



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

گروه مهندسی معدن - گرایش اکتشاف

مطالعات زیست محیطی و مدل سازی ریاضی اکسایش پیریت و تولید آلودگی در باطله های

حاصل از کارخانه ذغال شویی انجیر تنگه، البرز مرکزی

دانشجو: مجید شاه حسینی

اساتید راهنما:

دکتر فرامرز دولتی ارده جانی

دکتر سید ضیال الدین شفائی تنکابنی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیرماه ۱۳۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

گروه مهندسی اکتشاف معدن

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای مجید شاه‌حسینی

تحت عنوان:

مطالعات زیست محیطی و مدل‌سازی ریاضی اکسایش پیریت و تولید آلودگی در باطله‌های حاصل از

کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه، البرز مرکزی

در تاریخ ۱۳۹۰/۴/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد

پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر فرامرز دولتی ارده‌جانی
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر سید ضیال‌الدین شفائی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر علیرضا عرب امیری		نام و نام خانوادگی : دکتر کرمی
			نام و نام خانوادگی : دکتر عابدی
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم

که در تمام مراحل زندگی تنها پشتیبان من بودند. در برابر وجودشان زانوی ادب بر زمین نهاده و با دلی مملو از عشق و خضوع بر دستانتان بوسه می زنم.

و تقدیم می کنم به:

خواهر عزیزم، به پاس قلب مهربان و زحمات های بی دریغش که همیشه یار و همراه من بوده است.

تقدیر و شکر:

سپاس خداوندی را که روشنی عقل و آگاهی را بر زشتی جهل برتری داد. ایسک که بایاری خدا نخواستش پایان نامه خود را به پایان رسانده ام بر خود لازم می دانم از زحمات بزرگوارانی که بارها به منی های خود سهم عظیمی در تدوین این پایان نامه داشته اند صمیمانه شکر و قدردانی نمایم.

اینجانب مراتب شکر و سپاس فراوان خود را از اساتید محترم آقای دکتر فرامرزدوستی ارده جانی و آقای دکتر سید ضیاالدین شخانی تنجانی که قبول زحمت فرموده و راهنمایی این پایان نامه را پذیرفتند ابراز می دارم. از مساعدت و راهنمندی های ارزشمند آقای دکتر اسماعیل سلیمانی در جریان این تحقیق تقدیر و شکر می نمایم.

همچنین از آقای دکتر کریمی و خانم دکتر جادی که زحمت داور این پایان نامه را به عهده گرفتند کمال شکر را دارم. از آقای حسین شاه حسینی و مهندس کبیریان که با همی و یاریشان مسیر تحقیق را برایم هموار نمودند قدردانی می کنم. از همکاری شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی نیز سپاسگزارم.

همچنین از کلیه دوستانی که به نحوی اینجانب را در مسیر این پایان نامه یاری داده اند به خصوص آقایان مهندس مهدی مرزبان، مهندس علی انوشانی، مهندس عباس شمس آبادی، مهندس ابوالفضل قریب بلوک، تیمور کهنکی، محبتی امیدیان، خلا محسن ثوابی و خانم مهندس طیبی شکر می نمایم.

از خداوند متعال، آرزوی موفقیت و سربلندی روز افزون را برای همه این عزیزان خواستارم.

مجد شاه حسینی

تیرماه - ۱۳۹۰

دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب مندرج در این پایان‌نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد.

تیرماه - ۱۳۹۰

چکیده

ناحیه ذغال خیز البرز مرکزی یکی از قدیمی‌ترین و عمده‌ترین تولیدکنندگان ذغال در ایران است. ذغال در ناحیه زیرآب-کارمزد توسط شرکت البرز مرکزی استخراج می‌شود. ذغال استخراج شده از این ناحیه در کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه شسته می‌شود. کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه در ۴۵ کیلومتری جنوب قائم‌شهر و در فاصله ۳ کیلومتری از جاده تهران- قائم‌شهر در نزدیک شهر زیرآب واقع است. جدایش ثقلی (جیگ) و فلوتاسیون دو روش ذغال‌شویی در کارخانه انجیرتنگه می‌باشد. اکسایش پیریت و تولید زهاب اسیدی معدن از فرآیندهای مهمی است که ممکن است در این دپوی باطله رخ دهد. دپوی باطله ذغال‌شویی در مجاورت رودخانه دلیلم که از کنار کارخانه جریان دارد، قرار دارد. مقادیر بالای ریزشهای جوی و مکان دپوی باطله ریسک تولید زهاب اسیدی و انتقال محصولات اکسایش را افزایش می‌دهد. برای تعیین اثرات زیست محیطی کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه بر منطقه، کیفیت آب، تحرک و توزیع فلزات در آب‌ها و رسوبات اطراف کارخانه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در باطله‌های ذغال‌شویی ۲۲ ساله اکسایش پیریت به صورت ریاضی پیش‌بینی و برآورد شد. ۲۱ نمونه آب از، حوضچه‌های سد باطله (۲)، حوضچه‌های جمع‌آوری آب فرآیندی (۳)، حوضچه ته‌نشینی (۱)، زهاب‌های ورودی به رودخانه (۴)، آب رودخانه مجاور کارخانه (۱۱) و یک نمونه آب چشمه. مقادیر pH، Ca^{+2} ، Mg^{+2} ، SO_4^{-2} ، HCO_3^- ، EC، Al، Cu، Fe، Mn، Ni، Pb و Zn به ترتیب در نمونه‌های رودخانه، زهاب‌ها و حوضچه‌ها در محدوده ۷/۱۶-۸/۱۸، ۵۶-۵۴۰، ۲۲/۸-۲۷۶، ۱۴۹/۷۶-۲۳۶۶/۴، ۵۱/۸۵-۴۳۳/۱ میلی‌گرم بر لیتر، ۵۴۳-۲۶۹۰ میکروزیمنس بر سانتیمتر، ۱-۲۲۸، ۰/۱۷-۷/۵، ۰/۱۱۸-۰/۸، ۱۰-۷۶۳، ۴۸/۶۶-۱۳۵۳، ۰/۲-۱۴، ۰/۲-۵/۷ و ۲/۳-۷۴/۲ میکروگرم بر لیتر تغییر می‌نماید. رسوبات سطحی در طول رودخانه و در ۱۰ ایستگاه برداشت شد. غلظت عناصر در رسوبات منطقه به ترتیب در محدوده (در واحد میلی‌گرم بر کیلوگرم): آلومینیم ۱۴۵۰۰-۷۸۰۰، آرسنیک ۱۰/۲-۶/۶، کادمیم ۰/۱۵-۰/۰۹، کروم ۵۳-۳۰/۵، مس ۳۲/۳۹-۲۰/۲۳، آهن ۴۴۲۰۰-۲۷۱۰۰، جیوه ۰/۰۶۵-۰/۰۱۶، منگنز ۹۲۷-۶۳۳، نیکل ۵۲/۲-۳۲/۳، سرب ۱۷/۴۱-۱۲/۳۲، سلنیم ۰/۴-۰/۱ و روی ۵۱/۵-۹۱/۶. غلظت عناصر در نمونه‌های آب و رسوب به روش ICP-MS تعیین شد. همچنین ۲۵ نمونه به فواصل تقریبی ۰/۵ متر از سه ترانشه (D، E و F) در دپوی باطله ذغال‌شویی برداشت و نمونه‌ها برای مقادیر پیریت غیرآلی آنالیز شدند. دپوی باطله ذغال‌شویی حاوی ۲-۰/۵ درصد وزنی پیریت است. غلظت‌های سولفات، آهن و منگنز در نمونه‌های آبی منطقه بیشتر از استاندارد آب آشامیدنی ایران است. بر اساس نمودارهای پایپر و استیف اکثر نمونه‌های رودخانه دلیلم تیپ $Ca-HCO_3$ دارند. نمونه‌های آبی حوضچه‌ها تیپ $Ca-SO_4$ و زهاب‌های دپوی باطله ذغال‌شویی هر دو تیپ $Ca-HCO_3$ و $Ca-SO_4$ را نشان دادند. بر اساس نمودار فیکلین همه نمونه‌های آب منطقه به

لحاظ میزان فلزات محلول و pH در محدوده نزدیک خنثی - کم فلز قرار می‌گیرند. زهاب‌های دپوی باطله ذغال‌شویی احتمالاً از نوع زهاب خنثی-قلیایی معدن (NAMD) می‌باشد. شاخص‌های ارزیابی کیفیت آب مانند شاخص آلودگی فلز سنگین (HPI)، شاخص سنجش فلز سنگین (HEI) و درجه آلودگی (C_d) محاسبه شدند. نمونه شیرابه دپو (Leach) بیشترین مقدار HPI با مقدار ۵۵/۹۴ را داشت که کمتر از مقدار ۱۰۰ به‌عنوان حد آلودگی این شاخص بود. در نتیجه هیچ نمونه آب سطحی منطقه به فلزات سنگین آلوده نمی‌باشد. بر اساس مدل‌سازی ژئوشیمیایی با نرم‌افزار PHREEQC، گوئیتیت در همه نمونه‌های آب منطقه فوق اشباع است. برای ارزیابی شدت و تاثیر کارخانه ذغال‌شویی بر رسوبات رودخانه از شاخص‌های عامل آلودگی (CF)، عامل غنی‌شدگی (EF)، شاخص زمین‌انباشت (I_{geo})، درجه آلودگی (C_d) و شاخص بار آلودگی (PLI) استفاده شد. در بین ۱۰ نمونه رسوب و بر اساس عامل غنی‌شدگی عناصر آرسنیک در نمونه S8، کادمیم در نمونه S5، کروم در نمونه‌های S9 و S8، مس در نمونه S8، جیوه در نمونه S8، سلنیم در نمونه‌های S8 و S5، نیکل در نمونه S8 و روی در نمونه S8 غنی شده‌اند. بیشترین میزان آلودگی فلزی در رسوبات رودخانه در نقطه S8، محل برخورد شیرابه دمپ و رودخانه مشاهده شد. نتایج مدل‌سازی و داده‌های صحرایی نشان داد که در اعماق بیشتر از ۳ متر، اکسایش پیریت کاملاً متوقف می‌شود. نتایج این تحقیق می‌تواند برای برنامه‌های بازسازی و کنترل آلودگی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: دپوی باطله ذغال‌شویی، زهاب اسیدی معدن، کیفیت آب، آلودگی فلزی، مدل‌سازی ژئوشیمیایی،

مدل‌سازی عددی.

مقاله‌های مستخرج از پایان‌نامه:

شاه‌حسینی، م. شفائی‌تنکابنی، ض. دولتی‌ارده‌جانی، ف. (بهمن، ۱۳۸۹) بررسی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی. بیست و نهمین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران، تهران، (ارائه).

شاه‌حسینی، م. دولتی‌ارده‌جانی، ف. شفائی‌تنکابنی، ض. (اردیبهشت، ۱۳۹۰) بررسی کیفیت آب در کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه با استفاده از شاخص‌های آلودگی فلزات سنگین. چهارمین کنفرانس مدیریت منابع آب ایران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، (ارائه).

شاه‌حسینی، م. دولتی‌ارده‌جانی، ف. شفائی‌تنکابنی، ض. (شهریور، ۱۳۹۰) اثرات زیست‌محیطی دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه-زیرآب در استان مازندران. هفتمین کنفرانس زمین‌شناسی مهندسی و محیط‌زیست ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود، (پذیرش شده).

Shahhoseiny, M. Doulati Ardejani, F. Shafaei, S, Z. Singh, R. Jodieri Shokri, B. Geochemical characterization of a pyrite containing coal washing refuse pile produced by the Anjir Tangeh coal washing plant in Zirab, Mazandaran province, north of Iran. **11th International Mine Water Association Congress (IMWA), Aachen, Germany, September 4th-11th 2011, (Accepted).**

Doulati Ardejani, F. Shafaei, S, Z. Shahhoseiny, M. Singh, R. Water quality investigations in the vicinity of an active coal washing plant in Zirab, Mazandaran province, north of Iran. **11th International Mine Water Association Congress (IMWA), Aachen, Germany, September 4th-11th 2011, (Accepted).**

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: کلیات

۲	۱-۱- مقدمه.....
۳	۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده در جهان و ایران.....
۳	۱-۲-۱- تغییرات هیدروشیمیایی و مدل سازی ژئوشیمیایی بر اساس موازنه ترمودینامیکی.....
۵	۲-۲-۱- ارزیابی حضور عناصر سمی در رسوبات و سیستم‌های آبی.....
۱۰	۳-۲-۱- مدل سازی اکسایش سولفیدها.....
۱۳	۳-۱- اهداف پایان نامه و ضرورت انجام آن.....
۱۵	۴-۱- سازماندهی پایان‌نامه.....

فصل دوم: ذغال و مشکلات زیست محیطی مرتبط با آن

۱۸	۱-۲- مقدمه.....
۱۸	۲-۲- منابع ذغال سنگ در جهان.....
۱۹	۳-۲- ذخائر ذغال سنگ در ایران.....
۱۹	۴-۲- ذخایر ذغال سنگ البرز مرکزی.....
۱۹	۵-۲- ترکیب ذغال.....
۲۰	۶-۲- سولفور.....
۲۰	۱-۶-۲- انواع سولفور در ذغال.....
۲۱	۲-۶-۲- منشاء سولفور.....
۲۱	۳-۶-۲- چرخه‌های ژئوشیمیایی و جهانی سولفور.....
۲۳	۷-۲- تاریخچه زهاب اسیدی.....
۲۵	۸-۲- تعریف زهاب اسیدی.....
۲۶	۹-۲- آثار مخرب زیست محیطی و اکولوژیکی زهاب اسیدی.....
۲۷	۱۰-۲- منابع، مسیرهای انتقال و محیط میزبان زهاب اسیدی.....
۲۸	۱۱-۲- منابع زهاب اسیدی.....
۲۹	۱۲-۲- فرآیندهای اکسایش پیریت.....
۳۱	۱۳-۲- واکنش‌های خنثی کننده اسید.....
۳۴	۱۴-۲- عوامل موثر در نرخ اکسایش سولفیدها.....
۳۴	۱-۱۴-۲- عوامل بیولوژیکی.....
۳۶	۲-۱۴-۲- عوامل فیزیکی و شیمیایی.....

فصل سوم: موقعیت جغرافیایی و زمین شناسی منطقه، نمونه برداری و تجزیه‌های

آزمایشگاهی

۳۹ ۱-۳- مقدمه
۳۹ ۲-۳- معادن ذغال سنگ البرز مرکزی
۳۹ ۳-۳- معادن ذغال سنگ زیر آب- کارمزد
۴۱ ۴-۳- زمین شناسی ناحیه زیر آب- کارمزد
۴۱ ۱-۴-۳- تشکیلات دوران دوم
۴۳ ۲-۴-۳- تشکیلات دوران سوم
۴۳ ۳-۴-۳- تشکیلات دوران چهارم
۴۳ ۵-۳- تکتونیک و ماگماتیزم
۴۴ ۶-۳- هیدروگرافی منطقه
۴۶ ۷-۳- اقلیم منطقه
۴۶ ۸-۳- کارخانه ذغال شویی انجیر تنگه
۴۹ ۱-۸-۳- باطله‌ها در کارخانه ذغال شویی انجیر تنگه
۵۱ ۲-۸-۳- روش انباشت باطله‌ها
۵۲ ۹-۳- مشاهدات صحرایی
۵۵ ۱۰-۳- محیط‌های نمونه برداری
۵۵ ۱-۱۰-۳- محیط‌های آبی
۵۵ ۱-۱۰-۳- الف- روش نمونه برداری
۵۵ ۱-۱۰-۳- ب- مکان نمونه برداری
۵۷ ۲-۱۰-۳- رسوبات رودخانه
۵۷ ۲-۱۰-۳- الف- روش نمونه برداری
۵۷ ۲-۱۰-۳- ب- مکان نمونه برداری
۵۹ ۳-۱۰-۳- دپوی باطله
۵۹ ۳-۱۰-۳- الف- روش نمونه برداری
۵۹ ۳-۱۰-۳- ب- مکان نمونه برداری
۶۱ ۱۱-۳- تعیین میزان پیریت باقی مانده با استفاده از روش جذب اتمی
۶۲ ۱-۱۱-۳- روش آزمایش
۶۴ ۲-۱۱-۳- تهیه محلول‌های استاندارد با غلظت‌های معین آهن
۶۴ ۳-۱۱-۳- تجزیه جذب اتمی
۶۴ ۱۲-۳- تعیین pH گل اشباع در نمونه‌های عمقی دپو
۶۷ ۱۳-۳- مقاطع صیقلی

فصل چهارم: اثرات زیست محیطی کارخانه انجیر تنگه زیر آب بر محیط‌های آبی

منطقه

۶۹ ۱-۴-۱- مقدمه
۷۰ ۲-۴-۱- مقایسه کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده در نمونه‌های آب
۷۰ ۲-۴-۱- رودخانه
۷۱ ۲-۴-۲- زهاب‌ها
۷۲ ۲-۴-۳- حوضچه‌ها
۷۴ ۲-۴-۴- چشمه
۷۵ ۳-۴-۱- مقایسه پارامترهای فیزیکی- شیمیایی در نمونه‌های آب منطقه
۷۶ ۴-۴-۱- تیپ آب‌ها در محدوده کارخانه
۷۶ ۴-۴-۱- نمودار پایپر
۷۸ ۴-۴-۲- نمودار استیف
۸۰ ۴-۴-۳- نمودار شولر
۸۴ ۴-۴-۴- نمودار چادها
۸۶ ۴-۴-۵- نمودار گیبس
۸۸ ۴-۴-۵- اثرات یون‌های عمده و پارامترهای فیزیکی- شیمیایی بر محیط زیست
۸۸ ۴-۵-۱- تاثیر بر سلامت انسان
۸۹ ۴-۵-۲- تاثیر بر تاسیسات بتنی
۹۰ ۴-۶-۱- تعیین خاصیت اسیدی و قلیایی نمونه‌های آب منطقه
۹۱ ۴-۶-۱- محاسبه خاصیت اسیدی
۹۲ ۴-۶-۲- محاسبه خاصیت قلیایی
۹۴ ۴-۷-۱- میزان فلزات محلول در نمونه‌های منطقه
۹۴ ۴-۷-۱- مقایسه میزان فلزات محلول در محیط‌های آبی کارخانه
۹۸ ۴-۷-۲- نمودار فیکلین
۱۰۲ ۴-۸-۱- اثرات فلزات سنگین بر کیفیت آب آشامیدنی
۱۰۳ ۴-۸-۱- شاخص آلودگی فلز سنگین
۱۰۶ ۴-۸-۲- شاخص سنجش فلز سنگین
۱۰۷ ۴-۸-۳- درجه آلودگی
۱۱۱ ۴-۹-۱- تحلیل‌های آماری نمونه‌های آب در محدوده کارخانه ذغال‌شویی
۱۱۱ ۴-۹-۱- بررسی توزیع داده‌ها
۱۱۲ ۴-۹-۲- همبستگی بین داده‌ها
۱۱۵ ۴-۱۰-۱- مدل موازنه ژئوشیمیایی

۱۱۸۱-۱۰-۴-فعالیت یونی
۱۱۸۲-۱۰-۴-قدرت یونی
۱۱۸۳-۱۰-۴-ضرایب فعالیت
۱۲۰۴-۱۰-۴-شاخص اشباع
۱۲۲۵-۱۰-۴-محاسبه شاخص اشباع با استفاده از نرم افزار PHREEQC

فصل پنجم: اثرات زیست محیطی کارخانه انجیر تنگه زیر آب بر رسوبات منطقه

۱۲۶۱-۵-مقدمه
۱۲۷۲-۵-غلظت عناصر در رسوبات رودخانه‌ای منطقه
۱۳۰۳-۵-عامل آلودگی و درجه آلودگی
۱۳۴۴-۵-شاخص بار آلودگی
۱۳۶۵-۵-عامل غنی شدگی
۱۳۷۱-۵-۵-غنی شدگی عناصر نسبت به زمینه جهانی
۱۴۰۲-۵-۵-غنی شدگی عناصر نسبت به زمینه محلی
۱۴۰۲-۵-۵-الف-عامل غنی شدگی بر اساس زمینه محلی
۱۴۵۲-۵-۵-ب-درصد غنی شدگی
۱۴۵۲-۵-۵-ج-عامل غنی شدگی بر اساس رگرسیون خطی
۱۵۲۶-۵-شاخص زمین‌انباشت

فصل ششم: بررسی ژئوشیمیایی دپوی باطله و مدل‌سازی اکسایش پیریت

۱۵۹۱-۶-مقدمه
۱۵۹۲-۶-عناصر جزئی در ذغال
۱۶۲۳-۶-عناصر اصلی و جزئی دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی البرز مرکزی
۱۶۶۱-۳-۶-گروه اول (عناصر اصلی خطرناک برای محیط زیست)
۱۶۸۲-۳-۶-گروه دوم (عناصر فرعی خطرناک برای محیط زیست)
۱۶۹۳-۳-۶-گروه سوم (عناصر با حداقل خطر برای محیط زیست)
۱۷۰۴-۶-شناسایی زون اکسید شده روی دپوی باطله
۱۷۴۵-۶-انواع مدل‌ها
۱۷۴۱-۵-۶-مدل‌های مفهومی
۱۷۴۲-۵-۶-مدل فیزیکی
۱۷۴۳-۵-۶-مدل ریاضی
۱۷۵۴-۵-۶-روش‌های عددی
۱۷۵۶-۶-مدل‌های مفهومی انتقال اکسیژن در باطله‌ها

۱۷۷ ۷-۶- مدل‌های ریاضی نفوذ اکسیژن در باطله‌ها
۱۸۰ ۸-۶- شرایط مرزی برای حل مدل انتقال اکسیژن
۱۸۰ ۱-۸-۶- شرط مرزی غلظت ثابت
۱۸۱ ۲-۸-۶- شرط اولیه
۱۸۱ ۳-۸-۶- شرط مرزی گرادیان غلظت صفر
۱۸۱ ۹-۶- حل تحلیلی مدل‌های ریاضی نفوذ اکسیژن
۱۸۲ ۱۰-۶- مدل مفهومی اکسایش پیریت
۱۸۳ ۱۱-۶- مدل ریاضی اکسایش پیریت
۱۸۶ ۱۲-۶- شرایط مرزی برای حل مدل اکسایش پیریت
۱۸۶ ۱۳-۶- مدل‌سازی نفوذ اکسیژن و اکسایش پیریت در دپوی باطله‌های کارخانه
۱۸۶ ۱-۱۳-۶- ابزار مدل‌سازی
۱۸۸ ۲-۱۳-۶- نتایج مدل‌سازی
۱۸۹ ۳-۱۳-۶- واسنجی مدل نفوذ اکسیژن
۱۹۰ ۴-۱۳-۶- پیش‌بینی‌های مدل

