاد. (۱۳۷۰)، پایان نامه ارشد "کانی‌شناسی ژنز کانسار سرب و روی کوشک (بافق)" دانشگاه تربیت معلم تهران.
- Acevedo, Z.I.G., Zarate, M.A.G., Zarco, E.A.N., Martín, B.I.A. 2018. Heavy metal sources and anthropogenic enrichment in the environment around the Cerro Prieto Geothermal Field, Mexico. *Geothermics*. 72, 170-181.
- Adiansyah, J.S., Rosano, M., Vink, S., Keir, G. 2015. A framework for a sustainable approach to mine tailings management: disposal strategies. *Journal of cleaner production*. 108, 1050-1062.
- Al, T.A., Martin, Ch.J., Blowes, D.W. 2000. Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64, 3933-3948.
- Arvay, J., Demková, L., Hauptvogel, M., Michalko, M., Bajčan, D., Stanovič, R., Tomáš, J., Hrstková, M., Trebichalský, P. 2017. Assessment of environmental and health risks in former polymetallic ore mining and smelting area, Slovakia: Spatial distribution and accumulation of mercury in four different ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 144, 236-244.
- Anawar, H.M. 2013. Impact of climate change on acid mine drainage generation and contaminant transport in water ecosystems of semi-arid and arid mining areas. *Physics and Chemistry of the Earth*. 58-60, 13-21.

Bauerek, A., Bebek, M., Sracek, O., Król, B.S. 2013. Chemical composition of surface runoff from flotation wastes of Zn–Pb ore formation of the Mississippi Valley-type, Olkusz, Southern Poland. *Journal of Geochemical Exploration*. 132, 54-62.

Bea, S.A., Ayora, C., Carrera, J., Saaltink, M.W., Dold, B. 2010. Geochemical and environmental controls on the genesis of soluble efflorescent salts in Coastal Mine Tailings Deposits: A discussion based on reactive transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*. 111, 65-82.

Bellinger, D. 2017. Tetraethyl Lead, Paints, Pipes, and Other Lead Exposure Routes: The Impact on Human Health. *Environmental Sciences*. 59, 90-96.

Berger, A.C., Bethke, C.M., Krumhansl, J.L. 2000. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Applied Geochemistry*. 15, 655-666.

Bernard, A. 2008. Cadmium & its adverse effects on human health. *Indian Journal Medical Research*. 128, 557-564.

Bigham, J.M., Murad, E. 1997. Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulfide. *GeoEcology*. 30, 193-226.

Bobos, I., Duraães, N., Noronha, F. 2005. Mineralogy and geochemistry of mill tailings impoundments from Algares (Aljustrel), Portugal: Implications for acid sulfate mine waters formation. *Journal of Geochemical Exploration*. 88, 1-5.

Bowen, H.J.M. 1979. *environmental of chemistry of the elements*. New York Toronto. 333.

Braun, T., Hennig, A., Lottermoser, B.G. 2017. The need for sustainable technology diffusion in mining: Achieving the use of belt conveyor systems in the German hard-rock quarrying industry. *Journal of Sustainable Mining*. 16, 24-30.

Brookins, D.G. 1998. *Eh-pH Diagrams For Geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York Brooks RR.

Buckley, A.N., Wouterlood, H.J., Woods, R. 1989. The surface composition of natural sphalerites under oxidative leaching conditions. *Hydrometallurgy*. 22, 39-56.

Cao, Y.J., Gui, X.H., Ma, Z.L., Yu, X.X., Chen, X.D., Zhang, X.P. 2009. Process mineralogy of copper-nickel sulphide flotation by a cyclonic-static micro-bubble flotation column. *Mining Science and Technology*. 19, 784-787

Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Ma, J., Dong, T., Huang, N., Sun, C., He, B., Wei, F., 2014. Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the larg-est coking plant in China. *Science of the Total Environment* 472, 1001–1009.

Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., Niclaes. 2006. Environmental impact of the former Pb–Zn mining and smelting in East Belgium. *Journal of Geochemical Exploration*. 88, 6-9.

Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotto, G., Lucchetti, G. 2013. The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests. *Journal of Geochemical Exploration*. 132, 188-200.

Carvanos, J., Kevin, Ch.S., Bret, E., Philip J, L., Richard, F. 2013. The burden of disease from pediatric lead exposure at hazardous waste sites in 7 Asian countries. *Environmental Research*. 120, 119-125.

Chen, H. Lu, X., Li, L.Y. 2014. Spatial distribution and risk assessment of metals in dust based on samples from nursery and primary schools of Xi'an, China. *Atmospheric Environment*. 88, 172-182.

Chen, Y., Jiang, X., Wang, Y., Zhuang, D. 2017. Spatial characteristics of heavy metal pollution and the potential ecological risk of a typical mining area: A case study in China. *Process Safety and Environmental Protection*. 113, 204-219.

Daliran, F. 2002. Kiruna-type iron oxide-apatite ores and apatites of the Bafq district, Iran, with an emphasis on the REE geochemistry of their apatites. *Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits*. 2, 303-320.

Dokoupilova, P., Sracek, O., Losos, Z. 2007. Geochemical behaviour and mineralogical transformations during spontaneous combustion of a coal waste pile in Oslavany, Czech Republic. *Mineralogical Magazine*. 71, 443-460.

Dold, B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*. 80, 55-68.

Du, Y., Cao, B., Zhou, H., Ju, X., Hao, H., Yin, Sh. 2013. Health risk assessment of heavy metals in road dusts in urban parks of Beijing, China. *Procedia Environmental Sciences*. 18, 299-309.

Duan, B., Zhang, W., Zheng, H., Wu, Ch., Zgang, Q., Bu, Y. 2017. Comparison of health risk assessments of heavy metals and As in sewage sludge from wastewater treatment plants (WWTPs) for adults and children in the urban district of Taiyuan, China. *Environmental Research and Public Health*. 54, 55-68.

Equeenuddin, Sk.Md., Panda, A., Singh, V., Sahoo, P.K., Sahu, S., Basantray., S.K. 2017. Geochemical Appraisal of Mine Discharge and Tailing at Malanjhand Copper Mine, India. *Journal of the Geological Society of India*. 90, 209-216.

Eslamizadeh, A. 2016. Geological setting of iron oxide-apatite deposits in the Bafq district, central Iran with an emphasis on mineralogical, petrographic, and geochemical study of the Sechahun deposit. *Iranian Journal of Earth Sciences*. 8, 147-163.

- Feng, Sh., Renmei, L., Amjad, A., Amanullah, M., Di, G., Ronghua, L., Xining, S., Mukesh Kumar, A., Quan, W., Zengqiang. 2017. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 139, 254-262.
- Figueroa, D.M., Maier, R.M., OVillanueva, M.D., Alvarez, A.G., Zazueta, A.M., Rivera, J., Campillo, A., Grandlic, C.J., Anaya, R., Reyes, J.P. 2009. The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*. 77, 140-147.
- Florea, A.M., Busselberg, D. 2006. Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *Biometals*. 19, 419-427.
- Flora, S.J.S., Mittal, M., Mehta, A. 2008. Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy. *Indian Journal of Medical Research*. 128, 501-523.
- Forghani, G., Mokhtari, R, A., Kazemi, A, Gh., Davoodi fard, M. 2015. Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central. *Chemie der Erde Geochemistry*. 75, 323-334.
- Forray, F.L., Smith, A.M.L., Navrotsky, A., Wright, K., Edwards, K.AH., Dubbin, W.E. 2014. Synthesis, characterization and thermochemistry of synthetic Pb–As, Pb–Cu and Pb–Zn jarosites.. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 127, 107-119.
- Fugiel, A., Korol, D.B., Kolarz, K.C., Smoliński, A. 2016. Environmental impact and damage categories caused by air pollution emissions from mining and quarrying sectors of European countries. *Journal of Cleaner Production*. 143, 159-168.
- Gitari, M.W., Akinyemi, S.A., Thobakgale, R., Ngoejana, P.C., Ramugondo, L., Matidza, M., Mhlongo, S.E., Dacosta, F.A., Nemapate, N. 2017. Physicochemical and Mineralogical Characterization of Musina Mine Copper and New Union Gold Mine Tailings: Implications for Fabrication of Beneficial Geopolymeric Construction Materials. *Journal of African Earth Sciences*. 137, 218-228.
- Gramlich, A., Tandy, S., Gauggel, C., Lopez, M., Perla, D., Gonzalez, V., Schulin, R. 2018. Soil cadmium uptake by cocoa in Honduras. *Science of the Total Environment*. 612, 370-378.
- Grover, B.P.C., Johnson, R.H., Billing, D.G., Weiersbye, I.M.G., Tutu, H. 2016. Mineralogy and geochemistry of efflorescent minerals on mine tailings and their potential impact on water chemistry. *Environment Science Pollution Reserch*. 23, 7338-7348
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*. 14, 975-1001.