فصل هفتم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱۹۴ ۱-۷- مقدمه
۱۹۶ ۲-۷- اثر کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه زیرآب بر محیط‌های آبی منطقه
۱۹۹ ۳-۷- اثر کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه زیرآب بر رسوبات منطقه
۱۹۹ ۴-۷- اکسایش پیریت در دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه زیرآب
۱۹۹ ۵-۷- پیشنهادها
۱۹۹ ۱-۵-۷- راهکارهای پیش از دپوی باطله‌ها
۲۰۰ ۲-۵-۷- انتخاب محل مناسب برای انباشت باطله‌ها
۲۰۰ ۳-۵-۷- راهکارهای بازدارنده تولید آلودگی بر روی دپوی باطله‌های حاضر
۲۰۰ ۴-۵-۷- تصفیه پساب‌های کارخانه ذغال‌شویی
۲۰۱ ۵-۵-۷- مطالعات بیشتر در محل دپوی باطله
۲۰۳ مراجع

فهرست اشکال

صفحه

۲۲	شکل ۱-۲- چرخه جهانی گوگرد.....
۲۳	شکل ۲-۲- چرخه بیوژئوشیمیایی گوگرد.....
۲۴	شکل ۳-۲- دروازه رومی به همراه زهاب اسیدی سنگی- شبه جزیره ایبریا در جنوب شرقی اسپانیا.....
۲۶	شکل ۴-۲- تصاویری از آلودگی آب‌های سطحی و مرگ و میر آبزیان در اثر زهاب اسیدی معدن.....
۲۷	شکل ۵-۲- مدل مفهومی جامع از منابع، ورودی‌ها و محیط‌زیست میزبان زهاب‌های معدنی.....
۲۹	شکل ۶-۲- مدل اکسیداسیون پیریت.....
۳۳	شکل ۷-۲- مراحل تشکیل زهاب اسیدی سنگ (ARD).....
۳۵	شکل ۸-۲- نرخ‌های اکسایش نرمال با و بدون حضور واسطه باکتری و تابعی از pH.....
۳۷	شکل ۹-۲- اثر درجه حرارت بر نرخ‌های اکسایش سولفید نرمال شده.....
۳۷	شکل ۱۰-۲- مقایسه نرخ واکنش‌ها به عنوان تابعی از pH.....
۴۰	شکل ۱-۳- نقشه موقعیت منطقه ذغالی زیرآب- کارمزد.....
۴۲	شکل ۲-۳- نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ناحیه زیرآب- کارمزد.....
۴۵	شکل ۳-۳- تصویر ماهواره‌ای TM و هیدروگرافی منطقه مورد مطالعه.....
۴۸	شکل ۴-۳- کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه.....
۵۰	شکل ۵-۳- نقشه موقعیت منطقه مورد مطالعه که در آن جاده دسترسی، کارخانه ذغال‌شویی، و رودخانه دلیل مشخص شده است.....
۵۱	شکل ۶-۳- احداث دیوار بتنی جهت جلوگیری از ورود مواد شیمیایی محلول و زهاب تولیدی به رودخانه دلیل.....
۵۲	شکل ۷-۳- نمایی از محل انباشت باطله‌های ذغال‌شویی در کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه، البرز مرکزی.....
۵۳	شکل ۸-۳- نمایی از رویش گیاهان در داخل سدهای باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه.....
۵۴	شکل ۹-۳- شواهدی مبنی بر اکسایش پیریت و تولید زهاب در پائین‌دست باطله‌های حاصل از فرآیند شستشوی ذغال در کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه.....
۵۶	شکل ۱۰-۳- نقشه موقعیت نقاط نمونه‌برداری از آب و رسوب رودخانه دلیل.....
۵۸	شکل ۱۱-۳- نقشه موقعیت نقاط نمونه‌برداری از حوضچه‌های آب فرآیندی و دیوی باطله.....

- شکل ۳-۱۲- فلوجارت آماده‌سازی نمونه‌ها برای تعیین میزان پیریت باقی‌مانده..... ۶۳
- شکل ۳-۱۳- نمودار بین غلظت آهن محلول‌های استاندارد در مقابل مقدار جذب اندازه‌گیری شده توسط دستگاه جذب اتمی..... ۶۵
- شکل ۴-۱- نمودارهای مقایسه‌ای کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده محلول در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه..... ۷۳
- شکل ۴-۲- نمودار باکس پلات جهت مقایسه پارامترهای فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های آب رودخانه، زهاب‌ها و حوضچه‌ها..... ۷۶
- شکل ۴-۳- تقسیم‌بندی فازهای هیدروژئوشیمیایی با استفاده از نمودار پایپر..... ۷۷
- شکل ۴-۴- نمودار پایپر ترسیم شده برای نمونه‌های آب در محدوده مورد مطالعه..... ۷۸
- شکل ۴-۵- نمودارهای استیف رسم‌شده برای کلیه نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه..... ۷۹
- شکل ۴-۶- نمودار شولر برای تمام نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه..... ۸۱
- شکل ۴-۷- نمودار شولر مربوط به نمونه‌های آبی رودخانه و زهاب‌ها در منطقه مورد مطالعه..... ۸۲
- شکل ۴-۸- نمودار شولر حوضچه‌های جمع‌آوری آب فرآیندی و سد باطله در منطقه..... ۸۳
- شکل ۴-۹- نمودار چادها برای نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه..... ۸۵
- شکل ۴-۱۰- نمودار گیبس برای نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه..... ۸۷
- شکل ۴-۱۱- مقایسه نسبت‌های مولی کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده محلول در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه..... ۸۸
- شکل ۴-۱۳- نمودار باکس پلات مربوط به غلظت فلزات محلول در محیط‌های آبی در محدوده کارخانه ذغال‌شویی..... ۹۶
- شکل ۴-۱۴- جذب کاتیون‌های فلزی به عنوان تابعی از pH..... ۹۹
- شکل ۴-۱۵- تغییرات pH در مقابل غلظت فلزات و عناصر محلول در نمونه‌های آب منطقه..... ۱۰۰
- شکل ۴-۱۶- عوامل اصلی کنترل‌کننده کیفیت آب معادن بر اساس نمودار فیکلین..... ۱۰۱
- شکل ۴-۱۷- تغییرات غلظت فلزات پایه در آب‌های محدوده کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه نسبت به pH..... ۱۰۲
- شکل ۴-۱۸- مقایسه شاخص‌های آلودگی فلز سنگین (HPI)، سنجش فلز سنگین (HEI) و درجه آلودگی (C_d) محاسبه شده برای نمونه‌های آب منطقه..... ۱۱۰
- شکل ۴-۱۹- بررسی توزیع TDS، pH، EC و آنیون‌های اصلی SO_4^{2-} ، HCO_3^- و CO_3^{2-} در آب‌های منطقه مورد مطالعه..... ۱۱۳
- شکل ۴-۲۰- بررسی توزیع یون‌های اصلی Cl^- ، Mg^{+2} ، Ca^{+2} و Na^+ و K^+ در آب‌های منطقه..... ۱۱۴
- شکل ۴-۲۱- رابطه بین پارامترهای فیزیکی- شیمیایی، Fe و SO_4^{2-} در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه..... ۱۱۷

- شکل ۴-۲۲- شاخص اشباع محاسبه شده در نمونه‌های آب منطقه در مقابل pH ۱۲۳
- شکل ۵-۱- تغییرات غلظت عناصر نمونه‌های رسوب بر حسب فواصل نمونه‌برداری در طول رودخانه دلیلیم از بالادست تا پایین‌دست کارخانه ۱۲۹
- شکل ۵-۲- تغییرات غلظت عناصر نمونه‌های آب بر حسب فواصل نمونه‌برداری در طول رودخانه دلیلیم از بالادست تا پایین‌دست کارخانه ۱۳۰
- شکل ۵-۳- مقادیر عامل آلودگی عناصر Cr, Co, Zn, Pb, Hg, Cu, Mo, Se, Cd, As, Mn, Ni, Fe, Al, Ti, Sn و Sb، مقادیر درجه آلودگی و شاخص بار آلودگی رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ۱۳۵
- شکل ۵-۴- بررسی توزیع عناصر Al, As, Cd, Co, Cr و Cu در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی ۱۴۱
- شکل ۵-۵- بررسی توزیع عناصر Fe, Hg, Mn, Mo, Ni و Pb در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی ۱۴۲
- شکل ۵-۶- بررسی توزیع عناصر Se, Sc و Zn در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی ۱۴۳
- شکل ۵-۷- مقایسه تحلیل رگرسیون خطی برای غنی‌شدگی عناصر As, Cd و Cr نسبت به دو عنصر مرجع Sc و Al در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی ۱۴۸
- شکل ۵-۸- مقایسه تحلیل رگرسیون خطی برای غنی‌شدگی عناصر Cu, Hg و Ni نسبت به دو عنصر مرجع Sc و Al در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی ۱۵۰
- شکل ۵-۹- مقایسه تحلیل رگرسیون خطی برای غنی‌شدگی عناصر Pb, Se و Zn نسبت به دو عنصر مرجع Sc و Al در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی ۱۵۱
- شکل ۵-۱۰- شاخص زمین‌انباشت برای عناصر As, Se, Cd و Hg در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ۱۵۶
- شکل ۵-۱۱- شاخص زمین‌انباشت برای عناصر Cu, Cr, Zn, Pb و Ni در رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ۱۵۷
- شکل ۶-۱- مقایسه عناصر جزئی نمونه‌های دپوی باطله با غلظت عناصر شیل سیاه و میانگین ذغال‌های جهان ۱۶۵
- شکل ۶-۲- بررسی روند تغییرات عمقی پیریت باقی‌مانده، سولفات، pH و آهن در پروفیل‌های D, E و F در دپوی باطله ۱۷۱
- شکل ۶-۳- تصاویر میکروسکوپ نوری از حضور پیریت در پروفیل عمقی E و F، دپوی باطله کارخانه ۱۷۳
- شکل ۶-۴- مدل مفهومی انتقال اکسیژن در دپو باطله‌های معدنی ۱۷۶

- شکل ۶-۵- مدل مفهومی فرآیند نفوذ و مدل مغزه انقباضی اکسیداسیون پیریت در
 ۱۸۳ باطله‌های آب‌گیری شده.....
- شکل ۶-۶- فلوجارت انجام مراحل اصلی در آنالیزهای دینامیک سیالات محاسباتی.....
 ۱۸۷
 شکل ۶-۷- مدل یک‌بعدی پروفیل باطله‌ها.....
 ۱۸۸
 شکل ۶-۸- مقایسه نتایج مدل‌سازی عددی (خطوط) و تحلیلی (نقاط) برای بررسی
 تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به عمق دمپ و تابعی از ضریب نفوذ موثر، به ازای زمان
 یک سال.....
 ۱۹۰
 شکل ۶-۹- تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به عمق دمپ برای مدت زمان شبیه‌سازی،
 ۲۲ سال و ضریب نفوذ موثر برابر با $2/3 \times 10^{-9}$ متر مربع بر ثانیه.....
 ۱۹۱
 شکل ۶-۱۰- پیش‌بینی مدل برای مقدار پیریت باقی‌مانده در ذرات باطله نسبت به
 عمق دمپ در سه نقطه متفاوت D، E و F روی آن.....
 ۱۹۲

فهرست جداول

صفحه

۱۸	جدول ۱-۲- ذخیره قطعی، تولید و مصرف ذغال سنگ در جهان.....	
۲۰	جدول ۲-۲- مناطق ذغال دار در ناحیه ذغالی البرز مرکزی.....	
۲۸	جدول ۳-۲- سولفیدهای شناخته شده یا حدس زده شده که قابلیت تولید زهاب اسیدی را دارند.....	
۳۲	جدول ۴-۲- مقادیر قابلیت خنثی کنندگی (NP) شاخص و pH محلول بافر برای برخی از کانی‌های معمول.....	
۴۷	جدول ۱-۳- میزان بارندگی سالیانه و برخی دیگر از مشخصات هواشناسی در پل سفید و مناطق اطراف.....	
۵۹	جدول ۲-۳- فواصل نقاط نمونه برداری در طول رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال شویی.....	
۶۰	جدول ۳-۳- مختصات طول و عرض جغرافیایی محل‌های نمونه برداری از محیط‌های آب و رسوب در محدوده کارخانه.....	
۶۱	جدول ۴-۳- مشخصات نمونه‌های عمقی برداشت شده روی دمپ باطله‌ها.....	
۶۶	جدول ۵-۳- غلظت آهن بر حسب میلی گرم و درصد پیریت باقی مانده در نمونه‌های عمقی پروفیل D.....	
۶۶	جدول ۶-۳- غلظت آهن بر حسب میلی گرم و درصد پیریت باقی مانده در نمونه‌های عمقی پروفیل E.....	
۶۶	جدول ۷-۳- غلظت آهن بر حسب میلی گرم و درصد پیریت باقی مانده در نمونه‌های عمقی پروفیل F.....	
۶۷	جدول ۸-۳- مقادیر pH و غلظت‌های سولفات برای همه نمونه‌های عمقی سه پروفیل D، E و F روی دپوی باطله ذغال شویی.....	
۸۰	جدول ۱-۴- طبقه بندی تیپ‌های آب منطقه بر اساس نمودارهای استیف.....	
۸۹	جدول ۲-۴- مقایسه نمونه‌های آبی منطقه با استانداردهای آب آشامیدنی ملی و جهانی برای مقادیر یون‌های اصلی و فاکتورهای فیزیکی - شیمیایی آب.....	
۹۵	جدول ۳-۴- مقادیر قلیائیت و اسیدیته محاسبه شده و قلیائیت خالص در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه.....	
۱۰۵	جدول ۴-۴- مقایسه غلظت نمونه‌های آب منطقه با استانداردهای آب آشامیدنی ملی و جهان برای عناصر سمی و غیر سمی.....	
۱۰۹	جدول ۵-۴- مقادیر شاخص‌های آلودگی برای نمونه‌های آبی منطقه.....	

جدول ۴-۶- همبستگی پیرسون بین یون‌های اصلی، پارامترهای فیزیکی-شیمیایی و فلزات محلول در نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه.....	۱۱۶
جدول ۴-۷- شاخص اشباع محاسبه شده برخی از کانی‌ها در نمونه‌های آب رودخانه، زهاب‌ها و حوضچه‌های منطقه.....	۱۲۴
جدول ۵-۱- غلظت عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه و مقایسه با غلظت زمینه محلی و جهانی عناصر.....	۱۲۸
جدول ۵-۲- عامل آلودگی، درجه آلودگی و شاخص بار آلودگی رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی.....	۱۳۳
جدول ۵-۳- طبقه‌بندی کیفیت رسوب بر اساس مقادیر محاسبه شده عامل غنی‌شدگی.....	۱۳۸
جدول ۵-۴- مقایسه مقادیر عوامل غنی‌شدگی عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلم نسبت به غلظت زمینه جهانی متفاوت عناصر.....	۱۳۹
جدول ۵-۵- مقادیر محاسبه شده عامل غنی‌شدگی عناصر بر اساس زمینه محلی و درصد غنی‌شدگی عناصر برای نمونه‌های رسوب منطقه.....	۱۴۴
جدول ۵-۶- همبستگی بین عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلم از بالادست تا پایین‌دست کارخانه ذغال‌شویی.....	۱۴۷
جدول ۵-۷- مقادیر عامل غنی‌شدگی رسوبات رودخانه دلیلم براساس تحلیل رگرسیون خطی.....	۱۵۳
جدول ۵-۸- طبقه‌بندی کیفیت رسوب بر اساس شاخص زمین‌انباشت.....	۱۵۴
جدول ۵-۹- شاخص زمین‌انباشت محاسبه شده برای رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی.....	۱۵۵
جدول ۶-۱- بیشترین، کمترین و میانگین غلظت عناصر اصلی و جزئی، پیریت باقی‌مانده، سولفات و pH در دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه زیرآب.....	۱۶۳
جدول ۶-۲- مقادیر همبستگی محاسبه شده برای ۲۵ عنصر جزئی و اصلی حاصل از آنالیز ICP-MS در ۲۵ نمونه برداشت شده از سه پروفیل D، E و F در دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه.....	۱۶۷
جدول ۶-۳- پارامترهای ورودی مدل.....	۱۸۹



کلیات

۱-۱- مقدمه

نیاز روز افزون بشر به انرژی سبب پیدایش دانش‌های مرتبط با دستیابی به منابع، از قبیل معدن‌کاری شده است. سوخت‌های فسیلی به عنوان مهم‌ترین منابع تأمین‌کننده انرژی جهان شناخته شده‌اند. ذغال‌سنگ به عنوان یکی از سوخت‌های فسیلی در برخی از صنایع زیرساختی کشور از قبیل کارخانجات تولید فولاد و ذوب آهن حائز اهمیت می‌باشد. ایران با داشتن ذخائر و معادن ذغال‌سنگ زیاد از قبیل معادن البرز شرقی، البرز مرکزی، زرنند کرمان و طبس می‌تواند سوخت لازم صنعت فولاد به عنوان یکی از صنایع پایه و استراتژیک کشور را به راحتی تأمین نماید. برای دستیابی به انرژی بیشتر نیاز به ذغالی مرغوب‌تر است که همین امر ضرورت انجام مرحله‌ای تحت عنوان فرآوری و شستشوی آن را ایجاب می‌نماید. کارخانجات شستشوی ذغال از طریق آلودگی هوا، آب، خاک و نیز آلودگی‌های صوتی و بصری می‌توانند اثرات مخرب زیست محیطی بر زیست‌بوم‌های^۱ محلی داشته باشند. انتقال ذرات ریز و معلق ذغال و گرد و خاک تا فواصل نسبتاً دور از کارخانه، توسط عوامل مختلف بویژه توسط باد موجب آلودگی هوا، خاک‌های سطحی، گیاهان و آب‌های منطقه اطراف کارخانه تا شعاع دوردست می‌گردد. چشم انداز طبیعی مناطق اطراف کارخانه متأثر از این فعالیت‌ها از بین می‌روند که نباید آن را نادیده گرفت. همچنین آلودگی صوتی ناشی از فعالیت کارخانه از دیگر مشکلات همراه با کارخانجات ذغال‌شویی می‌باشد. با این حال مهم‌ترین آلودگی زیست محیطی مرتبط با فعالیت‌های معدنی، تشکیل زهاب اسیدی معدن^۲ است. زهاب اسیدی در اثر اکسایش برخی از کانی‌های سولفیدی از جمله کانی پیریت در مجاورت هوا و رطوبت تولید می‌شود، از آنجا که پیریت همراه با ذغال یافت می‌شود، زهاب اسیدی در طول فعالیت‌های استخراج و فرآوری ذغال تشکیل می‌شود. مشخصات عمده زهاب اسیدی عبارت است از (اریکسون^۳ و همکاران، ۱۹۸۲؛ داینلی و همکاران^۴، ۲۰۰۱؛ کیم^۱ و چون، ۲۰۰۱؛ لی^۲ و چون، ۲۰۰۶؛ ژائو^۳ و همکاران، ۲۰۰۷؛ هاکو^۴ و

^۱ Ecological system

^۲ Acid mine drainage

^۳ Erickson

^۴ Dinelli

همکاران، ۲۰۰۸؛ هیکینن^۵ و همکاران، ۲۰۰۹؛ آکابزا^۶ و همکاران، ۲۰۰۹؛ اخی‌الدین^۷ و همکاران، ۲۰۱۰).

- پایین بودن میزان pH،
- بالا بودن میزان آهن،
- بالا بودن میزان سولفات،
- بالا بودن غلظت یون‌های فلزی،
- ایجاد لجن غیر طبیعی.

زهاب‌های اسیدی می‌توانند از طریق پساب‌های خروجی کارخانجات شستشوی ذغال به آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد شده و غلظت‌های بالایی از سولفات و فلزات سنگین را به این محیط‌ها وارد کرده و موجب تغییرات pH آن‌ها شود. تغییرات pH اثرات مخربی بر حیات موجودات زنده در آب‌های سطحی خواهد داشت. افزایش غلظت سولفات و جامدات محلول کیفیت آب برای مصارف شرب و کشاورزی را کاهش می‌دهد. به منظور بررسی اثرات ناشی از فعالیت‌های صنعتی و معدنی بر کیفیت آب‌های سطحی و زیرزمینی و نیز رسوبات موجود در محیط‌های آبی مطالعات گسترده‌ای شکل گرفته است که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود.

۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده در جهان و ایران

۱-۲-۱- تغییرات هیدروشیمیایی و مدل سازی ژئوشیمیایی بر اساس موازنه ترمودینامیکی

ورود غلظت‌های بالای سولفات در نتیجه اکسایش پیریت و تولید زهاب اسیدی (AMD) یا زهاب خنثی (NAMD) موجب تغییر تیپ آب‌های سطحی و زیرزمینی و تشکیل کانی‌های ثانویه مانند سولفات‌ها و هیدروکسیدها در جریان‌های آب سطحی در محدوده فعالیت‌های معدن‌کاری و

¹ Kim

² Lee

³ Zhao

⁴ Hakkou

⁵ Heikkinen

⁶ Akabzaa

⁷ Equeenuddin

کارخانجات فرآوری شده است که در مطالعات بسیاری به آن اشاره شده است (داینلی و همکاران، ۲۰۰۱؛ لی و چون، ۲۰۰۶؛ آکابزا و همکاران، ۲۰۰۹؛ اخی‌الدین و همکاران، ۲۰۱۰؛ دولتی‌ارده‌جانی و همکاران، ۲۰۱۰)

داینلی و همکاران (۲۰۰۱) زهاب اسیدی تولیدی در معدن اسفالریت-کالکوپیریت-پیریت لیبیولا^۱ در کشور ایتالیا را موجب تغییر آنیون‌های غالب در آب‌های سطحی آلوده، از بی‌کربنات به سولفات می‌دانند. کلسیم و منیزیم کاتیون‌های غالب در آب رودخانه گرومولو^۲ در مجاورت این معدن بوده که سنگ‌شناسی حوضه آبریز رودخانه را منعکس می‌نمایند و در نمونه‌های آلوده به زهاب اسیدی غلظت بالاتر منیزیم نسبت به کلسیم، در نتیجه شسته‌شدن کانی‌های منیزیم‌دار در باطله‌ها مانند سرپانتین، تالک و کلریت توسط زهاب اسیدی و واردشدن به رودخانه است. همچنین هیدروکسیدهای آهن را به عنوان کانی ثانویه تولید شده در منطقه معرفی نمود.