- Hammarstrom, J.M., Seal II, R.R., Meier, A.L., Kornfeld, J.M. 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*. 215, 407-431.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L. 2008. Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *Journal of Geochemical Exploration*. 97, 1-20.
- Jackson, L.M., Parbhakar-Fox, A. 2016. Mineralogical and geochemical characterization of the Old Tailings Dam, Australia: Evaluating the effectiveness of a water cover for longterm AMD control. *Applied Geochemistry*. 68, 64-78.
- Jaiswal, P.C., 2004. Soil, plant and water analysis, Kalyani Publishers, Delhi, India, 441 p.
- Jambor, J.L. 1999. Nomenclature of the alunite supergroup. *The Canadian Mineralogist*. 37, 1323-1341.
- Jarup, L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 68, 167-182.
- Jerzykowska, I., Majzlan, J., Michalik, M., Göttlicher, J., Steininger, R., Błachowski, A., Ruebenbauer, K. 2014. Mineralogy and speciation of Zn and As in Fe-oxide-clay aggregates in the mining waste at the MVT Zn–Pb deposits near Olkusz, Poland. *Chemie der Erde Geochemistry*. 74, 393-406.
- Khorasanipour, M., Tangestani, M.H., Naseh, R., 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*. 26, 714-730.
- Kim, J.J., Kim, S.J., Tazaki, K. 2002. Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environmental Geology*. 42, 19-31.
- Kim, B.S.M., Angeli, J.L.F., Ferreira, P.A.L., de Mahiques, M.M., Figueira, R.C.L. 2018. Critical evaluation of different methods to calculate the Geoaccumulation Index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista –Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 127, 548-552.
- Li, Yh., Ma, Z., Vander kuijpe, T., Yuan, Z., Huang, L. 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*. 468-469, 843-853.
- Lillo, J., Oyarzun, R., Esbri, J. M., Lorenzo, M.G., Higuera, P. 2014. Pb–Zn–Cd–As Pollution in Soils Affected by Mining Activities in Central and Southern Spain: A Scattered Legacy Posing Potential Environmental and Health Concerns. *Environment, Energy and climate change. Of Pollutants and Wastes*. 32, 175-205.