لی و چون (۲۰۰۶) مشخصات زهاب اسیدی تولیدی توسط معدن متروکه فلزی دادوک^۳ در کره را بررسی نمودند. نتایج مدل‌سازی ژئوشیمیایی با استفاده از نرم افزار PHREEQC نشان داد که احتمالاً کانی‌های گوئیتیت^۴ (FeOOH) و شورتمنایت^۵ (Fe₈O₈(OH)_{4.5}(SO₄)_{1.75}) در برکه‌های متاثر از AMD و در مقادیر pH پایین (۳/۳) در حالت فوق اشباع قرار داشته و تشکیل می‌شوند. همچنین رنگ زرد-نارنجی در برکه‌ها ناشی از حضور این کانی‌ها می‌باشد.

اخ‌الدین و همکاران (۲۰۱۰) آب‌های سطحی و زیرزمینی در محدوده معادن ذغال نواری و گالری‌های زیرزمینی در ناحیه ذغالی ماکوم^۶ در هندوستان را با استفاده نمودار پایپر^۷ (۱۹۴۴) به سه نوع، کلسیم-منیزیم-سولفات، سدیم-پتاسیم-سولفات و کلسیم-منیزیم-بی‌کربنات طبقه‌بندی نمودند که دو نوع اول تحت تاثیر زهاب اسیدی (AMD) قرار گرفته‌اند. از نرم افزار PHREEQC برای

¹ Libiola

² Gromolo

³ Daduk

⁴ Goethite

⁵ Schwertmannite

⁶ Makum

⁷ Piper

مدل‌سازی ژئوشیمیایی زهاب اسیدی استفاده نموده و نتایج مدل‌سازی موازنه ترمودینامیکی احتمال حضور کانی‌های ژاروسیت^۱ در pH های پایین‌تر از ۲/۵، شورتمنایت در pH های کمتر از ۴/۵، فری‌هیدریت^۲ در مقادیر pH بالاتر از ۵/۸ و گوئیتیت در محدوده وسیع pH از فوق‌العاده اسیدی تا قلیایی را بیان نمود. رنگ زرد مایل به نارنجی (پرتقالی) آب‌های متأثر از AMD دلیلی بر درستی نتایج و پیش‌بینی‌های مدل موازنه ترمودینامیکی مبنی بر حضور و اشباع بودن کانی‌های آهن‌دار می‌باشد. در ایران و در محدوده کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه-زیرآب و معادن ذغال‌سنگ کارمزد در ناحیه ذغالی البرز مرکزی در استان مازندران، تغییرات تیپ آب‌ها و احتمال تشکیل کانی‌های ثانویه در محیط‌های آبی متأثر از زهاب اسیدی با استفاده از مدل‌سازی ژئوشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است (قلی‌پور و همکاران، ۱۳۸۸ و ۱۳۸۹).

۱-۲-۲- ارزیابی حضور عناصر سمی در رسوبات و سیستم‌های آبی

آب سرمایه ملی است و با توجه به رشد روزافزون جمعیت دسترسی به آب سالم آشامیدنی از مهم‌ترین نیازهای بشر به شمار می‌آید. فلزات سنگین به دلیل پایداری و سمیت از آلاینده‌های مهم و خطرناک محیط زیست به شمار می‌آیند که همراه با پساب کارخانجات به رودخانه‌ها و سپس سایر محیط‌های آبی وارد می‌شوند. بعضی از فلزات سنگین موجود در سامانه‌های آبی مانند مس و روی برای حیات موجودات زنده ضروری‌اند ولی اگر از حداکثر غلظت مجاز تجاوز نمایند، خاصیت سمی خواهند داشت. در مقابل غلظت‌های پایین فلزات سنگینی مانند سرب و کادمیم در محیط‌های آبی برای موجودات زنده سمی‌اند. از این رو حساس بودن به آلودگی منابع آب و شناسایی^۳ صنایع و معادن آلوده کننده آب منجر به ایجاد مجموعه‌ای از شاخص‌ها برای کمی کردن کیفیت آب و مقایسه آن با استانداردهای ملی و جهانی شده است.

بکمن و همکاران (۱۹۹۸) شاخص درجه آلودگی^۴ برای ارزیابی و به نقشه درآوردن میزان آلودگی در

^۱ Jarosite

^۲ Ferrihydrite

^۳ Monitoring

^۴ Degree of Contamination index

آب‌های زیرزمینی دو منطقه در جنوب فنلاند و مرکز اسلواکی را ارائه نمودند. شاخص بر اساس مقایسه غلظت فلزات نسبت به حد مجاز در محیط‌های آبی محاسبه شد. پارامترهای کیفیت آب تاثیر متضاد عوامل زیست محیطی با منشا انسانی^۱ و طبیعی بر کیفیت آب زیرزمینی را منعکس نمود. در هر دو کشور مناطق متمرکز زراعی به عنوان مهم‌ترین عامل انسانی آلودکننده آب زیرزمینی شناسایی شد. موهان^۲ و همکاران (۱۹۹۶) شاخص آلودگی فلز سنگین^۳ (HPI) را برای ارزیابی آلودگی آب‌های آشامیدنی نسبت به حداکثر غلظت مجاز فلزات سنگین در آب آشامیدنی ارائه نمودند. ادت^۴ و افیونگ^۵ (۲۰۰۲) کارایی شاخص‌های آلودگی فلز سنگین (HPI) و درجه آلودگی (Cd) در شناسایی آلودگی رودخانه‌ای در جنوب نیجریه را بررسی نموده و شاخص سنجش فلز سنگین^۶ (HEI) را نیز به منظور ارزیابی بهتر منابع آلوده کننده فلز سنگین رودخانه پیشنهاد نمودند. گیری^۷ و همکاران (۲۰۱۰) با برداشت ۱۸ نمونه آب سطحی و زیرزمینی از منطقه معدنی اورانیوم باجاتا^۸ در هندوستان، شاخص آلودگی فلز سنگین را نسبت به فلزات Ni و Cu, Pb, Zn, Mn, Fe محاسبه و هیچ نمونه‌ای با آلودگی قابل توجه مشاهده نکردند. بویان^۹ و همکاران (۲۰۱۰) از شاخص‌های درجه آلودگی، شاخص سنجش آلودگی فلز سنگین و درجه آلودگی برای بررسی شدت و منبع آلودگی در سیستم‌های آب آشامیدنی و آبیاری در شمال غربی بنگلادش در مجاورت معدن ذغال استفاده نمودند. آب‌های زیرزمینی در مجاورت معدن به شدت آلوده به فلزات سنگین بوده و نگرانی‌های عمده‌ای در ارتباط با سیستم‌های آب آشامیدنی و آبیاری منطقه حاصل شد.

در مطالعات بسیاری از شاخص‌های آلودگی فلزی برای ارزیابی آلودگی آب به فلزات در سیستم‌های

¹ Anthropogenic

² Mohan

³ Heavy metal Pollution Index

⁴ Edet

⁵ Offiong

⁶ Heavy metal Evaluation index

⁷ Giri

⁸ Bagjata

⁹ Bhuiyan

آبی استفاده شده است (پراساد^۱ و بوس^۲، ۲۰۰۱؛ پراساد و سانگیتا، ۲۰۰۸؛ حاجی زاده و همکاران، ۲۰۱۰).

فلزات سنگین در سامانه‌های آبی بر اساس مجموعه‌ای از فرآیندهای هیدرودینامیکی، بیوژئوشیمیایی^۳ و شرایط محیطی (پتانسیل اکسایش-کاهش، pH، شوری و دما)، در رسوبات انباشته می‌شوند ولی با تغییر شرایط محیطی فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها، متحرک و به آب‌های روی رسوبات منتقل و رسوبات به عنوان منبع آلودگی عمل می‌نمایند. همچنین فلزات سنگین باقی‌مانده در رسوبات می‌توانند توسط موجودات زنده در محیط‌های آبی^۴ و یا گیاهان جذب و وارد چرخه غذایی انسان شوند. از این رو ارزیابی کیفیت زیست محیطی رسوبات برای تعیین غلظت فلزات سنگین ضروری است.

هاکانسون^۵ (۱۹۷۹) میانگین غلظت عناصر Cu، Cr، As، Pb، Cd، Hg و Zn در ۵ نمونه از رسوبات سطحی (۰-۱ cm) کف دریاچه را تعیین و نسبت به مقادیر مرجع تحت عنوان شاخص درجه آلودگی محاسبه نمود. وی شاخص آلودگی را برای برآورد مخاطرات اکولوژیکی^۶ رسوبات دریاچه‌ای ارائه داد. تاملینسن^۷ و همکاران (۱۹۸۰) تحقیقاتی در ساحل شرقی جمهوری ایرلند به منظور بررسی حضور و انباشت فلزات سنگین ناشی از فعالیت‌های صنعتی در محیط‌های دلتایی انجام دادند و در نهایت دو اندیس کیفیت بیولوژیکی^۸ و اندیس بار آلودگی^۹ را برای شناخت مناطق آلوده از غیر آلوده و میزان آلودگی به فلز سنگین ارائه کردند.

¹ Prasad

² Bose

³ Biogeochemical

⁴ Biota

⁵ Håkanson

⁶ Ecological risk assessment

⁷ Tomlinson

⁸ Biological quality index

⁹ Pollution load index

گونگالوس^۱ و همکاران (۱۹۹۴) غلظت فلزات Zn، Pb، Ni، Cu، Cr، Cd در رسوبات سطحی و خزه‌های^۲ حوضه آبریز رودخانه کاوادو^۳ در پرتقال را به منظور شناسایی آلودگی کلی فلزی و منابع عمده آلودگی فلزات جزئی^۴ تعیین نمودند. غلظت زمینه محلی فلزات در رسوبات منطقه تعیین شد و درجه آلودگی رسوبات از نسبت بین غلظت فلزات آنالیز شده در رسوبات به غلظت زمینه محلی محاسبه شد. میزان آلودگی فلزی کلی نیز با استفاده از شاخص آلودگی فلزی^۵ در رسوبات منطقه ارزیابی شد. در نهایت پساب‌های صنعتی و زهاب‌های مناطق معدنی به عنوان عامل تغییرات غلظت فلزات در رسوبات شناخته شد.

سالمونز^۶ و فرسترن^۷ (۱۹۸۴) مطالعاتی در زمینه غنی‌شدگی فلزات در محیط‌های آبی انجام داده و عامل غنی‌شدگی^۸ را برای مقایسه غلظت فلزات در رسوبات نسبت به غلظت زمینه ارائه نمودند.

مولر^۹ (۱۹۷۹) با ارزیابی میزان انباشت^{۱۰} فلزات سنگین در رسوبات سطحی محیط‌های آبی، برای اولین بار شاخص زمین انباشت را که به ضریب مولر نیز معروف است معرفی نمود.

داینلی و همکاران (۲۰۰۱) افزایش غلظت فلزات در رسوبات رودخانه گروملو^{۱۱} در نزدیکی جنوا را ناشی از تشکیل زهاب اسیدی معدن اسفالریت-کالکوپیریت-پیریت لیبیولا^{۱۲} می‌دانند. مواد باطله انباشت شده در محدوده‌ای به مساحت ۰/۵ km^۲، زهاب اسیدی با مقادیر pH کمتر از ۲/۵ و با غلظت‌های بالایی از فلزات محلول Fe، Al، Cu، Zn، Mn و Ni تولید می‌نماید. در برخورد زهاب اسیدی با آب رودخانه با pH نرمال (pH=۸) رسوبات قرمز رنگ ناشی از ترکیبات آهن‌دار به خصوص فری‌هیدریت Fe(OH)_۳ ته‌نشین شد که جاذب بسیاری از عناصر محلول در زهاب می‌باشد.

^۱ Gongalves

^۲ Mosses

^۳ Cavado

^۴ Trace metal

^۵ Metal pollution index

^۶ Salomons

^۷ Förstner

^۸ Enrichment Factor

^۹ Müller

^{۱۰} Accumulation

^{۱۱} Gromolo

^{۱۲} Libiola

لخته شدن^۱ و تجمع فوری فلزات باعث ایجاد آنومالی فلزات Fe, Al, Cu, Zn, Co, Sc, Y, La, Ce و غلظت‌های کمتر Ni و Cr در رسوبات پایین‌دست محل ورود زهاب به رودخانه شد. فلزاتی مانند مس ۱۰۰۰ برابر غلظت زمینه (۵۰ ppm) و روی، ۲۰ برابر غلظت زمینه (۵۰ ppm) در رسوبات رودخانه غنی شده‌اند. آلودگی رسوبات و آب رودخانه سابین^۲ در غنا با استفاده از شاخص‌های فاکتور آلودگی و شاخص بار آلودگی مورد تحقیق قرار گرفت تا تاثیر فعالیت‌های صنعتی بر این رودخانه بررسی شود (آدماکو^۳ و همکاران، ۲۰۰۸). همچنین آلودگی فلزات سنگین در رسوبات ورودی رودخانه یانگتز به دریا^۴ که از نواحی مهم صنعتی چین به شمار می‌آید با استفاده از شاخص زمین انباشت و ضریب غنی‌شدگی و آنالیزهای آماری مورد ارزیابی قرار گرفته است (ژنگ^۵ و همکاران، ۲۰۰۹).

در دهه اخیر و در مناطق مختلف جهان، مطالعات گسترده‌ای در زمینه بررسی حضور فلزات سنگین در رسوبات محیط‌های آبی انجام شده است (موریو^۶ و همکاران، ۲۰۰۲؛ پکی^۷ و همکاران، ۲۰۰۴؛ کرسٹوفریدیس^۸ و همکاران، ۲۰۰۹؛ هنگی^۹ و همکاران، ۲۰۰۹؛ بدر^{۱۰} و همکاران، ۲۰۰۹؛ سوتهار^{۱۱} و همکاران، ۲۰۰۹؛ سرکار^{۱۲} و همکاران، ۲۰۱۰؛ گارسیا^{۱۳} و همکاران، ۲۰۱۰؛ ژو^{۱۴} و همکاران، ۲۰۱۰).

در ایران نیز تحقیقاتی در زمینه برآورد آلودگی فلزات سنگین در محیط‌های آبی و خاک انجام گرفته است. در ناحیه افیولیتی فیروزآباد در شرق شاهرود، نمونه‌های خاک نسبت به عناصر Fe, Mn, Cr, Ni و Zn غنی شده بودند و در نمونه‌های آب غلظت عناصر Cr و Ni بالاتر از حد مجاز بودند که در نتیجه فعالیت‌های طبیعی زمین شناسی گزارش شده است (حاجی زاده و همکاران، ۲۰۱۰).

¹ Flocculation

² Subin

³ Adomako

⁴ Yangtze inertial zone

⁵ Zhang

⁶ Morillo

⁷ Pekey

⁸ Christophoridis

⁹ Hongyi

¹⁰ Badr

¹¹ Suthar

¹² Sarkar

¹³ Garcia

¹⁴ Zhu

رسوبات رودخانه‌های سونگون چای، پخیرچای، ایلگینه چای و زرنکاب چای در استان آذربایجان شرقی نسبت به فلزات سنگین Cu، Mo، Pb، Zn و Ni غنی‌شدگی و آلودگی نشان دادند که ناشی از فعالیت‌های معدنکاری مس پورفیری سونگون است (مر و همکاران، ۱۳۸۸).

۱-۲-۳- مدل سازی اکسایش سولفیدها

اغلب، در دسترس بودن سولفیدها در ذرات باطله دیو شده و در دسترس بودن اکسیژن در سطح دانه کانی دو عامل کنترل کننده اکسایش سولفیدی می باشند. اکسیژن از سطح دیوی باطله به دو صورت نفوذ مولکولی و پهن‌رفت حرارتی یا جابجایی هوا به درون دیو منتقل می‌شود (لفبور^۱ و همکاران، ۲۰۰۱b؛ ریچی^۲، ۲۰۰۳؛ کیم^۳ و بنسن، ۲۰۰۴). در دیوهای شدیداً لایه‌ای و یا با نفوذپذیری پایین، انتقال در نتیجه نفوذ پدیده غالب است و انتقال اکسیژن توسط نرخ نفوذ رطوبت به داخل باطله‌ها کنترل می‌شود. همان‌گونه که نرخ نفوذ اکسیژن در آب چندین برابر کمتر از نفوذ در هوا می‌باشد (فردلوند^۴ و راهرجو، ۱۹۹۳؛ کولین^۵ و راسموسن، ۱۹۸۸)، نرخ نفوذ اکسیژن در درون دیو به آب محتوی محلی دیو وابسته است (مونیمپا^۶ و همکاران، ۲۰۰۳).

مطالعات زیادی نیز در زمینه مدل‌سازی اکسایش پیریت و تولید آلودگی صورت گرفته است (کاتلس^۷ و آپس، ۱۹۷۵؛ جینز^۸ و همکاران، ۱۹۸۴؛ دیویس^۹ و ریچی، ۱۹۸۶؛ دیویس و همکاران، ۱۹۸۶؛ البرلینگ^{۱۰} و همکاران، ۱۹۹۴؛ والتر^{۱۱} و همکاران، ۱۹۹۴ a,b؛ لیبور و گلیناس^{۱۲}، ۱۹۹۵؛

¹ Lefebvre

² Ritchie

³ Kim

⁴ Fredlund

⁵ Collin

⁶ Mbonimpa

⁷ Cathles

⁸ Jaynes

⁹ Davis

¹⁰ Elberling

¹¹ Walter

¹² Gelinas

واندرلی^۱ و همکاران، ۱۹۹۶؛ گرک^۲ و همکاران، ۲۰۰۱؛ دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۲۰۰۴؛ سینگ^۳ و دولتی ارده‌جانی (۲۰۰۴).

کاتلس و آپس (۱۹۷۵) مدل یک بعدی برای فرآیندهای اکسایش و لیچینگ ارائه نموده و در آن وابستگی مدل به درجه حرارت، تعادل اکسیژن و اثر پهن رفت هوا را مورد توجه قرار دادند. در این مدل فرض شده است که پهن رفت هوا مهمترین مکانیسم انتقال اکسیژن به درون دمپ و اکسایش یون Fe^{+2} در حضور باکتری‌های اکسید کننده آهن می‌باشد. فرآیند لیچینگ در نتیجه فرآیندهای شیمیایی و نفوذ کنترل می‌شود و در ابتدا سولفیدها به وسیله یون Fe^{+3} اکسید شدند. فرضیات ارائه شده توسط این مدل برای مکانیسم‌های موجود در باطله‌های درشت دانه مس می‌تواند منطقی باشد.

جینز و همکاران (۱۹۸۴) یک مدل یک بعدی تفاوت‌های محدود^۴ به نام POLS در معادن روباز نواری ارائه دادند. اکسایش پیریت توسط عوامل اکسیدکننده اکسیژن و یون Fe^{+3} در مدل لحاظ شده و فرض شد که اکسایش پیریت توسط ثابت واکنش مرتبه اول و نرخ نفوذ ماده اکسیدکننده به درون ذره واکنش‌دهنده کنترل می‌شود. علاوه بر این در مدل فرض شد که محصولات اکسایش در نتیجه جریان آب‌های سطحی منتقل شده و از نقش آب‌های زیرزمینی در این انتقال چشم پوشی شد. برهم‌کنش بین فاز جامد و گونه‌های محلول در نظر گرفته نشد. این مدل بعدها توسط تکنیک‌های تحلیلی و در نظر گرفتن عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی درگیر در زهاب اسیدی توسعه داده شد. هدف از توسعه مدل، شبیه‌سازی برهم‌کنش بین فاز جامد و گونه‌های محلول بود (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۲۰۰۴؛ سینگ و دولتی ارده‌جانی (۲۰۰۴)).

البرلینگ و همکاران (۱۹۹۴) به منظور شبیه‌سازی اکسایش پیریت در باطله‌های فرآوری مدلی عددی ارائه نمودند که با ترکیب اثر نفوذ اکسیژن به عمق و اکسایش با ثابت سینتیکی مرتبه اول فرموله شد. نرخ اکسایش پیریت در مدل بر اساس پیوستگی انتقال اکسیژن درون باطله‌ها و مصرف

¹ Wunderly

² Gerke

³ Singh

⁴ Finite difference

اکسیژن در سطح دانه‌های سولفیدی بنا شده است. یکی از شاخص‌های مهم مدل، حساسیت آن به عوامل فیزیکی مرتبط با دپوی باطله مانند درصد پیریت، اندازه ذره و ضریب نفوذ موثر اکسیژن می‌باشد که به وسیله شبیه‌سازی چندباره با مقادیر متفاوت ضریب نفوذ موثر اکسیژن تاثیر این عوامل فیزیکی بر نتایج مدل کاملاً قابل مشاهده است.

والتر و همکاران (۱۹۹۴ a,b) از مدل MINTRAN که چندین عامل واکنشی در طی انتقال را در نظر می‌گیرد، استفاده نمودند تا تحرک فلزات بالقوه سمی از دپوی باطله به عنوان منبع به سفره آب زیرزمینی را شبیه‌سازی نماید. اکسایش کانی‌های سولفیدی فلزاتی مانند Pb ، Zn ، Cu ، As و Ni را وارد آب منفذی دپوی باطله می‌نماید. غلظت‌های اولیه برای شبیه‌سازی توسط مدل MINTRAN از برقراری تعادل بین فاز کانی‌های آزمایش شده با شیمی آب مشاهده شده با استفاده از مدل موازنه ژئوشیمیایی MINTQA2 حاصل می‌شود. فرآیندهای درگیر در مدل عبارتند از پهن‌رفت، همرفت، عامل بازدارندگی pH، واکنش‌های انحلال و ته‌نشینی کانی. نتایج نشان داد که واکنش‌های خنثی‌کنندگی مواد کربناته سفره، غلظت فلزات محلول را چندین برابر کاهش می‌دهد. در طول مدت شبیه‌سازی (۱۲ سال)، واکنش ته‌نشینی اکثر فلزات را بی‌تحرک نمود. این مدل برای پیش‌بینی اکسایش کانی‌های سولفیدی، تولید زهاب اسیدی و انتقال محصولات اکسایش در باطله‌های فرآوری معادن فلزی مناسب است.