- Lin, Xh. 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *The Science of the Total Environment*. 198, pp. 13-31.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W. 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*. 57, 157-177.
- Ljungberg, J., Ohlander, B. 2000. The geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Lavar, northern Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*. 74, 57-72.
- Lottermoser, B.G. 2007. *Mine Wastes Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Springer Berlin Heidelberg New York. 2.
- Lottermoser, B.G., Ashley, P.M. 2006. Mobility and retention of trace elements in hardpan-cemented cassiterite tailings, north Queensland, Australia. *Environmental Geology* 50, 835-846.
- Lu, J., Jiao, W.B., Qiu, H.Y., Chen, B., Huang, X.X., Kang, B. 2018. Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in mining areas at You'xi County southeast China. *Geoderma*. 310, 99-106.
- Lugtu, R.T., Choi, S.Ch., Oh, Y.S. 2009. Arsenite oxidation by a facultative chemolithotrophic bacterium SDB1 isolated from mine tailing. *The Journal of Microbiology*. 47, 686-692.
- Ma, Junhua., Singhirunnusorn, Wichitra. 2012. Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in surface Dusts of Maha Sarakham Municipality. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. 50, 280-293.
- Malina, J.K. 2017. Functions of organic matter in polluted soils: The effect of organic amendments on phytoavailability of heavy metals. *Applied Soil Ecology*. 123, 542-545.
- Mardanov, A.V., Beletskii, A.V., Ivashenko, D.A., Pimenov, N.V., Pimenov, O.V., Ravin, N.V. 2017. Sulfate-Reducing Bacteria in the Microbial Community of Acidic Drainage from a Gold Deposit Tailing Storage. *Microbiology*. 86, 286-288.
- Marescotti, P., Carbone, C., Comodi, P., Frondini, F., Lucchetti, G. 2012. Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe–Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy). *Applied Geochemistry*. 27, 577-589.
- Masto, R.E., George, J., Rout, T.K., Ram, L.C. 2015. Multi element exposure risk from soil and dust in a coal industrial area. *Journal of Geochemical Exploration*. 176, 100-107.
- Mathew, B.B., Tiwari, A., Jatawa, S.K. 2011. Free Radicals and Antioxidants : A Review. *Journal of Pharmacy Research*. 12, 4340-4343.

- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D. 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*. 33, 247-271.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W. 2002. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*. 76, 195-207.
- Minz, E. F., Johan Bolin, N., Lamberg, P., Bachmann, K., Gutzmer, J., Wanhainen, Ch. 2015. Distribution of Sb minerals in the Cu and Zn flotation of Rockliden massive sulphide ore in north-central Sweden. *Minerals Engineering*. 82, pp. 125-135.
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*. 20, 639-659.
- Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A., Singh, R.B., Mishra, S. 2010. Effect of Toxic Metals on Human Health. *The Open Nutraceuticals*. 3, 94-99.
- Muller, G. 1981. Index of geoaccumulation in sediment of the Rhine river. *Journal of Geology*. 2, 108-118.
- Munk, L.A., Faure, G., Pride, D.E., Bigham, J.M. 2002 Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage: Snake River, Summit County, Colorado. *Geochem*. 17, 421-430.
- Nejeschlebova, L., Sracek, O., Mihaljevic, M., Ettler, V., Kribek, B., Knesl, I., Vanek, A., Penizek, V., Dolnicek, Z., Mapani, B. 2015. Geochemistry and potential environmental impact of the mine tailings at Rosh Pinah, southern Namibia. *Journal of African Earth Sciences*. 105, 17-28.
- Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter: In: *Methods of soil analysis. Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, 539-579.
- Newbury, D.E. 2009. Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive X-ray microanalysis. *National Institute of Standards and Technology*. 31, 1-11.
- Nordstrom, DK., Alpers, CN. 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 96, 3455-3462.
- Othmani, M.A., Souissi, F., Da silva, E.F., Coyne, A. 2015. Accumulation trends of metal contamination in sediments of the former Pb–Zn mining district of Touiref (NW Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*. 111, 231-243.
- Papanikolaou, N.C., Hatzidaki, E.G., Belivanis, S., Tzanakakis, G.N., Tsatsakis, A.M. 2005. Lead toxicity update. A brief review. *Medical Science Monitoring*. 10, 329-336.

- Pavoni, E., Covelli, S., Adami, G., Baracchini, E., Cattelan, R., Crosera, M., Higuera, P., Lenaz, D., Petranich, E. 2018. Mobility and fate of Thallium and other potentially harmful elements in drainage waters from a decommissioned Zn-Pb mine (North-Eastern Italian Alps). *Journal of Geochemical Exploration*. 188, 1-10.
- Peacey, V., Yanful, E.K. 2002. Metal mine tailings and sludge co-deposition in a tailings pond. *Water, Air and Soil pollution*. 145, 307-339.
- Puura, E., Neretnieks, I. 2000. Atmospheric oxidation of the pyritic waste rock in Maardu, Estonia, 2: an assessment of aluminosilicate buffering potential. *Environmental Geology*. 39, 560-566.
- Rasheed, H., Kay, P., Slack, R., Gong, Y. 2018. The effect of association between inefficient arsenic methylation capacity and demographic characteristics on the risk of skin lesions. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 339, 42-51.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Barriga, F.D., Monroy, M. 2003. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air and Soil pollution*. 152, 129-152.
- Romero, F.M., Armienta, M.A., Hernandez, G.G. 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*. 22, 109-127.
- Rose, Seth., Ellite, C. 2000. The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. *Applied Geochemistry*. 15, 27-34.
- Saryg, O.Y., Myagkaya, I.N., Kirichenko, I.S., Gustaytis, M.A., Shuvaeva, O.V., Zhmodik, S.M., Lazareva, E.V. 2017. Redistribution of elements between wastes and organic-bearing material in the dispersion train of gold-bearing sulfide tailings: Part I. *Geochemistry and mineralogy. Science of the Total Environment*. 581-582, 460-471.
- Schippers, A., Hallmann, R., Wentzien, S., Sand, W. 1995. Microbial Diversity in Uranium Mine Waste Heaps. *Applied and Environmental Microbiology*. 61, 2930-2935.
- Scott, K.M. 1987. Solid solution ino and classification of gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *American Mineralogist*. 72, 178-187.
- Sharafi, A., Ardejani, F.D., Rezaei, B., Sargheini, J. 2017. Environmental geochemistry of near-neutral waters and mineralogy of zinc and lead at the Angouran non-sulphide zinc mine, NW Iran. *Journal of Geochemical Exploration*. 186, 77-93.
- Shi, L., Cao, H., Luo, J., Liu, P., Wang, T., Hu, J., Zhang, C. 2017. Effects of molybdenum and cadmium on the oxidative damage and kidney apoptosis in Duck. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 145, 24-31.

- Sirvent, C.P., Pérez, C.H., Sánchez, M.J.M., Lorenzo, M.L.G., Bech, J. 2015. Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. *Journal of Soils and Sediments*. 16, 1238-1252.
- Smith, K.S. 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. 6.
- Smuda, J., Dold, B., Spangenberg, J.E., Friese, K., Kobek, M.R., Bustos, C.A., Pfeifer, H.R. 2014. Element cycling during the transition from alkaline to acidic environment in an active porphyry copper tailings impoundment, Chuquicamata, Chile. *Journal of Geochemical Exploration*. 140, 23-40.
- Smuda, J., Dold, B., Spangenberg, J.E., Pfeifer, H.R. 2007. Geochemistry and stable isotope composition of fresh alkaline porphyry copper tailings: Implications on sources and mobility of elements during transport and early stages of deposition. *Chemical Geology*. 256, 62-76.
- Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Tavakol, T., Lahijan-zadeh, A.R., Jaafarzadeh, N., Kermani, M. 2015. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Science of the Total Environment*. 505, 712-723.
- Souissi, R., Souissi, F., Ghorbel, M., Munoz, M., Rade, P.C. 2014. Mobility of Pb, Zn and Cd in a soil developed on a carbonated bedrock in a semi-arid climate and contaminated by Pb-Zn tailing, Jebel Ressay (NE Tunisia). *Environmental Earth Science*. 73, 3501-3512.
- Sracek, O., Veselovsky, F., Kribek, B., Malec, J., Jehlicka, J. 2010. Geochemistry, mineralogy and environmental impact of precipitated efflorescent salts at the Kabwe Cu-Co chemical leaching plant in Zambia. *Applied Geochemistry*. 25, 1815-1824.
- Sracek, O., Mihaljevic, M., Kribek, B., Majer, V., Veselovsky, F. 2010. Geochemistry and mineralogy of Cu and Co in mine tailings at the Copperbelt, Zambia. *Journal of African Earth Sciences*. 57, 14-30.
- Suthar, S., Nema, A.K., Chabukdhara, M., Gupta, S.K. 2009. Assessment of metals in water and sediment of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. *Journal of Hazardous Materials*. 171, 1088-1095.
- Swedlund, P.J., Webster, J.G. 2001. Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry*. 16, 503-511.
- Tang, Zh., Chai, M., Cheng, J., Jin, J., Yang, Y., Nie, Zh., Huang, Q., Li, Y. 2017. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coalmining city in eastern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 138, 83-91.
- Tchounwou, P.B., Centeno, J.A., Patlolla, A.K. 2004. Arsenic toxicity, mutagenesis, and carcinogenesis – a health risk assessment and management approach. *Molecular and Cellular Biochemistry*. 255, 47-55.