دیویس و ریچی (۱۹۸۶) و دیویس و همکاران (۱۹۸۶) یک مدل ریاضی برای اکسیداسیون پیریت در دپوی باطله‌ها در استرالیا ارائه دادند که در آن نفوذ اکسیژن عامل کنترل‌کننده نرخ واکنش بود. این مدل از دو مرحله تشکیل شده بود: مرحله اول، نفوذ اکسیژن به درون فضاها بین دانه‌ای دمپ و مرحله دوم شامل نفوذ اکسیژن به درون ذرات حاوی پیریت بر اساس مدل مغزه انقباضی^۱ بود. این مدل، مدلی بسیار کارا و قابل قبول در دپوهای با حجم زیاد باطله می‌باشد ولی نقش باکتری‌ها در اکسایش پیریت و انتقال محصولات پس از اکسایش در نظر گرفته نشده است.

¹ Shrinking core model

لفبور و گلیناس (۱۹۹۵) مدل عددی برای شبیه‌سازی تولید زهاب اسیدی در دپوی باطله‌های معدنی ارائه کردند. فرآیندهای عمده حاکم بر مدل شامل هیدرولوژی، انتقال گرما و گاز، ژئوشیمی و انتقال جرم می‌باشد. چند فاکتوری، چند فاز و غیرایزوترمال بودن مدل از مهم‌ترین شاخصه‌های آن می‌باشد. نرخ اکسایش پیریت در دپو باطله بر اساس مدل مغزه انقباضی کنترل می‌شود. مدل تاثیر واکنش سینتیک سطحی و نرخ نفوذ اکسیژن را مورد توجه قرار می‌دهد. نقش باکتری‌ها به دلیل درجه حرارت بالا در نظر گرفته نشد و فرض شد که اکسیژن تنها عامل اکسید کننده پیریت است. در این مطالعه نتیجه گرفته شد که فرآیند انتقال هوا در نتیجه همرفت نرخ تولید آلودگی را کنترل می‌کند.

واندرلی و همکاران (۱۹۹۶) مدلی عددی به نام PYROX را برای نفوذ یک بعدی اکسیژن و اکسایش کانی سولفیدی ارائه نمودند تا اکسایش پیریت در زون هوازده را شبیه‌سازی نمایند. مدل مغزه انقباضی و روش عددی اجزاء محدود برای شبیه‌سازی اکسایش پیریت و نفوذ اکسیژن استفاده شد. مدل PYROX با مدل دو بعدی اجزاء محدود MINTRAN، برای انتقال آلودگی و مدل MINTEQA2 برای حل تعادل ژئوشیمیایی ترکیب شد. واکنش‌های شیمیایی در مدل با فرض موازنه شیمیایی به صورت محلی مورد توجه قرار گرفت. مدل نهایی، MINTOX نامیده می‌شود.

۱-۳- اهداف پایان نامه و ضرورت انجام آن

زهاب اسیدی معدن مهم‌ترین آلودگی زیست محیطی مرتبط با معدن‌کاری و یا فرآوری ذغال می‌باشد. احتمال تشکیل زهاب اسیدی در مکان‌های انباشت باطله‌های معدن‌کاری و کارخانه‌های ذغال‌شویی زیاد می‌باشد زیرا این مکان‌ها در معرض مستقیم عوامل جوی مانند بارندگی و باد قرار دارند. عوامل جوی، پتانسیل تولید و انتقال زهاب اسیدی را افزایش می‌دهند. زهاب اسیدی اثرات مخربی بر منابع آب‌های سطحی، زیرزمینی، خاک و زیست بوم‌های مرتبط با این منابع دارد. کارخانه ذغال‌شویی زیر آب از سال ۱۳۶۸ با تکنولوژی روسی شروع به کار کرد. از همان زمان، مواد باطله همراه ذغال سنگ در محلی در محوطه کارخانه انبار شده است. به نظر می‌رسد که دپو کردن باطله‌های

ذغال شویی سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی شده و به‌خصوص رودخانه مجاور کارخانه را نیز متأثر ساخته است. در مطالعه حاضر در نظر است با گرفتن نمونه‌های لازم از آب فرآیندی، آب سد باطله، حوضچه‌های جمع آوری آب، آب‌های سطحی، آب زیرزمینی، خاک، رسوبات آبراهه‌ای و نمونه‌برداری‌های عمقی از باطله‌های حاصل از ذغال‌شویی در محل انباشت باطله‌ها و آنالیز نمونه‌ها و انجام مدل سازی ریاضی، اکسایش پیریت و تولید آلودگی مورد ارزیابی قرار گیرند. در مطالعه حاضر هدف اصلی بررسی تاثیر کارخانه ذغال‌شویی و باطله‌های حاصل از شستشوی زغال‌سنگ بر محیط زیست اطراف کارخانه و بویژه در پائین دست کارخانه می‌باشد. سایر اهداف عبارتند از:

- ارائه یک مدل ریاضی که قادر به پیش بینی فرآیندهای طولانی مدت اکسایش پیریت و تولید آلودگی در منطقه باشد.

- ارائه راهکارها، پیشنهادات و توصیه‌های مناسب جهت تصفیه پساب کارخانه، کنترل و کاهش آلودگی بر محیط زیست منطقه.

تحقیقات مشابهی در زمینه بررسی کانی‌شناسی دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی زیرآب، تشکیل و تاثیر زهاب اسیدی کارخانه و نیز حوزه ذغالی کارمزد انجام شده است (قلی پور و همکاران، ۱۳۸۸ و ۱۳۸۹). بر اساس نتایج بررسی‌های ژئوشیمی و کانی‌شناسی، کاهش شدید اکسیدهای SO_3 و Fe_2O_3 و فلزات سنگین در دپوی باطله در مقایسه با ذغال‌سنگ ورودی کارخانه بیانگر فرآیندهای اکسایش پیریت و تشکیل اسید است. بر اساس نتایج هیدروژئوشیمی، آب‌های زه‌کشی و تراوش شده از دپوی باطله از نوع $(Na-Ca-Mg)-SO_4$ است. همچنین بر پایه مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی ورود این زهاب‌ها به رودخانه سبب ته‌نشینی گوئتیت، هیدروکسیدهای آمورف آهن و کلسیت می‌شود (قلی پور و همکاران، ۱۳۸۸). استفاده از مدل‌سازی ریاضی برای پیش بینی اکسایش پیریت به صورت پراکنده در ایران، به ویژه در محدوده کارخانه ذغال‌شویی البرز شرقی و دنیا کم و بیش انجام شده ولی سابقه چنین مطالعاتی در کشورمان زیاد نمی‌باشد (جدیری، ۱۳۸۵؛ زارع، ۱۳۸۷). بخش‌های مهمی از این تحقیق شامل بررسی میزان انباشت و غنی‌شدگی فلزات سنگین در دپوی باطله، خاک کارخانه و

رسوب رودخانه دلیل در مجاورت کارخانه و بویژه بخش مدل‌سازی ریاضی ممکن است برای اولین بار در منطقه مورد مطالعه انجام شود. اگر بتوان رابطه معنی‌دار بین تولید و انتشار آلاینده‌های موجود در باطله‌های حاصل از شستشوی ذغال پیدا نمود قطعاً کمک بزرگی برای مدیریت کارخانه در جهت به اجرا در آوردن طرح‌های لازم برای کنترل آلودگی‌ها و تصفیه پساب‌های تولیدی خواهد بود. علاوه بر آن، نتایج به دست آمده و شیوه انجام مطالعه می‌تواند برای موارد مشابه نیز مفید واقع شود.

۱-۴- سازماندهی تحقیق

این تحقیق شامل هفت فصل می‌باشد که:

- فصل اول شامل مقدمه، مروری بر مطالعات پیشین مرتبط با موضوع تحقیق در سطح جهان و منطقه، اهداف و ضرورت انجام تحقیق می‌باشد.
- فصل دوم مطالبی درخصوص ذغال و جایگاه آن در ایران و جهان، تشکیل ذغال، ذخائر ذغالی ایران به ویژه ناحیه البرز مرکزی و نیز کلیاتی در مورد ترکیب ذغال با تمرکز ویژه روی مشکلات زیست محیطی آن ارائه شده است.
- فصل سوم معادن ذغال سنگ البرز مرکزی و زمین‌شناسی آن‌ها، ویژگی رودخانه‌ها و وضعیت آب و هوا در منطقه سوادکوه، موقعیت جغرافیایی کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه، کلیاتی درخصوص کارخانه ذغال‌شویی شامل فرآیند ذغال‌شویی و باطله‌های ناشی از آن، روش و نحوه انباشت باطله‌ها بیان خواهد شد. همچنین مشاهدات صحرایی به منظور بررسی آثار زیست محیطی کارخانه ذغال‌شویی بر وضعیت اکولوژیکی منطقه در این فصل بیان می‌شود.
- در فصل چهارم نمونه‌برداری از مناطق با احتمال آلودگی زیاد ناشی از فرآیند ذغال‌شویی آمده است. محیط‌های نمونه‌برداری شامل نمونه‌برداری‌های عمقی روی دمپ باطله، نمونه‌برداری از محیط‌های آبی در محدوده کارخانه و رودخانه دلیل در مجاورت کارخانه، رسوب مسیر رودخانه مذکور، آب یک چشمه در خارج از کارخانه می‌باشند. همچنین روش‌های

آزمایشگاهی برای تعیین میزان پیریت باقی مانده، تهیه مقاطع مینرالوگرافی، روش‌های آنالیز نمونه‌های آب و دپوی باطله برای عناصر و کاتیون، آنیون‌های عمده بیان شده است.

▪ فصل پنجم اثرات زیست محیطی کارخانه ذغال‌شویی بر کیفیت آب‌ها در محدوده کارخانه، تولید زهاب اسیدی معدن و نوع زهاب، میزان فلزات سنگین در آب‌ها و مقایسه با استانداردهای آب آشامیدنی، مدل‌سازی تشکیل کانی‌های احتمالی در محیط‌های آبی با توجه به شرایط pH و پتانسیل خنثی‌کنندگی آب‌ها و نقش زهاب اسیدی معدن در آلودگی خاک و رسوبات رودخانه‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است.

▪ فصل ششم بررسی ژئوشیمیایی دپوی باطله شامل غنی‌شدگی، تهی‌شدگی و تغییرات غلظت عناصر جزئی دپو نسبت به غلظت این عناصر در میانگین ذغال‌های جهان و شیل سیاه، ارتباط بین عناصر جزئی موجود در دپو با محتوی پیریت دپو و فاز سولفیدی از طریق محاسبه همبستگی عناصر جزئی آنالیز شده در تمام نمونه‌های دپو نسبت به گوگرد کل بررسی شد، تغییرات غلظت سولفات، پیریت باقی مانده و pH نسبت به عمق برای شناسایی زون اکسیده و در نهایت مدل‌سازی ریاضی نفوذ اکسیژن و اکسایش پیریت در دپوی باطله انجام خواهد شد.

▪ فصل هفتم جمع بندی و نتیجه‌گیری از مطالب مورد بحث در راستای مطالعه اثرات زیست محیطی کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه، بررسی مناطق با آلودگی بیشتر و پیشنهاداتی به منظور کنترل پساب کارخانه انجیرتنگه ارائه شده است.



ذغال و مشکلات زیست محیطی

مرتبط با آن

۲-۱- مقدمه

در فصل حاضر به بررسی منابع ذغال سنگ در جهان، ایران و ذخایر ذغال سنگ البرز مرکزی پرداخته، سپس منشا سولفور در ذغال بررسی می‌شود. تعریف و تاریخچه‌ای از زهاب اسیدی به همراه آثار مخرب زیست محیطی و اکولوژیکی زهاب اسیدی بیان می‌شود. چرخه ژئوشیمیایی و بیوشیمیایی سولفور، منابع زهاب اسیدی و واکنش‌های اکسایش پیریت و خنثی‌سازی اسید و عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که مستقیماً در نرخ اکسایش سولفید نقش دارند سایر بخش‌های فصل حاضر را تشکیل می‌دهند.

۲-۲- منابع ذغال سنگ در جهان

ذغال ۲۳/۳ درصد از انرژی اولیه مورد نیاز جهان را تامین می‌کند و ۶۰ درصد ذغال مصرفی صرف تولید انرژی الکتریکی می‌شود. کل منابع ذغال سنگ در جهان ۱۰۱۳ بیلیون تن تخمین زده شده است که بر اساس مطالعات انجام شده در سال ۱۹۹۷ مقدار ذخائر قطعی ذغال سنگ ۱۰۳/۶۱۱ بیلیون تن می‌باشد که این مقدار ۱۰ درصد کل منابع جهان را تشکیل می‌دهد (اصانلو، ۱۳۷۸). در جدول ۱-۲ میزان ذخیره قطعی، تولید و مصرف ذغال سنگ در جهان تا پایان سال ۱۹۹۶ آمده است.

جدول ۱-۲. ذخیره قطعی، تولید و مصرف ذغال سنگ در جهان (اصانلو، ۱۳۷۸)

مناطق	ذخیره قطعی ذغال سنگ (میلیون تن)	تولید (میلیون تن)	مصرف (میلیون تن)	سهم در کل ذخیره (درصد)
آمریکای مرکزی و جنوبی	۱۰۱۹۷	۳۹/۱	۲۶۱	۱
آمریکای شمالی	۲۵۰۳۹۲	۱۰۴۸/۵	۱۱۴۳	۲۴/۲
اروپا	۱۵۶۶۶۷	۸۴۹/۶	۱۸۴	۱۵/۲
شوروی سابق	۲۴۱۰۰۰	۴۰۵/۱	۵۹۵	۲۳/۴
خاورمیانه	۱۹۳	۱,۷	۱۱۳/۵	۰/۰۱۸
آفریقا	۶۰۹۳۸	۲۱۴/۷	۲۸۴/۳	۵/۹
آسیا و اقیانوسیه	۳۱۱۴۹۰	۲۰۴۸/۷	۱۵۲	۳۰/۲
جمع	۱۰۳۱۶۱۱	۴۶۰۷/۴	۲۲۴	۱۰۰

۳-۲- ذخائر ذغال سنگ در ایران

طبق مطالعات و آمار منتشره از سوی کارشناسان شرکت ملی فولاد در سال ۱۳۷۴، میزان ذخایر اکتشافی ذغال سنگ در ایران بالغ بر ۱/۸ میلیارد تن تخمین زده می شود که از این مقدار ۵۱۰/۲۱۴ میلیون تن ذخیره قطعی، ۱۱۸۳/۵۴ میلیون تن ذخیره احتمالی و حدود ۱۲۴ میلیون تن ذخیره ممکن اعلام شده است. بر اساس مطالعات انجام شده در حوضه های ذغالی، مناطق ذغال خیز ایران شامل پنج منطقه و به ترتیب اهمیت از نظر کمیت عبارتند از منطقه طبس، البرز مرکزی، کرمان، البرز شرقی و البرز غربی. کل ذخیره ذغال سنگ این مناطق ۱۶۹۳/۵۲۶۹ میلیون تن تخمین زده شده است (اصانلو، ۱۳۷۸).

۴-۲- ذخائر ذغال سنگ البرز مرکزی

ناحیه ذغالی البرز مرکزی یکی از نواحی با پتانسیل بالا برای تامین ذغال مورد نیاز کارخانه ذوب آهن اصفهان می باشد. مناطق ذغال دار در ناحیه البرز مرکزی به ترتیب از شرق به غرب شامل حوضه ذغال دار چهاردشت (معدن کیاسر)، حوضه بزرگ ذغال دار آلاشت، حوضه بزرگ ذغال دار گلندرود و حوضه ذغالی نورود است (جدول ۲-۲).

۵-۲- ترکیب ذغال

با توجه به اینکه منشاء اصلی آلودگی معادن ذغال از مواد همراه ذغال ناشی می گردد بنابراین، شناخت ترکیب ذغال سنگ از دیدگاه زیست محیطی از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد. کربن (C)، هیدروژن (H)، نیتروژن (N)، اکسیژن (O) و سولفور (S) عناصر اصلی تشکیل دهنده ذغال می باشند. نیتروژن، ۰/۵ تا حداکثر ۲ درصد وزن کل ذغال را تشکیل می دهد. میزان اکسیژن در ذغال سنگ ها بر حسب درجه تکامل ذغال می تواند تا ۳۰ درصد وزن آن ها را به خود اختصاص دهد. با افزایش درجه ذغال شدگی، درصد کربن افزایش و درصد هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن کاهش می یابد، در نتیجه از نظر اقتصادی نوع ذغال مرغوب تر می گردد (رضایی، ۱۳۸۱).

جدول ۲-۲. مناطق ذغال دار در ناحیه ذغالی البرز مرکزی (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی، ۱۳۷۲).

ناحیه	نام معدن یا منطقه اکتشافی	میزان ذخیره (میلیون تن)
آلاشت	کارمزد ۱، کارمزد ۲، انجیر تنگه، کارسنگ، نوار رودبار، آبندان، اندبار، گلیران، سفیدریز و کرد آباد	۵۷۶
گلندرود	گلندرود و کجور	۱۰۳
شمشک و دماوند	گاجره، شمشک، الیکا، آزاد دار و چشمه گل	۱۵۶
تنگه سرخ آباد	-	۱۱۵
چهاردشت	کیاسر ۱، کیاسر ۲، دشت کیاسر، قادیکلا، باوکلا، کلخه کوه، شیلک، فولاد محله، پرور، گردنه، بالاده، کوه داراب، گانو، کوه وزام، کوه میانتن و کوه کافر سر	۸۳

۲-۶- سولفور

سولفور یا گوگرد همواره به عنوان عنصری مزاحم در ذغال شناخته شده است. مقدار گوگرد موجود در ذغال مانند سایر عناصر بستگی به درجه تکامل ذغال دارد. کاهش ارزش حرارتی ذغال سنگ و تاثیر منفی بر کیفیت ذغال مهم ترین مشکلات سولفور موجود در ذغال است.

۲-۶-۱- انواع سولفور در ذغال

سولفور در ذغال به سه شکل می تواند وجود داشته باشد:

▪ سولفور آلی^۱ که به صورت ترکیب با کربن و یا ترکیب با کربن و هیدروژن است.

▪ به صورت پیریت با بلورهای مکعبی و یا مارکاسیت (FeS_2) با بلورهای ارتورمبیک،

▪ به صورت سولفات مانند سولفات کلسیم، سولفات آهن و سولفات آلومینیوم.

سولفورهای آلی ۳۰ تا ۶۰ درصد سولفورهای ذغال را تشکیل می دهند. از نظر کمی غالباً مقدارشان از ۳ درصد وزن ذغال تجاوز نمی کند. پیریت و مارکاسیت دو کانی مختلف از (FeS_2) هستند با این

^۱ Organic

تفاوت که کانی‌های پیریت مکعبی شکل و مارکاسیت به صورت ارتورومبیک^۱ است. معمولاً تشخیص و تفکیک این دو از یکدیگر مشکل می‌باشد و غالباً هر دو را به عنوان پیریت می‌شناسند.

۲-۶-۲- منشاء سولفور

منشاء سولفور در ذغال، گیاهانی هستند که ترکیب اولیه ذغال را تشکیل می‌دهند و معمولاً ۰/۲ تا ۰/۵ درصد سولفور دارند. بعدها در اثر فعالیت میکروارگانیسم‌ها خصوصاً باکتری‌ها در گیاهان بر مقدار سولفور افزوده می‌گردد. در اثر بالا آمدن سطح دریا و پیشروی، این مواد به قعر دریا منتقل می‌شوند. در قعر دریا و اقیانوس‌ها مقدار کمی سولفور به صورت سولفات کلسیم ($CaSO_4$) وجود دارد که میکروارگانیسم‌هایی همچون باکتری‌های احیا کننده سولفات^۲ از اکسیژن موجود در ترکیب سولفات (SO_4^{2-}) به عنوان منبع اکسیژن خود استفاده می‌کنند (هونسلو^۳، ۱۹۹۵). با توجه به حضور سولفور و آهن در دریاها و فعالیت موجودات تک سلولی به تدریج شرایط برای تشکیل پیریت (FeS_2) و سولفورهای آلی فراهم می‌شود به طوری که مقدار سولفور تا ۹ درصد افزایش می‌یابد (اصانلو، ۱۳۷۸).

۲-۶-۳- چرخه‌های ژئوشیمیایی و جهانی سولفور

گوگرد نقش مهمی در تشکیل زهاب اسیدی، خنثی و شور دارد. گوگرد به دلیل حالت‌های مختلف اکسایش، عنصر بسیار متحرکی است و ترکیب‌های شیمیایی مختلفی دارد. ترکیب‌های شیمیایی بسیار مهم‌تر گوگرد مربوط به زهاب‌های معدن به همراه حالت‌های اکسایش گوگرد عبارتند از: گوگرد عنصری (S)، سولفات به شکل کانی‌های آبدار (S^{+6})، سولفید همراه کانی‌ها (S^{-2}). در بسیاری از موارد اکسیداسیون باعث خودسوزی و احتراق شده که استفاده از اقدامات احتیاطی در اداره کردن مواد باطله را ضروری می‌نماید. خودسوزی باطله‌های ناحیه ذغالی دورو^۴ در پرتقال باعث آتش سوزی در جنگل‌های منطقه اطراف دپو، در تابستان ۲۰۰۵ شده است (ریبیرو^۵ و همکاران، ۲۰۰۹). سولفور به

¹ Orthorhombic

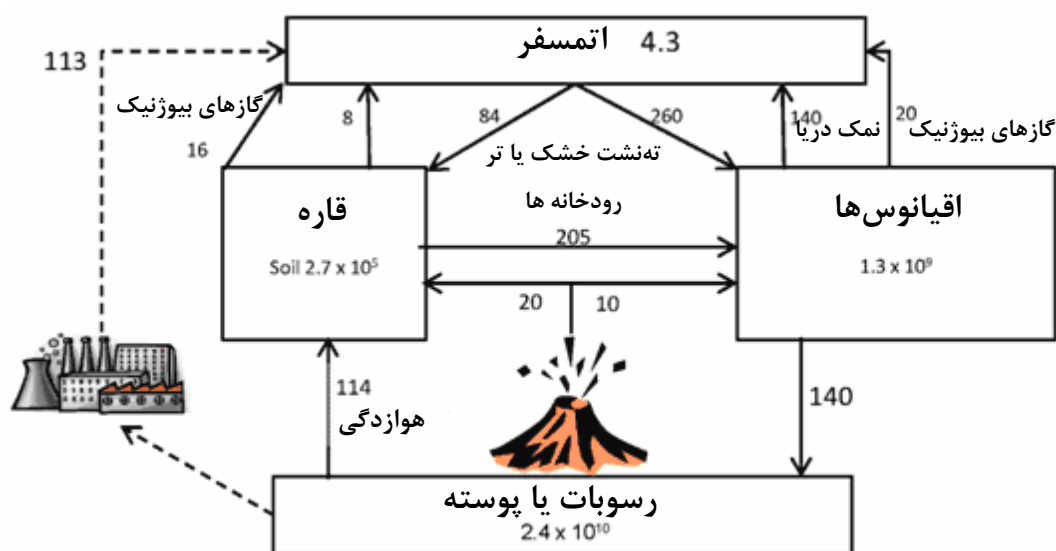
² Sulphate reduction bacteria

³ Hounslo

⁴ Douro coalfield

⁵ Ribeiro

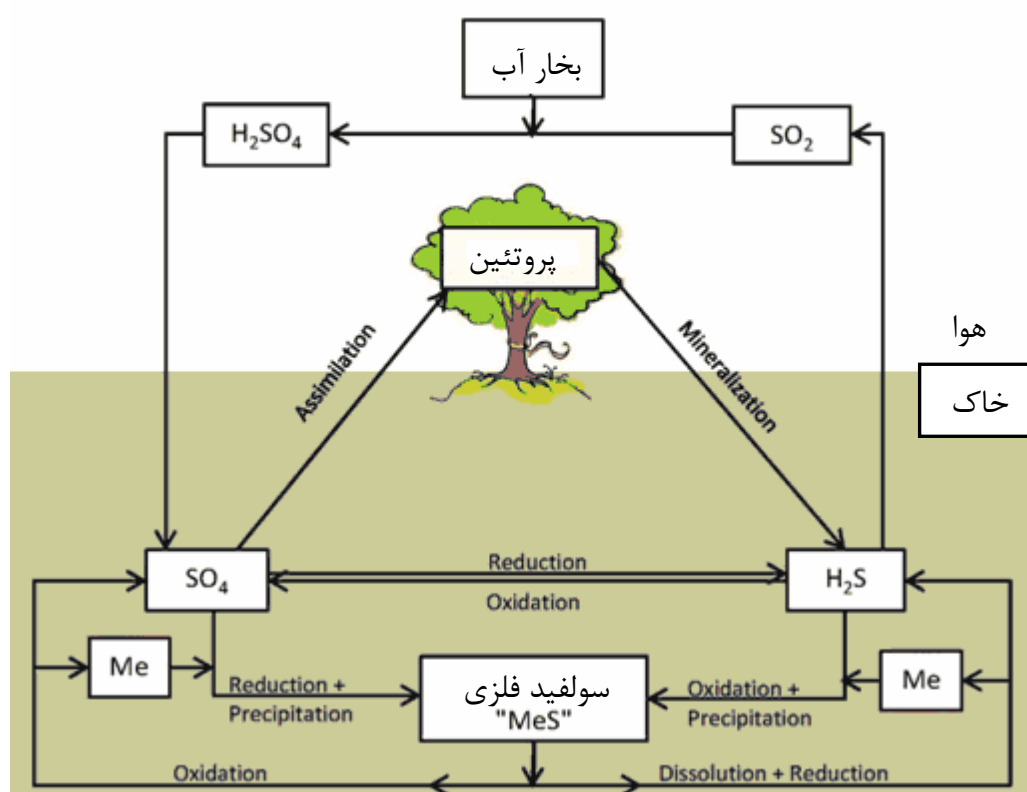
فرم کاهشی در کانی‌های سولفیدی حضور دارد که نسبتاً بی‌تحرک است. سولفور بعد از استخراج به وسیله معدن‌کاری و به دنبال آن اکسیداسیون، اثر مشخصی از طریق تولید زهاب‌ها بر محیط زیست میزبان دارد. ذخایر عمده‌ای از سولفات به شکل محلول به همراه رسوبات و در اقیانوس‌های دنیا وجود دارد. چرخه جهانی سولفور به شکل ساده در شکل ۲-۱ مشاهده می‌شود، مقادیر ارائه شده در شکل در بهترین حالت تقریب زده شده است (استام^۱ و مورگان^۲، ۱۹۹۶). در این شکل هوازدگی کانی‌های حاوی سولفور (ژیپس و سولفیدها)، انتشار در اثر آتشفشان و گازهای تولیدی موجودات زنده بخش‌های مهم چرخه سولفور می‌باشد. چرخه جهانی سولفور به شدت تحت تاثیر سولفور ورودی ناشی از فعالیت‌های انسانی است. چرخه بیوژئوشیمیایی سولفور مفهوم نسبتاً ساده‌ای دارد و همان‌طور که در شکل ۲-۲ مشاهده می‌شود همه عوامل چرخه به صورت شدیدی تحت تاثیر میکروارگانیسم‌ها قرار دارند. اکثر سولفورها در رسوبات و پوسته زمین به شکل سولفور عنصری و کانی‌های سولفیدی وجود دارند که به سولفات از طریق فرآیندهای زیستی و غیرزیستی اکسید



شکل ۲-۱. چرخه جهانی گوگرد. جریان سولفور برحسب میلیون تن سولفور در سال و موجودی‌ها بر اساس میلیون تن سولفور می‌باشد (استام و مورگان، ۱۹۹۶).

¹ Stumm
² Morgan

می‌شوند. سولفات موجود در خاک‌ها به وسیله گیاهان جذب و به پروتئین‌ها تبدیل می‌شوند. وقتی گیاهان می‌میرند و فاسد می‌شوند میکروارگانیسم‌ها سولفور موجود در پروتئین‌ها را به صورت سولفید هیدروژن یا سولفات کانی‌سازی می‌کنند. سولفید هیدروژن سپس می‌تواند با فلزات ترکیب شده و سولفید فلزی را تشکیل دهد و یا می‌تواند به سولفور عنصری یا دی‌اکسید سولفور اکسید شود که بستگی به شرایط کاهش یا موجودات زیستی درگیر در واکنش دارد.



شکل ۲-۲. چرخه بیوژئوشیمیایی گوگرد (www.gardguide.com).

۲-۷- تاریخچه زهاب اسیدی

سابقه معدن‌کاری به ۶۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بر می‌گردد (استخراج طلا از رسوبات کف رودخانه و سنگ آتش‌زنه). شواهد قابل توجهی از هزاره سوم قبل از میلاد مسیح (دوران برنز پیشین)

وجود دارد که آلودگی ناشی از معدن کاری و ذوب مس در کمربند پیریت ایبری^۱ را نشان می‌دهد (شکل ۲-۳). کشف واکنش پذیری سولفیدها و تجزیه شدن به اسید و نمک‌ها به زمان قبل از دوران



شکل ۲-۳. دروازه رومی به همراه زهاب اسیدی سنگی، شبه جزیره ایبریا در جنوب شرقی اسپانیا.

روم بر می‌گردد اما زهاب اسیدی سنگ برای اولین بار (ARD) زمانی شناخته شد که جرجیوس آگریکولا^۲ (۱۵۵۶) مطالعات ابتدایی خود در زمینه معدن کاری و متالورژی را در اواسط قرن شانزدهم ارائه نمود (هوور و هوور^۳، ۱۹۵۰). معدن کاری مدرن درجه بازیابی از منابع را افزایش داده است (در نتیجه پتانسیل تولید زهاب اسیدی نیز افزایش یافته است) با این وجود دانش تکنیکی و علمی مدیریت زهاب اسیدی معدن نیز افزایش قابل توجهی یافته است.

^۱ Iberian Pyrite Belt

^۲ Georgius Agricola

^۳ Hoover

۲-۸- تعریف زهاب اسیدی

در نتیجه فرآیندهای زمین‌زاد^۱ (طبیعی) و یا فعالیت‌های انسان‌زاد^۲ (حفاری و معدن‌کاری) پیریت در معرض شرایط جوی سطح زمین قرار گرفته و هوازدگی یا اکسیداسیون پیریت رخ می‌دهد. از این رو عبارت زهاب اسیدی معدن^۳ بیشتر در مواردی که زهاب اسیدی در نتیجه معدن‌کاری تولید شده استفاده می‌شود ولی با توجه به اینکه زهاب اسیدی به صورت طبیعی و نیز در نتیجه سایر فعالیت‌های انسانی (مانند جاده‌سازی و حفاری‌ها) نیز ایجاد می‌شود (شاه‌حسینی، ۱۳۸۶)، عبارت زهاب اسیدی سنگ^۴ به تولید زهاب اسیدی در بسیاری از موقعیت‌ها اشاره می‌کند. زهاب اسیدی معدن در بسیاری از مواقع به جای زهاب اسیدی سنگ استفاده می‌شود. مشخصات عمده زهاب اسیدی عبارت است از (اریکسون^۵ و همکاران، ۱۹۸۲؛ کیم^۶ و چون، ۲۰۰۱؛ لی^۷ و چون، ۲۰۰۶؛ ژائو^۸ و همکاران، ۲۰۰۷؛ هاگو^۹ و همکاران، ۲۰۰۸؛ هیکینن^{۱۰} و همکاران، ۲۰۰۹؛ آکابزا^{۱۱} و همکاران، ۲۰۰۹؛ اخی‌الدین و همکاران، ۲۰۱۰).

▪ پایین بودن میزان pH،

▪ بالا بودن میزان آهن،

▪ بالا بودن میزان سولفات،

▪ بالا بودن غلظت یون‌های فلزی،

▪ ایجاد لجن غیر طبیعی.

با توجه به عوامل فوق، پی‌آمدهای زیست‌محیطی ناشی از زهاب اسیدی خطرناک و گسترده می‌باشد.

¹ Geogenic

² Anthropogenic

³ Acid Mine Drainage (AMD)

⁴ Acid Rock Drainage (ARD)

⁵ Erickson

⁶ Kim

⁷ Lee

⁸ Zhao

⁹ Hakkou

¹⁰ Heikkinen

¹¹ Akabzaa

۹-۲- آثار مخرب زیست محیطی و اکولوژیکی زهاب اسیدی

زهاب اسیدی دارای اجزای مختلفی است که اثرات متفاوتی بر زندگی آبزیان می‌گذارد و تفکیک جداگانه این اثرات مشکل می‌باشد. میزان سمی بودن زهاب اسیدی به نرخ جریان، pH، خاصیت اسیدی و تمرکز عناصر غیر محلول بستگی دارد. مهم‌ترین عامل مؤثر pH می‌باشد. هرچه pH کمتر باشد، تاثیرات خطرناک‌تری در زندگی آبزیان دارد. هرچه میزان یون‌های کربنات و بی‌کربنات در رودخانه دریافت کننده بیشتر باشد، ظرفیت خنثی‌سازی رودخانه بیشتر بوده و محافظت بیشتری از زندگی آبزیان در مقابل اثرات مخرب زهاب اسیدی به عمل می‌آید. بیشتر آبزیان در محدوده‌ای خاص از pH زنده هستند. pH کم باعث اختلال در موازنه یون‌های کلر و سدیم در خون موجودات آبی می‌گردد. در pH های کم یون‌های هیدروژن درون سلول قرار می‌گیرند و یون‌های سدیم به خارج سلول رانده می‌شوند و باعث مرگ آبزیان می‌شوند (شکل، ۲-۴). فلزات سنگین خاصیت سمی زهاب اسیدی را افزایش می‌دهند و به عنوان سم متابولیک عمل می‌کنند. برخی از کاتیون‌های فلزی مهم که از نظر زیست محیطی حائز اهمیت هستند عبارتند از (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴):



(ب)

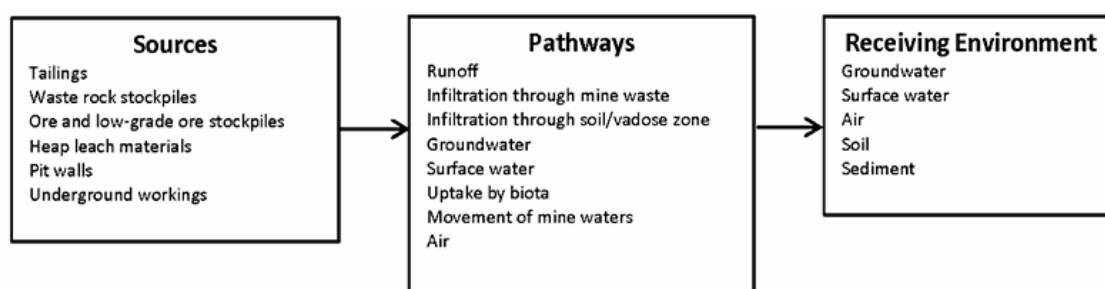
(الف)

شکل ۲-۴. تصاویری از آلودگی آب‌های سطحی و مرگ آبزیان در اثر زهاب اسیدی معدن. الف- آلودگی رودخانه ریو تینتو در اسپانیا توسط زهاب اسیدی (www.en.wikipedia.org) ، ب- مرگ ماهیان بر اثر تخلیه زهاب اسیدی معدن حاصل از معادن رومانی در رودخانه دانوب (www.yubanet.com).

- آرسنیک، کادمیوم، جیوه، سرب، نیکل، منگنز، مولیبدنیوم و سلنیوم از کاتیون‌هایی هستند که برای انسان و حیات وحش خطرناک می‌باشند.
- کاتیون‌های مس، کروم، آرسنیک، کادمیوم، جیوه، سرب، نیکل، منگنز، مولیبدنیوم و سلنیوم برای حیات آبزیان خطرناک می‌باشد.
- کاتیون‌های آهن، آلومینیوم و روی سبب مسمومیت گیاهی می‌گردند.

۲-۱۰- منابع، مسیرهای انتقال و محیط میزبان زهاب اسیدی

نوع زهاب معدنی ورودی به محیط زیست به طور عمده به خصوصیات منابع تولید کننده زهاب، راه‌های ورود زهاب و محیط‌های در برگیرنده و میزبان زهاب‌ها وابسته است. مدل مفهومی جامعی از منابع، مسیرهای ورود و میزبان‌های زهاب در محیط زیست در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. منابع، راه‌های ورود و محیط زیست میزبان زهاب‌ها بر اساس ماده اولیه، آب و هوا، تاسیسات معدن و فاز معدن کاری (سطحی یا زیرزمینی) متغیر است. منابع شامل معدن و باطله‌های معدنی و فرآوری که شامل سولفیدهای واکنش پذیر و کانی‌های با قابلیت خنثی‌کنندگی اسیدیته می‌باشند. راه‌های ورود و مکانیسم انتقال زهاب‌ها به آب و هوا و اثرات فصلی بستگی دارد. محیط میزبان ممکن است خصوصیات ذاتی زهاب را از طریق اختلاط فیزیکی، شیمیایی و واکنش‌های بیولوژیکی تغییر دهد. آب‌های سطحی، زیرزمینی و رسوبات از جمله محیط‌های زیست میزبان می‌باشند (شکل ۲-۵).



شکل ۲-۵. مدل مفهومی جامع از منابع، ورودی‌ها و محیط‌زیست میزبان زهاب‌های معدنی (www.gardguide.com).

۱۱-۲- منابع زهاب اسیدی

منابع تولید کننده زهاب اسیدی کانی‌های سولفیدی واکنش پذیر و محصولات اکسیداسیون آنها می‌باشند. پیریت (FeS_2) مهم‌ترین کانی دارای قابلیت تولید زهاب اسیدی می‌باشد. غلظت، اندازه دانه و توزیع کانی پیریت مهم‌ترین فاکتورهای تاثیرگذار بر قابلیت تولید زهاب اسیدی می‌باشد (نورداستروم^۱ و آلپرس^۲، ۱۹۹۹). در جدول ۲-۳ سایر کانی‌های سولفیدی که قابلیت تولید زهاب اسیدی را دارند ارائه شده است.

جدول ۲-۳. سولفیدهای شناخته شده یا حدس زده شده که قابلیت تولید زهاب اسیدی را دارند (پلوملی^۳، ۱۹۹۹).

ترکیب شیمیایی	کانی
سولفیدهای شناخته شده که قابلیت تولید اسید را دارند، اکسیژن به عنوان اکسید کننده.	
FeS_2	پیریت، مارکاسیت
$Fe_{1-x}S$	پیروتیت
Cu_5FeS_4	برنیت
$FeAsS$	آرسنوپیریت
Cu_3AsS_4/Cu_3SbS_4	فاماتینیت ^۴ / آنارژیت
$(Cu,Fe,Zn)_{12}As_4S_{13}/(Cu,Fe,Zn)_{12}Sb_4S_{13}$	تنانتیت ^۵ / تتراهدریت
AsS	رنالگار
سولفیدهای معمول که قابلیت تولید اسید را دارند، Fe^{+3} به عنوان اکسید کننده.	
ZnS	اسفالریت
PbS	گالن
$CuFeS_2$	کالکوپیریت
CuS	کولیت
HgS	سینابر
NiS	میلریت
$(Fe,Ni)_9S_8$	پنتلانیدیت

¹ Nordstrom

² Alpers

³ Plumlee

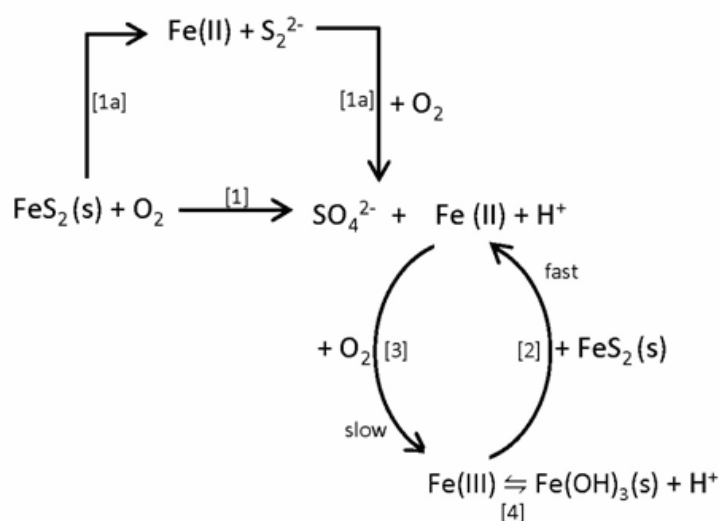
⁴ Famatinite

⁵ Tennantite

میزان سولفید آهن موجود در ذخیره یا باطله معدن نقش بسیار تعیین کننده‌ای در خصوصیات زهاب معدن دارد. کانی‌های سولفیدی آهن به‌ویژه پیریت و کمتر مارکاسیت، اصلی‌ترین کانی‌های سولفیدی در ذغال‌های بیتومینه می‌باشند (دیویس، ۱۹۸۱). سایر کانی‌های سولفیدی اشاره شده در جدول ۲-۳ قابلیت تولید زهاب اسیدی را داشته ولی حضور آن‌ها در لایه‌های ذغالی معمول نیست.

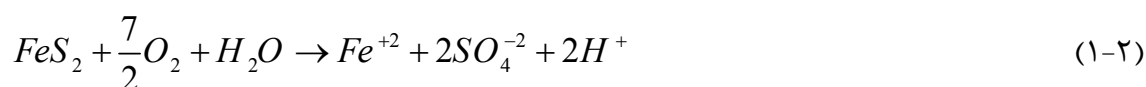
۲-۱۲- فرآیندهای اکسایش پیریت

فرآیندهای اکسیداسیون سولفیدی و تشکیل زهاب اسیدی در مراجع بسیاری مورد بحث قرار گرفته است (سینگر^۱ و استام، ۱۹۷۰؛ کلینمان^۲ و همکاران، ۱۹۸۱؛ نورداستروم، ۱۹۸۲؛ بلوز^۳ و جامبر، ۱۹۹۴؛ استام و مورگان، ۱۹۹۶؛ نورداستروم و آلپرس، ۱۹۹۹). در این قسمت خلاصه‌ای از این مطالعات بیان می‌شود. شکل ۲-۶ مدلی برای اکسیداسیون پیریت را شرح می‌دهد.



شکل ۲-۶. مدل اکسیداسیون پیریت (استام و مورگان، ۱۹۸۱).

واکنش اکسایش پیریت نیاز به سه جز اصلی دارد: پیریت، اکسیژن و آب.

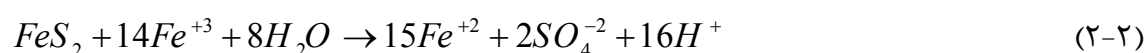


¹ Singer

² Kleinmann

³ Blowes

واکنش (۲-۱) به هر دو صورت زیستی (با واسطه میکروارگانیسم‌ها) و غیرزیستی انجام می‌شود علاوه بر اکسایش مستقیم، پیریت می‌تواند ابتدا حل شده و سپس اکسید شود (واکنش [1a]، شکل ۲-۷). به علت اینکه اکسیژن محلول در آب محدود است این واکنش اهمیت کمتری در اکسیداسیون پیریت دارد و در اکثر شرایط اکسیژن جو عامل اکسایش پیریت است. بر اساس واکنش (۲-۲) یون آهن سه‌ظرفیتی نیز توانایی اکسید کردن پیریت را دارد (واکنش [2]، شکل ۲-۷).