- Teo, J.G.K., Goh, K.Y.Ch., Ahuja, A., Ng, H.K., Poon, W.S. 1997. Intracranial Vascular Calcifications, Glioblastoma Multiforme, and Lead Poisoning. *American Journal of Neuroradiology*. 20, 576-579.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Bulletin of the Geological Society of America*. 72, 175-192.
- Tyopine, A.A., Jayeoye, T.J., Okoye, Ch.O.B. 2018. Geoaccumulation assessment of heavy metal pollution in Ikwo soils, eastern Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*. 190, 100-111.
- Valdes, J., Vargas, G., Sifeddine, A., Ortlieb, L., Guinez, M. 2005. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*. 50, 1558-1568.
- Valero, A.M., Sáez, R., López, R.P., Delgado, J., Nieto, G.M. 2009. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *Journal of Geochemical Exploration*. 102, 87-94.
- Vu, H.P., Moreau, J.W. 2015. Thiocyanate adsorption on ferrihydrite and its fate during ferrihydrite transformation to hematite and goethite. *Chemosphere*. 119, 987-993.
- Wang, L., Ji, B., Hu, Y., Liu, R., Sun, W. 2017. A review on in situ phytoremediation of mine tailings. *Chemosphere*. 184, 594-600.
- Wang, L. K., Shammas, N.K., Selke, W.A., Aulbach, D.B. 2010. *Flotation Technology*. Springer Science & Business Media. 12.
- Wang, L., Li, Y., Wang, H., Cui, X., Wang, X., Lu, A., Wang, X., Wang, Ch., Gan, D. 2017. Weathering behavior and metal mobility of tailings under an extremely arid climate at Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit, Western China. *Journal of Geochemical Exploration*. 173, 1-12.
- Wanty, R.B., Miller, W.R., Briggs, P.H., McHugh, J.B. 1997. Geochemical processes controlling uranium mobility in mine drainages. *The environmental geochemistry of mineral deposits*. Society of Economic Geologists, Littleton (Reviews in economic geology, vol 6A, pp 201–213).
- Xiao, R., Wang, Sh., Li, R., Wang, J.J., Zhang, Z. 2017. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 141, 17-24.
- Xue, Sh., Shi, L., Wu, Ch., Wu, H., Qin, Y., Pan, W., Hartley, W., Cui, M. 2017. Cadmium, lead, and arsenic contamination in paddy soils of a mining area and their exposure effects on human HEPG2 and keratinocyte cell-lines. *Environmental Research*. 156, 23-30.