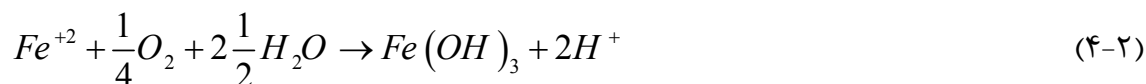


واکنش (۲-۲) به طور قابل ملاحظه‌ای (دو تا سه برابر) نسبت به واکنش پیریت با اکسیژن (واکنش ۲-۱) سریعتر انجام می‌شود و در ازای اکسایش هر مول پیریت، ۱۶ مول اسید تولید می‌کند. اکسایش پیریت از طریق واکنش (۲-۲) محدود به شرایط اسیدی و غلظت بالای یون Fe^{+3} محلول می‌باشد، بنابراین در شرایط قلیایی یا pH بالا اکسایش پیریت عموماً از طریق واکنش (۲-۱) شروع می‌شود. وقتی که شرایط به میزان کافی اسیدی باشد (pH=۴/۵ یا کمتر) اکسیداسیون پیریت از واکنش (۲-۲) پیروی می‌کند. واکنش سومی مورد نیاز است تا از طریق اکسایش یون آهن دوظرفیتی (Fe^{2+}) به وسیله اکسیژن، یون آهن سه‌ظرفیتی (Fe^{3+}) را تولید نماید که در زیر آمده است:

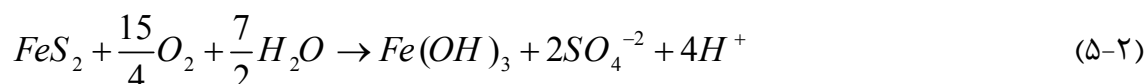


گاهاً به اشتباه تصور می‌شود که یون Fe^{3+} به طور نامحدود توانایی اکسایش پیریت در غیاب اکسیژن را دارد. بر اساس واکنش (۳-۲) برای تولید یون Fe^{3+} اکسیژن لازم است. همچنین باکتری که نقش کاتالیزور را برای این واکنش دارد (اعضای اولیه از گروه تیوباسیلوس اسیدی) ضرورتاً در حضور اکسیژن زنده‌اند. پس مقدار جزئی اکسیژن برای حضور باکتری‌ها نیاز است که در مقایسه با میزان اکسیژن مصرفی برای واکنش اکسایش پیریت بدون حضور باکتری‌ها ناچیز است. اهمیت فرآیندهای زیست‌محیطی مرتبط با پیریت به سرنوشت یون Fe^{2+} تولیدی در واکنش (۲-۱) مربوط می‌شود. یون Fe^{2+} در شرایط قلیایی تا اسیدی ضعیف، در طی اکسیداسیون و به دنبال آن هیدرولیز و تشکیل

هیدروکسید آهن نامحلول می‌تواند از محلول خارج شود. هیدروکسید آهن آمورف بوده و به رنگ زرد، نارنجی و قرمز می‌باشد که به پسرزرد^۱ معروف می‌باشد. واکنش به شکل زیر خلاصه می‌شود:



واکنشهای (۱-۲) و (۴-۲) معمولاً در شرایط غیر اسیدی ($pH > 4/5$) با یکدیگر ترکیب و اکسایش پیریت مطابق واکنش (۵-۲) می‌باشد که دوبرابر واکنش (۱-۲) اسید تولید می‌نماید:



بی‌آب شدن هیدروکسید آهن سه‌ظرفیتی طبق واکنش (۶-۲)، آخرین فرآیند اکسایش پیریت است:



مشخصات انجام واکنش (۶-۲)، ایجاد پوشش اکسید آهن نارنجی رنگ یا لجن نارنجی رنگ می‌باشد (میشل^۲، ۲۰۰۰).

۲-۱۳- واکنش‌های خنثی‌کننده اسید

واکنش‌های خنثی‌سازی نقش کلیدی در تعیین مشخصات ترکیبی زهاب‌های منشا گرفته از اکسیداسیون سولفیدها دارد. مصرف اسید به علت انحلال کربنات‌ها از واکنش‌های عمومی می‌باشد که به شکل زیر نوشته شده است:



که در آن، Me کاتیون دو ظرفیتی مانند کلسیم یا منیزیم است اما آهن یا منگنز نمی‌باشد زیرا این عناصر در نتیجه هیدرولیز-راسب شدن خاصیت اسیدی تولید می‌کنند. واکنش ۲-۸ خنثی‌سازی زهاب اسیدی با سیلیکات‌ها (پلاژیوکلاز) را نشان می‌دهد.



اکثر کانی‌های کربناته سریعاً حل می‌شوند که باعث می‌شود اسید را بهتر مصرف کنند. با وجود فراوانی

¹ Yellow boy

² Mitchell

آلومینوسیلیکات‌ها، این کانی‌های در مقابل اسید کمتر واکنش پذیر بوده و خنثی‌سازی آن‌ها تنها در حد تثبیت pH در مقادیر کم اسیدیته می‌باشد. در بعضی موارد که نرخ اکسیداسیون سولفیدی و نرخ دبی جریان خروجی خیلی کم است کانی‌های سیلیکاته مشخص، به خصوص سیلیکات‌های کلسیم-منیزیم‌دار برای خنثی‌سازی جریان‌های آبی خروجی از معدن در محدوده pH طبیعی استفاده شده است (جامبر، ۲۰۰۳). در جدول ۲-۴ مروری بر میزان قابلیت خنثی‌سازی و محدوده pH خنثی‌کننده برای تعدادی از کانی‌های معمول ارائه شده است.

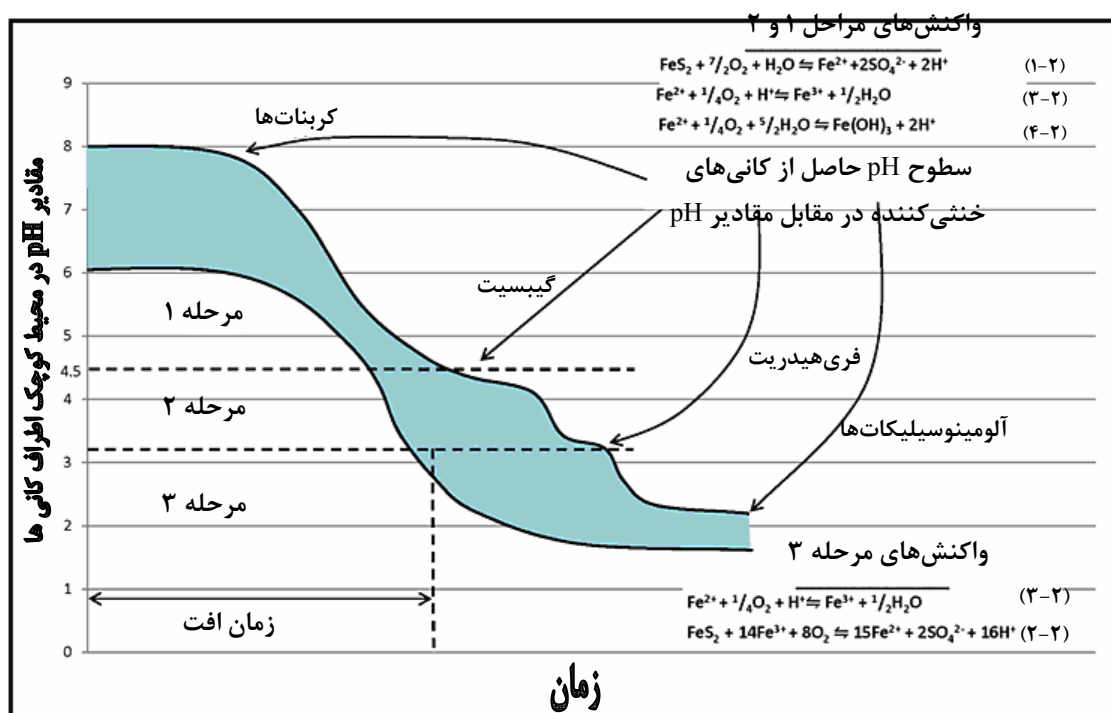
جدول ۲-۴. مقادیر قابلیت خنثی‌کنندگی (NP) شاخص و pH محلول بافر برای برخی از کانی‌های معمول (BCAMDTF, ۱۹۹۸؛ جامبر، ۲۰۰۳؛ بلوز^۱ و همکاران ۲۰۰۳).

محدوده قابلیت خنثی‌کنندگی (KgCaCO ₃ /tonne)	ترکیب شیمیایی	محدوده pH	گروه
۵۰۰-۱۳۵۰			کربنات‌ها
	CaCO ₃	۵/۵-۶/۹	کلسیت، آراگونیت
	FeCO ₃	۵/۱-۶	سیدریت
	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	۵/۱-۶	مالاکیت
			اکسیدها
	Al(OH) ₃	۳/۷-۴/۳	گیبسیت
	FeOOH	۳-۳/۷	لیمونیت/گوتیت
	Fe(OH) ₃	۲/۸-۳	فری هیدریت
	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	۱/۷-۲	جاروسیت
		۰/۵-۱/۵	آلومینوسیلیکات‌ها
			گروه فلدسپار
۰/۵-۱/۴	(K,Na)AlSi ₃ O ₈		K-فلدسپار
۰/۵-۲/۶	NaAlSi ₃ O ₈		آلبیت
			گروه میکا
۰/۳	KA ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂		موسکوویت
۲/۷-۸/۸	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂		بیوتیت
۰/۸-۲/۱۶	(Mg,Fe,Al) ₆ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₈		گروه کلریت
-۲/۷-۲۹	(Me)(Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂		گروه رس

Me = کاتیون یک، دو و سه ظرفیتی.

¹ Blowes

همان طور که واضح است کانی‌های کربناته میزان قابلیت خنثی‌سازی بیشتری نسبت به کانی‌های سیلیکاته داشته و محلول حاصل مقادیر pH بالاتری دارند. مجموعه واکنش‌های تولید و خنثی‌سازی اسید به صورت شاخص که منجر به گسترش زهاب اسیدی سنگ (ARD) می‌شود در شکل ۲-۷ شرح داده شده است. کاهش pH علاوه بر زمان، در طول سری‌هایی از سطوح اداره می‌شود که این سطوح به وسیله محدوده خنثی‌کنندگی مجموعه‌ای از کانی‌های خنثی‌کننده اسید ایجاد شده است. مرحله ۱ به وسیله محدوده pH کاملاً نرمال و مصرف اسید به وسیله کانی‌های کربناته مانند کلسیت بر اساس واکنش عمومی (۲-۷) مشخص می‌شود. واکنش‌های (۲-۱)، (۲-۳) و (۲-۴) که در شکل ۲-۷ نیز آمده است، فرآیندهای اکسیداسیون سولفید که منجر به آزادسازی سولفات می‌شود را بیان می‌کند. همان طور که خاصیت قلیایی کم می‌شود، روند کاهش pH در مراحل به نوع کانی‌های خنثی‌کننده بستگی دارد (مرحله ۲).



شکل ۲-۷. مراحل تشکیل زهاب اسیدی سنگ (ARD)، (بروگتون^۱ و روبرتسون، ۱۹۹۲). اعداد داخل پرانتز به واکنش‌های ارائه شده در بخش ۲-۱۵ برمی‌گردد.

¹ Broughton

عموماً در این مرحله سولفات، خاصیت اسیدی و مقدار فلزات جزئی افزایش می‌یابد. محلول خنثی‌کننده ممکن است به وسیله هیدروکسیدهای فلزی ایجاد شود. در مقادیر pH، ۴/۵ و کمتر اکسایش با واسطه میکروبی کاتالیست شده (واکنش‌های ۲-۲ و ۳-۲) و منجر به تولید اسید با شتاب زیادی می‌شود (شکل ۲-۷). در مرحله ۳ محلول نهایی به وسیله انحلال کانی‌های سیلیکاته محدود شده و قابلیت انحلال کانی‌ها تأثیری بر غلظت فلزات جزئی موجود در محلول ندارد (به علت پایین بودن pH همه کانی‌ها حل می‌شوند). تاخیر زمانی در تولید اسید که در شکل ۲-۷ نشان داده شده یکی از نکات مهم در پیشگیری از تولید زهاب اسیدی سنگ (ARD) می‌باشد. کنترل تولید ARD در طی مرحله ۱ نسبت به سایر مراحل بعدی تأثیر بیشتر (و هزینه کمتر در طولانی مدت) را به دنبال دارد. همچنین زمان افت^۱ مشخصه مهمی برای تفسیر نتایج آزمایشگاهی به شمار می‌آید. به منظور پیش‌بینی زمان تولید ARD، شناسایی مرحله اکسیداسیون نقش حیاتی دارد: مرحله اول ممکن است برای مدت زمان بسیار زیادی (در حد سال) به طول انجامد، حتی برای موادی که نهایتاً اسید بالایی تولید می‌کنند. بنابراین نتایج آزمایشات ژئوشیمیایی در مراحل اولیه تولید اسید قادر به ارائه رفتار طولانی مدت و کیفیت زهاب‌های نهایی نمی‌باشد.

۲-۱۴- عوامل موثر در نرخ اکسایش سولفیدها

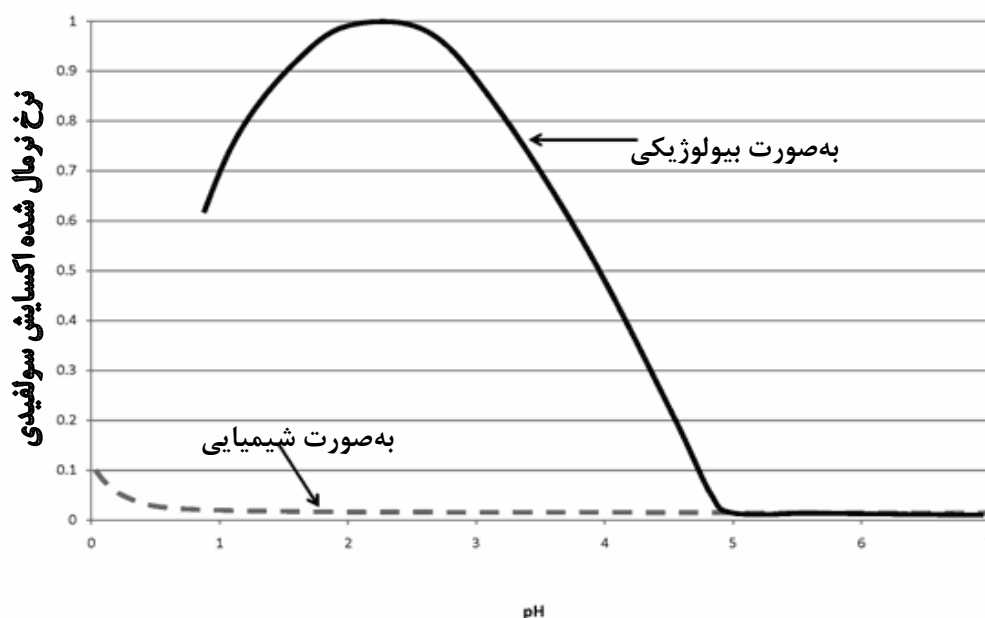
برای بحث درباره این مقصود، این عواملی را به سه دسته عوامل شیمیایی، عوامل فیزیکی و عوامل بیولوژیکی طبقه‌بندی می‌کنند. در واقعیت این منظرها در سیستم‌های محیطی بسیار پیچیده و درهم آمیخته‌ای شکل می‌گیرند و همان‌گونه که به طور مستقل عمل نمی‌کنند میل به وابستگی بسیار بالایی با یکدیگر دارند.

۲-۱۴-۱- عوامل بیولوژیکی

تنوع میکروارگانیسم‌ها در آب‌های معدنی فراوان است و باکتری‌های اکسیدکننده آهن و سولفور (فروکسیدان و تیوکسیدان) از جمله باکتری‌های زنده به شمار می‌آیند. این میکروب‌ها نقش مهمی در

^۱ Lag time

اکسیداسیون سولفید و تشکیل زهاب‌های اسیدی دارند. به علت واسطه‌گری میکروبی، بسیاری از واکنش‌های ژئوشیمیایی مخالف انتظارات ترمودینامیکی رخ می‌دهند (میلز^۱، ۱۹۹۹). نرخ واکنش‌ها مانند اکسایش آهن که در ارتباط مستقیم با اکسیداسیون پیریت است چندین برابر نسبت به نرخ واکنش‌های نظیر غیرزیستی افزایش می‌یابد (نرداستروم و آلپرز، ۱۹۹۹؛ نرداستروم، ۲۰۰۳؛ گلد^۲ و کاپور، ۲۰۰۳). شکل ۲-۸ توضیحی شماتیک از نرخ‌های اکسایش نرمال با و بدون حضور واسطه باکتری و تابعی از pH را نشان می‌دهد. بهترین دما و pH برای فعالیت باکتری تیوباسیلوس فرواکسیدان، دمای حدود ۳۰ درجه سانتیگراد و pH حدود ۳/۲ می‌باشد. برای مثال نرخ اکسیداسیون یون Fe^{2+} به یون Fe^{3+} (واکنش ۲-۳) در حضور باکتری تیوباسیلوس فرواکسیدان ۵ تا ۶ برابر افزایش می‌یابد. مکانیسم واکنش دقیق اکسیداسیون پیریت در سطح سلولی در حالت نرخ محدود برای تولید یون Fe^{3+} از یون Fe^{2+} در حضور کاتالیست میکروبی تحقیق شده است (ولکرسدرفر^۳، ۲۰۰۸).



شکل ۲-۸. نرخ‌های اکسایش نرمال با و بدون حضور واسطه باکتری و تابعی از pH (بروگتون و روبرتسون، ۱۹۹۲).

¹ Mills

² Gould

³ Wolkersdorfer

۲-۱۴-۲ عوامل فیزیکی و شیمیایی

عوامل اصلی فیزیکی و شیمیایی اداره‌کننده نرخ اکسیداسیون سولفیدی عبارتند از (نورداستروم و آلپرز، ۱۹۹۹؛ پلوملی، ۱۹۹۹):

- کانی سولفیدی: نوع کانی، مساحت سطح، کپسوله کردن جسم خارجی^۱، بلوری بودن^۲، ریخت-شناسی^۳، اجتماع.
 - شرایط محیطی: pH، پتانسیل اکسایش-احیا^۴، درجه حرارت، منبع آب.
 - اکسید کننده: نوع اکسید کننده (اکسیژن، یون Fe^{3+}) و در دسترس بودن اکسیدکننده‌ها.
- اندازه دانه یکی از کنترل کننده‌های اساسی در واکنش پذیری سنگ باطله است (اسمیت^۵ و بکیه، ۲۰۰۳). تاثیر کلی اندازه دانه بر واکنش‌پذیری با نفوذ اکسیژن و آب در تعادل است به طوری که اندازه دانه‌های ریزتر باعث افزایش واکنش‌پذیری و کاهش نفوذپذیری آب و اکسیژن می‌شود. به علت در دسترس بودن مساحت سطح بیشتر برای برهمکنشی با عامل اکسیدکننده، سولفیدهای ریزدانه بسیار سریعتر از سولفیدهای درشت دانه اکسید می‌شوند. رایج ترین نوع پیریت در ذخایر ذغال که در محیط‌های رسوبی شکل می‌گیرند پیریت فرامبیدال است. شکل شاخص پیریت، کوبیک^۶ با بلورهای اهدرال^۷ است که از رشد آهسته‌تر بلورها در محیط‌های کمتر اشباع حاصل می‌شود. پیریت به شکل کوبیک در مقایسه با پیریت فرامبیدال مساحت سطح کمتری دارد. شکل ۲-۹ یک تشریح شماتیک از اثر درجه حرارت بر نرخ‌های اکسایش سولفید نرمال شده را ارائه می‌دهد و نیز مقایسه‌ای با اثر درجه حرارت بر اکسایش سولفید در حضور واسطه باکتریایی فراهم می‌کند. اثر نوع اکسیدکننده بر نرخ اکسایش سولفید نقش مهمی داشته و به طور خلاصه یون Fe^{3+} اکسایش پیریت را ۲ تا ۳ برابر در مقایسه با اکسیژن افزایش می‌دهد (شکل ۲-۱۰).

¹ Encapsulation

² Crystallinity

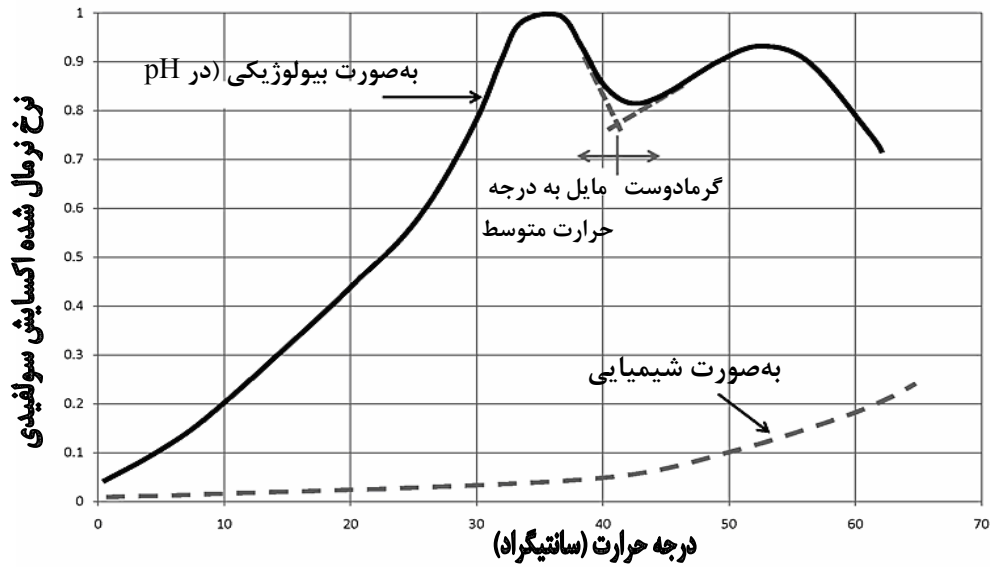
³ Morphology

⁴ Redox

⁵ Smith

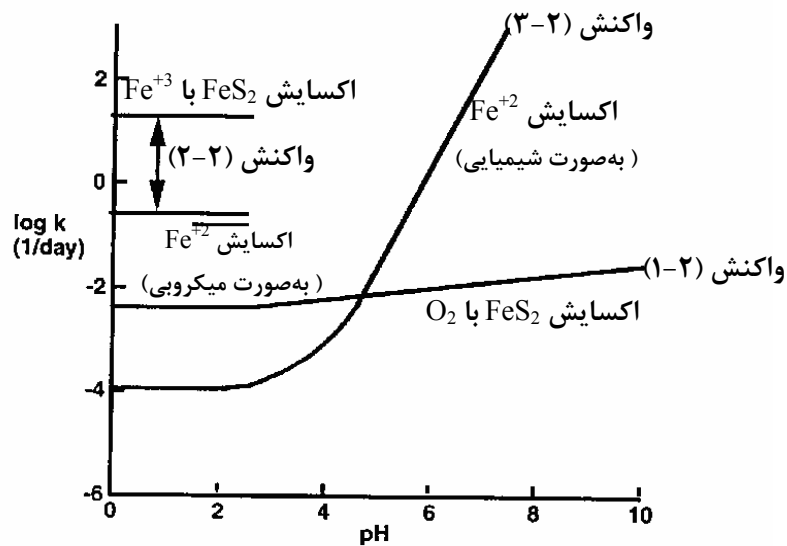
⁶ Cubic

⁷ Euhedral



شکل ۲-۹. اثر درجه حرارت بر نرخ های اکسایش سولفید نرمال شده (بروگتون و روبرتسون، ۱۹۹۲).

نرخ اکسایش به مقدار زیاد به غلظت Fe^{3+} بستگی دارد. نسبت به O_2 ، پیریت را سریعتر اکسید می کند، زیرا به طور شیمیایی به سطح پیریت می پیوندد (سالمون^۱، ۲۰۰۱).



شکل ۲-۱۰. مقایسه نرخ واکنش ها به عنوان تابعی از pH، (نرداستروم، ۱۹۸۲) و اکسایش باکتریایی Fe براساس (کاواریه^۲ و همکاران، ۱۹۹۳)، اعداد داخل پرانتزها مربوط به واکنش های بخش ۲-۱۵ می باشند.

¹ Salmon

² Chavarie



موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی

منطقه، نمونه‌برداری و تجزیه‌های

آزمایشگاهی

۳-۱- مقدمه

یکی از مسائل مهم همراه با معدن‌کاری ذغال و فعالیت‌های وابسته همچون فرآوری ذغال، ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌باشد که علاوه بر مشکلات آلودگی، چشم‌انداز طبیعی مناطق متأثر از این فعالیت‌ها نیز از بین می‌روند. در این فصل معادن ذغال‌سنگ البرز مرکزی و زمین‌شناسی آنها، ویژگی‌های رودخانه‌ها در منطقه سوادکوه، وضعیت آب و هوا و وضعیت تکتونیک و ماگماتیزم منطقه البرز مرکزی مورد بررسی قرار خواهند گرفت و در ادامه موقعیت جغرافیایی کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه و محل دمپ باطله مشخص می‌شوند. همچنین در این فصل، فرآیند شستشوی ذغال در کارخانه ذغال‌شویی البرز مرکزی، ایجاد و نحوه انباشت باطله‌ها، مشاهدات صحرایی و مشکلات زیست‌محیطی ایجاد شده مورد بررسی قرار خواهد گرفت. محاسبات و تفسیرهای بعدی بر مبنای داده‌های حاصل از نمونه‌برداری و آنالیز آزمایشگاهی نمونه‌ها استوار است بنابراین نمونه‌برداری صحیح و آنالیز دقیق نمونه‌ها را باید مد نظر قرار داد. در این فصل، نمونه‌برداری از مناطق با احتمال آلودگی زیاد ناشی از فرآیند ذغال‌شویی در محدوده کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه آمده است.

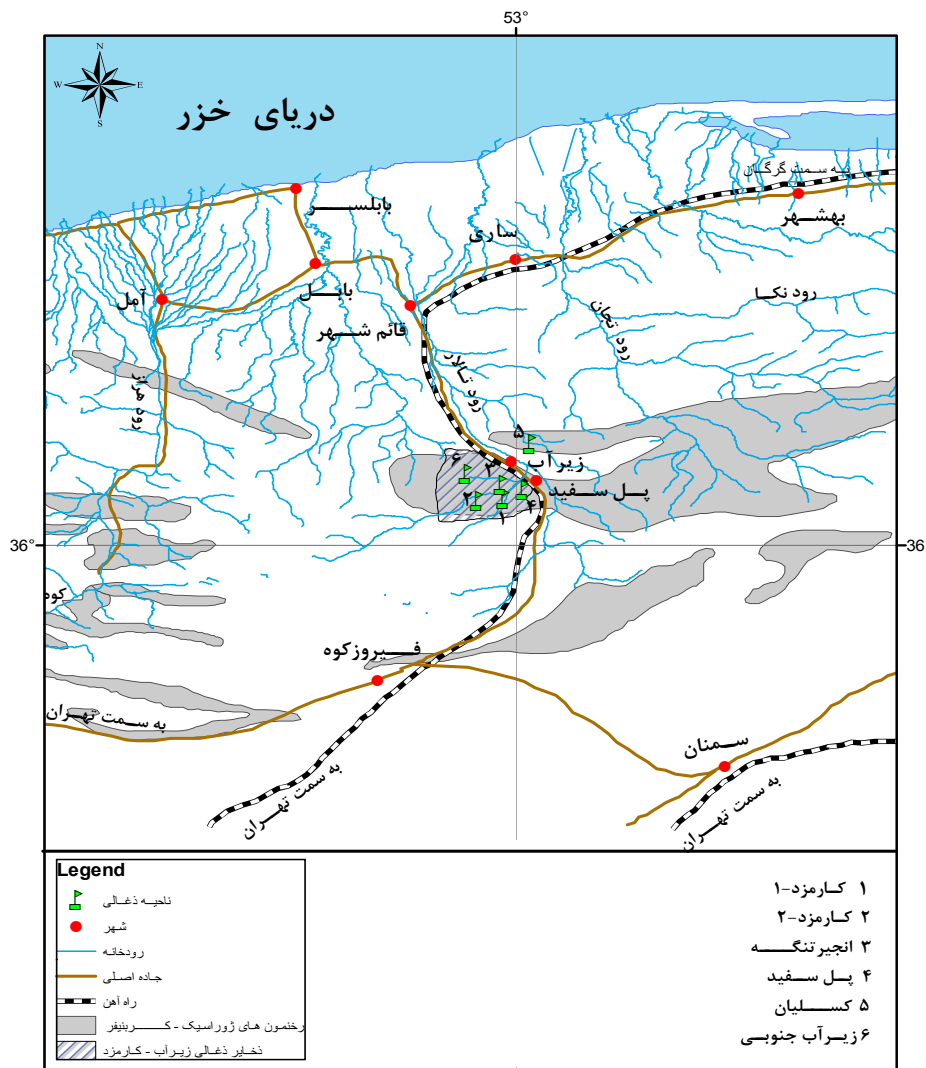
۳-۲- معادن ذغال سنگ البرز مرکزی

سه معدن کارمزد، کارسنگ و کیاسر از معادن فعال شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی می‌باشند که کل ذخایر آنها بر طبق برآوردی که در سال ۱۳۷۲ انجام شد بالغ بر ۸۱/۵ میلیون تن می‌باشد (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی، ۱۳۷۲). شکل ۲-۱ نقشه موقعیت ذخایر ذغالی ناحیه زیرآب-کارمزد واقع در حوضه البرز مرکزی را نشان می‌دهد.

۳-۳- معادن ذغال سنگ ناحیه زیرآب-کارمزد

اطلاعات اولیه در رابطه با تاریخچه ذغال‌سنگ این ناحیه به سال‌های ۱۳۱۰ تا ۱۳۱۳ به هنگام ایجاد راه آهن سراسری در مرحله زیرسازی و ریل‌گذاری سوادکوه مربوط می‌شود. پرجمعیت‌ترین منطقه

در این ناحیه شهرهای زیرآب و پل سفید است که راه آهن تهران-گرگان از این دو شهر عبور می‌نماید (شکل، ۳-۱). ناحیه تحت بررسی همچنین توسط جاده اتومبیل رو به تهران متصل می‌گردد و فاصله آن از طریق شهرهای قائم‌شهر-آمل ۲۹۰ کیلومتر و از طریق فیروزکوه نزدیک به ۲۰۰ کیلومتر است. نزدیک‌ترین شهر به منطقه کاری، شهر قائم‌شهر است که در ۴۵ کیلومتری شمال منطقه واقع است و فاصله منطقه تا مرکز استان (ساری) ۶۵ کیلومتر می‌باشد (شکل، ۳-۱). منطقه دارای تعداد زیادی قریه و دهات کوچک است (دفتر فنی اکتشاف شرکت زغالسنگ البرز مرکزی، ۱۳۷۲). معدن کارمزد در ۱۵ کیلومتری زیرآب و در طول جاده زیرآب-آلاشت قرار دارد.



شکل ۳-۱. نقشه موقعیت منطقه ذغالی زیرآب- کارمزد با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰۰ (اصلاح شده از دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۸).

منطقه کارمزد ۱ و ۲ ناحیه‌ای را در برمی‌گیرد که بین رودخانه کلاریجان در شمال و رودخانه آلاشت در جنوب و رودخانه دلیم در شرق است. مرز غربی از نزدیکی قریه کارمزد عبور می‌نماید. عرض معادن کارمزد ۴ تا ۵ کیلومتر بوده که دارای ۶ رگه زغالی قابل کار شامل لایه‌های ۴، ۱۱، ۹، ۱۲، ۱۳ و ۱۳A می‌باشد. منطقه زیرآب جنوبی از طرف شمال به منطقه کارمزد ۱ و کارمزد ۲ متصل است و توسط طول رودخانه کلاریجان، دلیم و تالار محدود شده است. در گوشه جنوب شرقی منطقه زیرآب جنوبی و در ساحل سمت چپ رودخانه کلاریجان همراه با شیب آن در رودخانه دلیم محدوده معدنی انجیرتنگه قرار گرفته است (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی، ۱۳۷۲).

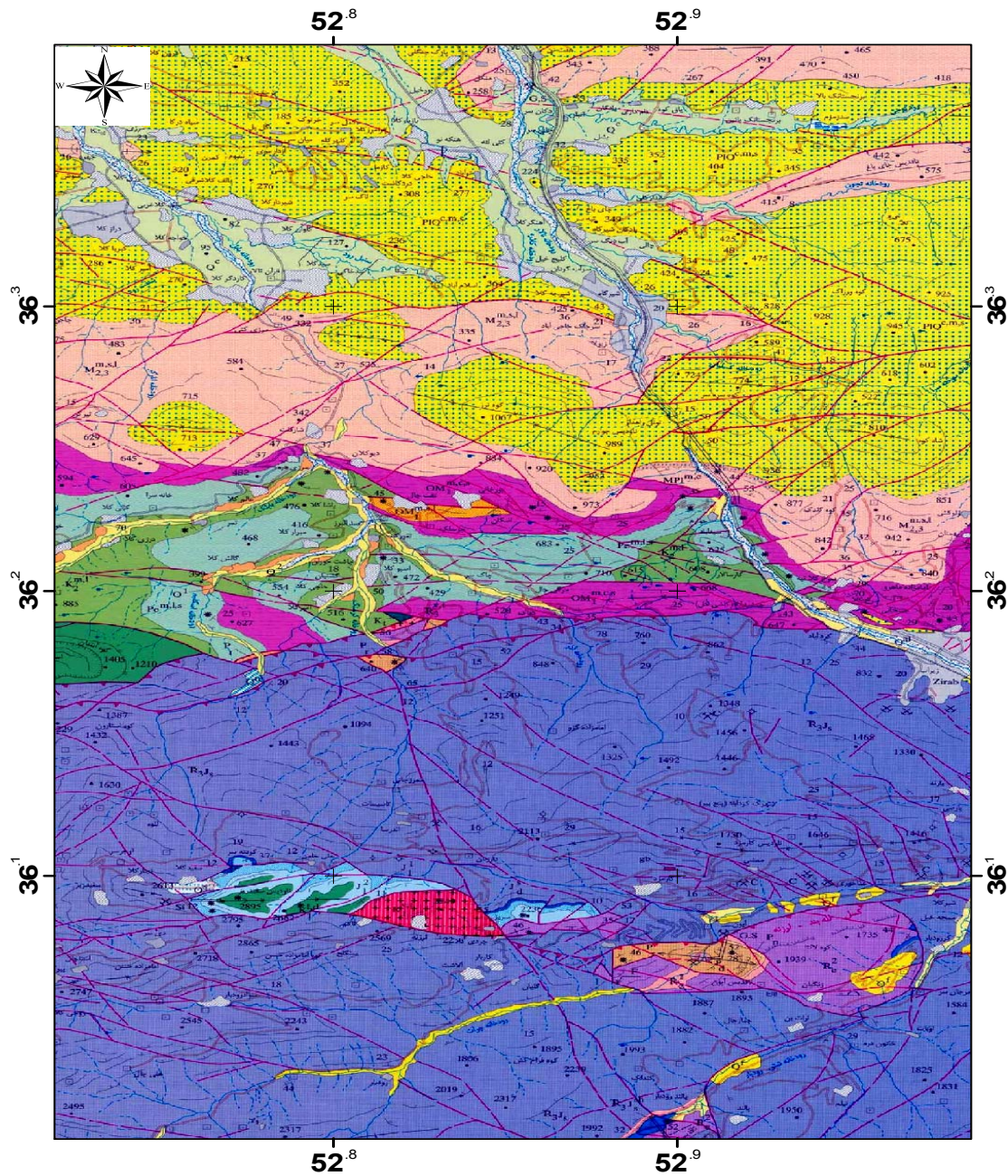
۳-۴- زمین‌شناسی ناحیه زیرآب - کارمزد



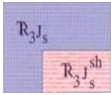
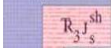
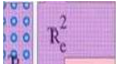
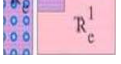
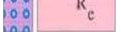
معادن کارمزد زیرآب بخشی از کوه‌های البرز است که این کوه‌ها در اواخر دوران دوم تا اوایل دوران سوم به وجود آمده است و گسل‌ها و چین‌خوردگی‌های فاز تکتونیک آلپ موجب شکل‌گیری نهایی آن‌ها شده است. این سلسله جبال شامل تشکیلات زیر است.

۳-۴-۱- تشکیلات دوران دوم

تشکیلات دوران دوم به شرح زیر است (شرکت آب منطقه‌ای استان مازندران، ۱۳۸۵):

- تشکیلات الیکا: قدیمی‌ترین تشکیلات این منطقه مربوط به دوران تریاس است که تشکیلات الیکا نام دارد و شامل آهک‌های نازک لایه تا آهک‌های شیلی در قسمت زیرین و آهک‌های دولومیتی با لایه‌بندی ضخیم در قسمت فوقانی قرار دارد (شکل ۳-۲).
- تشکیلات شمشک: این تشکیلات مربوط به دوران ژوراسیک است و یکی از گسترده‌ترین و شاخص‌ترین واحدهای چینه‌شناسی و اقتصادی ایران بوده که با توالی‌های تیره‌رنگی



	PIQ^{c, m, s}	سری قاره‌ای: کنگلومرا، مارن سیلت‌دار، ماسه‌سنگ، سیلت‌سنگ
	K_t	سازند تیزکوه: سنگ آهک اربیتولینادار، سنگ آهک دولومیتی
		سازند شمشک
	R_{3J_s}	شیل، ماسه‌سنگ، سیلت‌سنگ، رس‌سنگ، ماسه‌سنگ کوارتزی، کنگلومرا، ذغال‌دار
	R_{3J_s}^{sh}	شیل‌های خاکستری-سیاه، بین‌لایه‌های ماسه‌سنگ نازک تا متوسط
		سازند الیکا
	R_e²	دولومیت ضخیم لایه تا توده‌ای شکل خاکستری‌رنگ، سنگ آهک دولومیتی، سنگ آهک
	R_e	سازند الیکا تفکیک نشده
	R_e¹	سنگ آهک نازک لایه با اثرات کرم‌ها، شیل آهکی، ماسه‌سنگ

شکل ۳-۲. نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ناحیه زیرآب- کارمزد از برگه زمین‌شناسی قائم‌شهر (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران، ۱۳۸۱؛ www.GSI.ir).

از ماسه سنگ، شیل، سیلت استون و ذغال‌سنگ مشخص می‌شوند (آقانباتی، ۱۳۸۳). این سازند از خراسان شمالی و ارتفاعات شهرستان بجنورد شروع شده و تا حوالی زنجان (حتی آذربایجان شرقی) ادامه یافته است (یزدی، ۱۳۸۲).

▪ تشکیلات تیزکوه: این تشکیلات مربوط به کرتاسه زیرین است و در قسمت قاعده شامل آهک‌های تخریبی زرد رنگ است و روی آن آهک ریزدانه وجود دارد. بر روی تشکیلات کرتاسه زیرین، تشکیلات کرتاسه بالایی واقع شده است (شکل ۳-۲).

۳-۴-۲- تشکیلات دوران سوم

تشکیلات دوران سوم شامل میوسن و پلیوسن است. تشکیلات پلیوسن در منطقه شامل سری‌های زیر است (شرکت آب منطقه ای استان مازندران، ۱۳۸۵):

الف- سری قاره‌ای: این سری متشکل از سکانس ضخیمی از کنگلومرا است که به طور بین چینه‌ای با طبقات ماسه‌سنگ، و گل‌سنگ همراه است.

ب- سری چلکن

ج- تشکیلات پلیوسن کاملاً دریایی.

۳-۴-۳- تشکیلات دوران چهارم

رسوبات دوران چهارم شامل کنگلومرا، گل‌سنگ و تراس‌های دریایی و آبرفت‌های رودخانه است. رسوبات ساحلی با بافت سبک در امتداد دریای مازندران قرار دارد و حاشیه نسبتاً باریکی را به وجود می‌آورد.

۳-۵- تکتونیک و ماگماتیزم منطقه

ناحیه کانسار زیرآب کارمزد به یال شمالی طاقدیس^۱ البرز یعنی چین‌خوردگی بزرگی که در آلپین فاز اوروژنز می‌باشد، منطبق شده است. (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغالسنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۸).

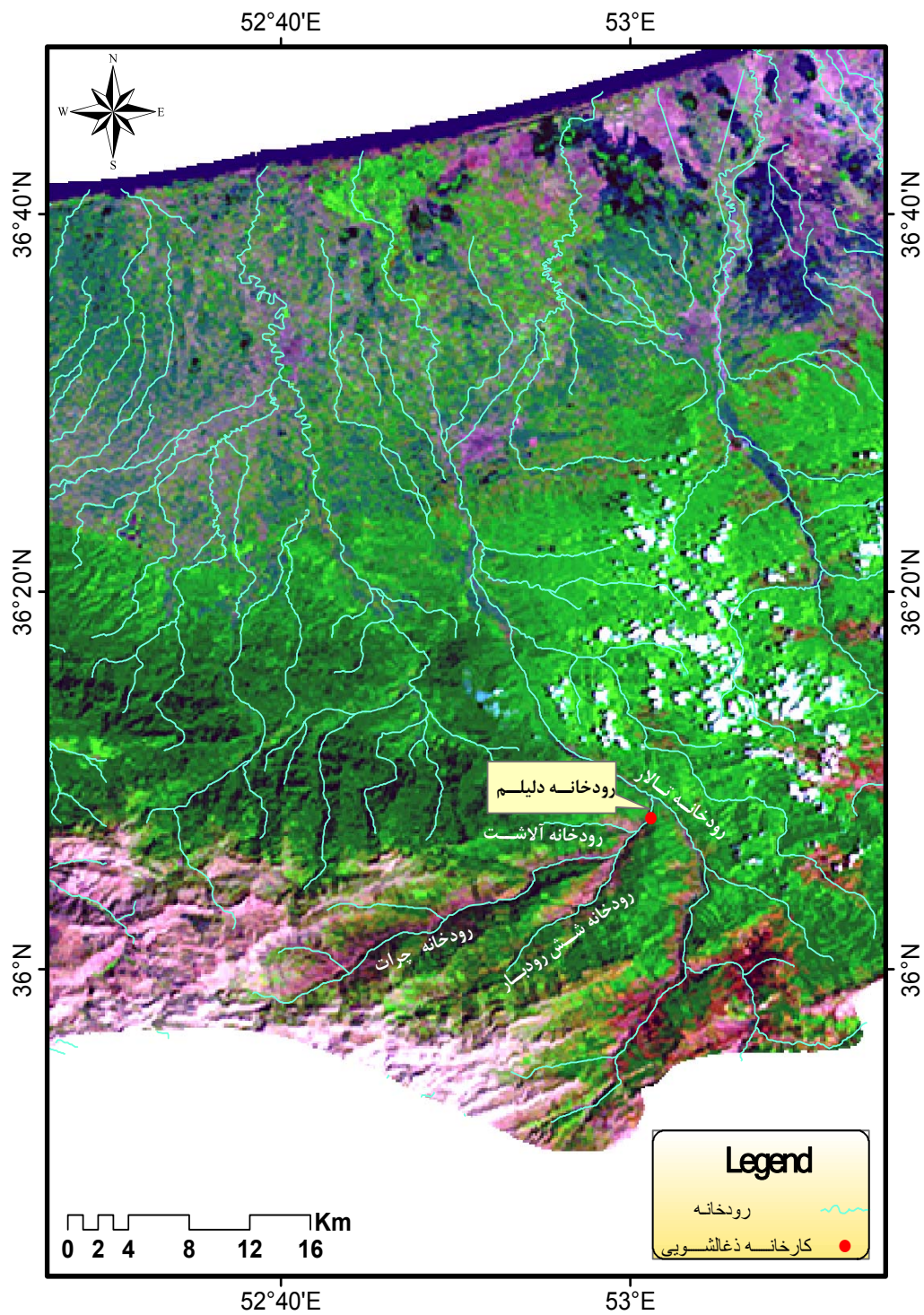
^۱ Anticline

شاخص برای ساختار ناحیه، چین‌خوردگی‌های نسبتاً بزرگ طاق‌دیسی و ناودیسی، پیچیده شدن ساختمان زمین‌شناسی توسط تعداد زیادی گسل‌های گسیخته و اکثراً از نوع فراراندگی می‌باشد (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۸). در سمت جنوب کانسار زیرآب- کارمزد طاق‌دیس آپون قرار گرفته که در مرکز، طبقات کربناتی پرموتریاس به صورت رخنمون ظاهر شده است. عرض ساختار ۳ الی ۴ کیلومتر و طول ۷ الی ۸ کیلومتر می‌باشد (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۸). معادن کارمزد در یال شرقی ناودیس^۱ کارمزد که جهت محور آن EW، دنباله تاقدیس آپون با جهت محور ENE و تاقدیس زیرآب به جهت محور WNE قرار دارد (شکل ۳-۲). در قسمت مرکزی منطقه کارمزد-۲ مقدار قابل ملاحظه‌ای توده‌های کوچک مشاهده می‌شود که در زون گسل‌ها گسیخته می‌باشد. نفوذی‌ها با دایک و استوک‌های لامپروفیری مشخص می‌گردد. ضخامت دایک‌ها بین ۰/۲ تا ۱ متر است. دایک‌ها و استوک‌ها تقریباً به صورت عمودی قرار دارند. بروز توده‌های نفوذی تاثیر قابل توجهی بر کیفیت ذغال‌های کانسار زیرآب- کارمزد نداشته است (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۸).