- Xuming, K., Jinming, S., Huamao, Y., Liqin, D., Xuegang, L., Ning, L., Xianmeng, L., Baoxiao, Q. 2017. Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: Bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 143, 296-306.
- Yaghubpur, A., Mehrabi, B. 1997. Kushk zinc-lead deposit a typical black shale hosted deposit in Yazd state, Iran. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*. 8, No 2.
- Yang, J.S., Lee, J.Y., Baek, K., Kwon, T.S., Choi, J. 2009. Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 171, 443-451.
- Younger, P.L. 2000. Nature and practical implications of heterogeneities in the geochemistry of zinc-rich, alkaline mine waters in an underground F-Pb mine in the UK. *Applied Geochemistry*. 15, 1383-1397.
- Zeng, F., Wang, Sh., Nan, Zh., Ma, J., Zhang, Q., Chen, Y., Li, Y. 2017. Accumulation, spatio-temporal distribution, and risk assessment of heavy metals in the soil-corn system around a polymetallic mining area from the Loess Plateau, northwest China. *Geoderma*. 305, 188-196.
- Zhelyazkov, G., Stefanova, T.Y., Mineva, E., Stratev, D., Vashin, I., Dospatliev, L., Valkova, E., Popova, T. 2018. Risk assessment of some heavy metals in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) and veined rapa whelks (*Rapana venosa*) for human health. *Marine Pollution Bulletin*. 128, 197-201.
- Zheng, N., Liu, J., Wang, Q., Liang, Zh. 2010. Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, Northeast of China. *Science of the Total Environment*. 408, 726-733.

Abstract

The objective of this study was to investigate the mineralogy and geochemistry of tailings produced in Kooshk Pb-Zn mine, 45 km NE of Bafgh city. For this purpose, 30 tailing samples were collected and analyzed using standard methods. The obtained results indicate that pH value of the samples ranges from 1.2 to 7.6. The electrical conductivity of samples increased in samples with acidic pH values. The amount of calcium carbonate in tailing samples varied from 0.4 to 14% (mean value of 7.4%), indicating the low potential of tailing samples to neutralize acid pH. Geochemical data indicate that average concentrations of lead, zinc, arsenic, cadmium and sulfur (11175, 42070, 437, 101 and 53234 mg/kg, respectively) in the tailing samples are much higher than those in the upper continental crust. On the basis of mineralogical studies, pyrite was the most important sulfide mineral, which generates acid mine drainage at the Kooshk mine whereas quartz was the main mineral gangue in the tailings. Gypsum was the main secondary mineral in the oxidation zones of tailings indicating the productin of acid mine drainage in the studied samples. The most important iron oxide minerals were jarosite, natrojarosite, ferrihydrite, goethite, and magnetite. Geochemical investigations indicated that arsenic, cadmium, molybdenum, lead, and zinc have the highest enrichment factor. On the basis of values of the geoaccumulation index, the Kooshk tailings can be considered as the 7th class (highly polluted). Considering the ecological risk of potentially toxic elements, cadmium had the largest pollution level and induced the potential ecological risk at Kooshk mine. Potentially toxic elements and health risk assessment show that arsenic and lead is the most hazardous. Statistical data analysis shows that zinc, cadmium, cobalt, lead, antimony, nickel, molybdenum, arsenic, sulfur, manganese, and iron exhibit an anomalous behavior, suggesting environmental management of taillings produced in the Koosk Pb-Zn mine.

Keywords: Processing Waste, Potential Toxic Elements, Mineralogy, Lead and Zinc Mine, Kooshk.



Shahrood University of Technology
Faculty of Geosciences
MSC Thesis in Environmental Geology

Mineralogy and Geochemistry of Mine Tailings: A Case Study of Bafgh Kushk

Pb-Zn Mine, Yazd Province

By: Seyed Hadi Shamsipoor

Supervisor:

Dr. Giti Forghani Tehrani

July 2018