۳-۶- هیدروگرافی منطقه

شریان اصلی در منطقه رودخانه تالار است که در سمت شمال-غرب به طرف دریای خزر جاری می‌باشد و در سمت چپ آن و در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه، رودخانه دلیم جاری است. لازم به یادآوری است که آخرین سمت رودخانه دلیم به رودخانه آلاشت-کلاریجان و چرات ارتباط می‌یابد (شکل، ۳-۳). رودخانه‌ها دارای جریان دائمی بوده که مقدار آن بستگی به میزان بارندگی دارد. در تابستان قسمتی از آب رودخانه صرف زمین‌های کشاورزی که محصول برنج به دست می‌آورند، می‌گردد. در طول رودخانه‌های بزرگ بستر عریضی وجود دارد که برنج در آنها کشت می‌شود. ایام بارندگی معمولاً بیشتر در فصول زمستان و بهار است.

^۱ Syncline



شکل ۳-۳. تصویر ماهواره‌ای TM و هیدروگرافی منطقه مورد مطالعه (www.Ngdir.com).

۳-۷- اقلیم منطقه

با توجه به اینکه نزدیک‌ترین ایستگاه هواشناسی به منطقه مورد مطالعه سواد کوه می‌باشد، اقلیم این ایستگاه به عنوان اقلیم حاکم بر منطقه مورد مطالعه محسوب می‌شود. آب و هوای شهرستان سوادکوه به صورت مرطوب با تابستان معتدل و زمستان بسیار سرد می‌باشد (اداره هواشناسی استان مازندران، ۱۳۸۹). میزان بارش متوسط سالانه در محدوده معادن کارمزد حدود ۷۰۰ میلی متر با درجه حرارت متوسط ۱۳ درجه سانتیگراد است. بارش آن معمولاً بارانی و گاهی در فصل سرما برفی است (هادیان، ۱۳۸۰). سطح ظاهری کوه‌ها پوشیده از جنگل‌های انبوه و درختان پهن‌برگ (درخت بلوط، آتش یا چگر و غیره) می‌باشد (شکل، ۳-۳). در قسمت‌های تحتانی دامنه‌ها بوته‌های خاردار موجود می‌باشد (دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغالسنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۸).

بررسی مقدار بارندگی سالیانه در منطقه مورد مطالعه پارامتر بسیار مهمی است که می‌تواند در انتقال آلاینده‌های تولیدی از فرآیند اکسایش پیریت در دمپ باطله (با توجه به میزان نفوذپذیری دمپ) به نواحی پائین دست و انتقال آنها به داخل سیستم جریان آب‌های سطحی و زیرزمینی نقش بسیار مهمی داشته باشد. در ارائه مدل‌های کامپیوتری جهت انتقال آلاینده‌های تولیدی، باید مقدار متوسط بارندگی سالیانه را از روی بارندگی ثبت شده در ماه‌های مختلف سال محاسبه نمود. جدول ۳-۱ میزان بارندگی و برخی دیگر از مشخصات هواشناسی ثبت شده در منطقه پل سفید در مقایسه با پارامترهای هواشناسی مربوط به تعدادی از ایستگاه‌های هواشناسی استان مازندران را نشان می‌دهد.

۳-۸- کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه

کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه در سال ۱۳۶۷ در شهر زیرآب در ۴۵ کیلومتری جنوب شهرستان قائم‌شهر و ۱۸۵ کیلومتری تهران و در محل انجیرتنگه در فاصله ۳ کیلومتری غرب جاده آسفالتی قائم‌شهر-تهران (جاده فیروزکوه) احداث گردید. این کارخانه که زیر نظر شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی اداره می‌شود، با هدف شستشو و کاهش خاکستر ذغال‌سنگ و تولید ذغال‌سنگ با پارامترهای مطلوب

جدول ۳-۱. میزان بارندگی سالیانه و برخی دیگر از مشخصات هواشناسی در پل سفید و مناطق اطراف (اداره هواشناسی استان مازندران، سال ۱۳۸۷).

نام ایستگاه	بارندگی سالیانه (میلیمتر)	تبخیر (میلیمتر)	رطوبت (درصد)	دما (°C)	سرعت باد حداکثر (m/s)
ساری	۷۱۴/۹	۱۱۰۵/۳	۷۴	۱۹/۶	۲۵
آمل	۵۸۶/۲	۱۰۷۶/۴	۷۸	۱۷/۸	۲۴
پل سفید	۴۴۹/۲	۹۹/۲	۶۷	۱۵/۵	۱۷
کیاسر	۴۳۳/۳	۹۷۱/۴	۶۹	۱۳/۶	۲۰
آلاشت	۴۳۵/۳	۸۰۵/۵	۶۹	۱۱/۴	۲۵
گلوگاه	۵۱۵/۱	۱۱۷۴/۲	۷۵	۱۷/۷	۱۸

برای مصرف در کارخانه ذوب آهن اصفهان طراحی گردید (علیجان، ۱۳۸۲). کلیه تجهیزات کارخانه برای فرآوری ذغال سنگ در یک ساختمان چهار طبقه قرار گرفته است. ذغال سنگ‌های استخراج شده از معادن کارمزد و کارسنگ، معدن کیاسر و بعضی معادن متفرقه برای شستشو وارد این کارخانه می‌شوند. ظرفیت اسمی کارخانه طبق طراحی اولیه، شستشوی حدود ۵۰۰۰۰۰ تن در سال ذغال خام بوده است. در حال حاضر به علت کاهش استخراج از معادن و عدم وجود بار ورودی کافی با ظرفیت سالانه ۱۲۰۰۰۰ تن در سال کار می‌کند، بازیابی ذغال در کارخانه در حدود ۶۰ درصد است و بقیه خوراک به باطله تبدیل می‌شود (نعمتی، ۱۳۸۰). شکل ۵-۱ نمایی از کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه-زیرآب را نشان می‌دهد. بار ورودی به کارخانه دارای خاکستر تقریبی ۲۷-۳۳ درصد است، که پس از شستشو در کارخانه به ۱۱-۱۰ درصد کاهش داده شده و به کارخانه ذوب آهن اصفهان ارسال می‌شود (نعمتی، ۱۳۸۰). کنسانتره نهایی کارخانه دارای مشخصات زیر است (نعمتی، ۱۳۷۹): رطوبت: ۶-۸ درصد، خاکستر: ۱۱-۱۲ درصد، مواد فرار: ۲۸-۳۰ درصد، گوگرد: ۱ درصد، فسفر: ۱ درصد و خاصیت کک‌شوندگی (نمره کک): ۶-۸. فرآوری ذغال سنگ در این واحد ذغال‌شویی شامل سه روش عمده سنگ جوری، ثقیلی (جیگ) و فلوئوتاسیون می‌باشد. ذغال ورودی به این کارخانه توسط سرندهای ثابت و لرزان به سه دسته تقسیم می‌شوند (نعمتی، ۱۳۸۰):

- ذرات درشت‌تر از ۸۰ میلی‌متر (خوراک قسمت سنگ جوری)،
 - ذرات بین ۸۰-۰/۵ میلی‌متر (خوراک قسمت جیگ)،
 - ذرات ریزتر از ۰/۵ میلی‌متر (خوراک قسمت فلوتاسیون)
- محصول کارخانه (کنسانتره) نیز با توجه به اندازه ذرات، فرآیند اعمال شده و نحوه آب‌گیری آن‌ها از چند قسمت از کارخانه خارج می‌شود:
- کنسانتره با ابعاد درشت‌تر از ۸۰ میلی‌متر (محصول قسمت سنگ جوری)،
 - کنسانتره با ابعاد ۸۰-۱۳ میلی‌متر (محصول درشت قسمت جیگ)،
 - کنسانتره با ابعاد ۱۳-۰/۵ میلی‌متر (محصول ریز بخش جدایش جیگ که توسط سانتریفوژ آب‌گیری می‌شود)،
 - کنسانتره با ابعاد ریزتر از ۰/۵ میلی‌متر (محصول بخش فلوتاسیون)،
- فرآیند شستشوی ذغال در بخش جدایش ثقلی و فلوتاسیون به صورت تر می‌باشد. آب مورد نیاز کارخانه نیز از سه محل تامین می‌گردد (نعمتی، ۱۳۸۳):



شکل ۳-۴. کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه.

- آب چاه شش رودبار،

▪ آب رودخانه دلیلم،

▪ آب برگشتی از حوضچه‌های فرآیندی به کارخانه،

بخش زیر ۰/۵ میلی‌متر (اسلاری جیگ ماشین) به کلاسیفایر منتقل شده، دانه‌بندی گشته و سپس فلوته می‌شود. در تانک‌های آماده‌سازی فلوتاسیون، مواد به وسیله روغن کاج و گازوئیل آماده‌سازی شده و پس از آن وارد سلول‌های فلوتاسیون می‌گردد. در سلول‌های فلوتاسیون ذغال دانه‌ریز از خاکستر جدا شده و باطله پس از آب‌گیری در تیکنر به وسیله کانال‌هایی به سد باطله فرستاده می‌شود. با توجه به فرآیند استفاده شده در کارخانه، دو نوع باطله تولید می‌شود:

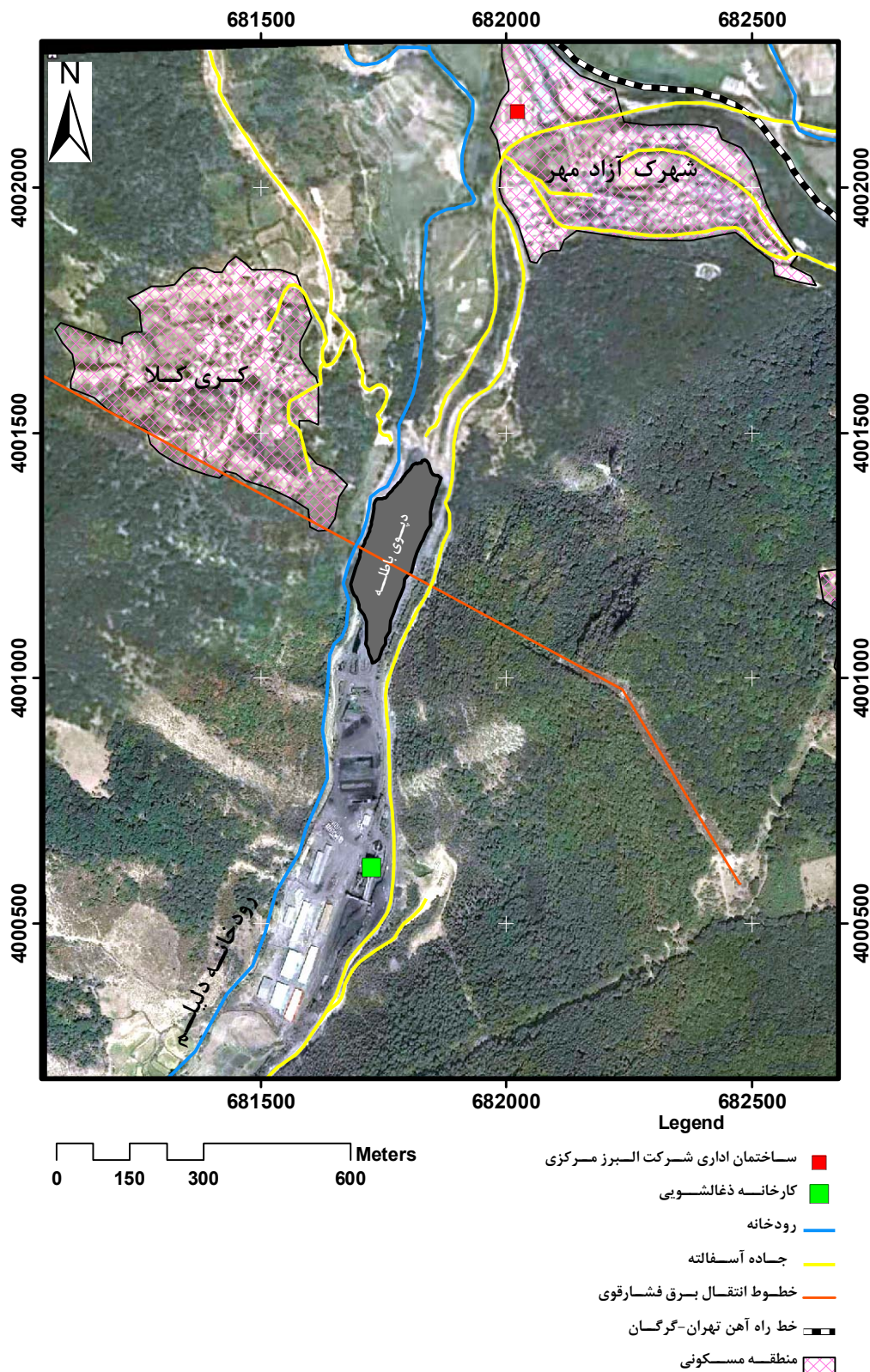
▪ باطله تولید شده از جیگ ماشین،

▪ باطله های تولید شده از فرآیند فلوتاسیون.

با توجه به مدت زمان نسبتاً طولانی فعالیت کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه، مقادیر زیادی از باطله‌های ذغال‌شویی در محدوده کارخانه انباشت شده است. در شکل ۳-۵ عکس ماهواره‌ای از منطقه مورد مطالعه آورده شده است که در آن کارخانه ذغال‌شویی، دپوی باطله ذغال‌شویی، راه‌های دسترسی موجود در منطقه، راه‌آهن سراسری تهران-گرگان، مناطق مسکونی منطقه و رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه نشان داده شده است.

۳-۸-۱- باطله‌ها در کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه

کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه قدمتی ۲۲ ساله دارد و از زمان تاسیس کارخانه، باطله‌های تولیدی در پائین‌دست کارخانه، بین کارخانه و ساختمان مرکزی شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی دپو شده‌اند به طوری که امروزه این باطله‌ها به بیش از ۱/۵ میلیون تن رسیده است و محدوده‌ای به مساحت تقریبی حدود ۲ هکتار را اشغال کرده است. باطله‌های انباشت شده که در معرض اکسیژن هوا قرار گرفته‌اند ظاهری هوازده داشته و نسبت به نمونه‌های عمقی تغییر رنگ جزئی دارند. با توجه به اینکه در فرآیند تولید کنسانتره از ذغال‌سنگ، چند نوع مواد شیمیایی استفاده می‌شود، مسلماً باطله‌ها هم آغشته به



شکل ۳-۵. تصویر ماهواره‌ای منطقه مورد مطالعه که در آن جاده دسترسی، کارخانه ذغال‌شوئی، دیپوی باطله ذغال، راه‌آهن تهران-گرگان و رودخانه دیپلم مشخص شده است (اصلاح شده در نرم افزار GIS از Googleearth).

مواد شیمیایی هستند. با توجه به باران خیز بودن منطقه، آب باران مواد شیمیایی موجود در باطله‌ها را به تدریج در خود حل کرده و به رودخانه دلیلیم و آب‌های زیرزمینی منطقه انتقال می‌دهد. بنابراین به نظر می‌رسد که دپو کردن باطله‌های ذغال‌شویی علاوه بر از بین بردن زیبایی منطقه سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی شده و آب رودخانه دلیلیم را نیز متأثر ساخته است. متخصصین محیط زیست با بررسی کارشناسی از محل مشاهده کردند که رودخانه دلیلیم در جوار منطقه دپو شده باطله جریان دارد، لذا از مسئولان کارخانه ذغال‌شویی تقاضا کردند با ایجاد سد بتنی مانع از ورود مستقیم آب باران آغشته به مواد شیمیایی به داخل رودخانه گردند (شکل ۳-۶).



شکل ۳-۶. احداث دیوار بتنی جهت جلوگیری از ورود مواد شیمیایی محلول و زهاب تولیدی به رودخانه دلیلیم.

۳-۸-۲- روش انباشت باطله‌ها

روش انباشت باطله‌ها می‌تواند در پتانسیل تولید اسید احتمالی موثر باشد. در حقیقت روش انباشت، میزان دسترسی به رطوبت و اکسیژن که عوامل اصلی جهت تشکیل زهاب اسیدی هستند را تحت

تأثیر قرار می‌دهد. نحوه انباشت اینگونه است که باطله‌ها ابتدا به‌وسیله کانال‌هایی از کارخانه به درون سدهای باطله واقع در بین کارخانه ذغال‌شوئی و محل انباشت باطله‌ها منتقل می‌گردد. باطله‌ها در داخل سدهای باطله پس از خشک شدن تخلیه و به محل دپوها حمل می‌گردند. پس از زیاد شدن و تجمع کپه‌ها در محل انباشت باطله‌ها و کاهش رطوبت، باطله‌ها به‌وسیله بلدوزر پخش و سپس به کمک گریدر مسطح می‌شوند و دوباره باطله‌های جدید با همان شیوه قبلی روی باطله‌های قدیمی‌تر انباشت می‌شود. شکل ۳-۷ دپوی باطله‌های حاصل از شستشوی ذغال در کارخانه ذغال‌شوئی انجیر تنگه را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷. نمایی از محل انباشت باطله‌های ذغال‌شوئی در کارخانه ذغال‌شوئی انجیرتنگه، البرز مرکزی.

۳-۹- مشاهدات صحرائی

همانطور که در فصل دوم اشاره شد، یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های ذغال ایجاد زهاب اسیدی می‌باشد. اثرات زیست محیطی زهاب اسیدی ناشی از ذغال به گونه‌ای است که اغلب به‌صورت بصری قابل درک و مشاهده است. به‌همین دلیل در مطالعات پیش‌بینی و بررسی قابلیت تولید زهاب اسیدی، مشاهدات

صحرائی یکی از پارامترهای مهم به‌شمار می‌رود. بدیهی است که در صورت وجود زهاب اسیدی، اثرات تشکیل آن قابل مشاهده و شناسایی می‌باشد. در حقیقت از مطالعات صحرائی به عنوان مقدمه‌ای جهت شناسایی منابع آلودگی، ثبت اثرات و نشانه‌های احتمالی آلودگی و در نهایت نمونه‌برداری صحیح جهت آنالیز و تعیین غلظت عناصر استفاده شده است. در محل انباشت باطله‌های ذغال‌شوئی و سدهای باطله گیاهانی رشد نموده که زیبایی خاصی به محل‌های مذکور بخشیده، ضمن اینکه در تصفیه طبیعی پساب‌های کارخانه می‌تواند نقش موثری داشته باشد. شکل ۳-۸ تصویری از رویش گیاهان در داخل یکی از سدهای باطله کارخانه ذغال‌شوئی انجیر تنگه را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که pH آب در سدهای باطله و حوضچه‌های جمع‌آوری آب از باطله‌های شستشوی ذغال در حد خنثی باشند. این موضوع با حضور آبیانی چون مار، غورباقه و خرچنگ در این حوضچه‌ها هماهنگی دارد. آلودگی هوا در منطقه نیز از مسائل مهم می‌باشد که نباید آن را نادیده گرفت. ذرات ریز و معلق ذغال و گرد و خاک تا فواصل نسبتاً دور از کارخانه مشاهده می‌گردد.



شکل ۳-۸. نمایی از رویش گیاهان در داخل سدهای باطله کارخانه ذغال‌شوئی انجیر تنگه.

خاک‌های سطحی، گیاهان و آب‌های جاری منطقه اطراف کارخانه تا شعاع دوردست متأثر از ذرات ریز ذغال می‌باشند که توسط عوامل مختلف انتقال بویژه توسط باد صورت گرفته است. ضمن اینکه در محدوده کارخانه، گیاه خاصی رشد نکرده و تقریباً عاری از پوشش گیاهی است. مشاهدات انجام شده در بخش‌های مختلف پائین‌دست دمپ باطله، علائمی مبنی بر فرآیند اکسایش پیریت، تولید آلودگی احتمالی و شستشوی آلاینده‌ها به داخل زمین و رودخانه دلیلیم را نشان داد. همان‌گونه که در شکل ۳-۹ دیده می‌شود، رسوبات نارنجی و پرتغالی رنگ هیدرواکسید آهن سه‌ظرفیتی در زهاب‌هایی که از محل انباشت باطله‌های ذغال‌شوئی به سمت رودخانه دلیلیم جریان دارد، از اکسایش پیریت موجود در باطله‌ها حاصل شده است. پایداری دمپ باطله‌ها در کارخانه ذغال‌شوئی انجیر تنگه از مسائل مهم علاوه بر جنبه‌های زیست‌محیطی و مشکلات آلودگی احتمالی است که باید مورد توجه قرار گیرد. دمپ باطله‌ها در معرض فرسایش و نزولات جوی قرار گرفته‌اند و ممکن است خطراتی از قبیل ریزش و جریان یافتن در بخش‌هایی در پائین‌دست دمپ، به‌ویژه در نزدیکی رودخانه دلیلیم را ایجاد نمایند. وجود شکاف‌ها و حفره‌های بزرگ در زمین‌های پائین‌دست دمپ باطله‌ها گویای این واقعیت هستند.



شکل ۳-۹. شواهدی مبنی بر اکسایش پیریت و تولید زهاب در پائین‌دست باطله‌های حاصل از فرآیند شستشوی ذغال در کارخانه ذغال‌شوئی انجیر تنگه.

۳-۱۰- محیط‌های نمونه‌برداری

محیط‌های نمونه‌برداری شامل محیط‌های آبی، رسوبات رودخانه‌ای، محل دپوی باطله‌های ذغال‌شویی می‌باشد.

۳-۱۰-۱- محیط‌های آبی

۳-۱۰-۱-الف- روش نمونه‌برداری

نمونه‌برداری در مرداد ماه ۱۳۸۹ در محدوده کارخانه ذغال‌شویی صورت گرفت. نمونه‌ها در ظروف پلی‌اتیلنی ۲۵۰cc ریخته و درب قوطی‌ها در زیر آب بسته و نمونه‌ها در مکان خنک و به دور از تابش مستقیم خورشید نگهداری شد. نمونه‌های آب بدون اضافه شدن اسید جهت تعیین غلظت آنیون‌ها (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- و SO_4^{2-}) و کاتیون‌های (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} و Mg^{+2}) اصلی آب به آزمایشگاه پارک علم و فن آوری استان سمنان ارسال گردیدند. همچنین نمونه‌های آب جهت تعیین غلظت فلزات سنگین به روش ICP-MS بعد از آوردن pH آن‌ها به زیر ۳ توسط اسیدنیتریک به آزمایشگاه ACME کشور کانادا ارسال شد.

۳-۱۰-۱-ب- مکان نمونه‌برداری

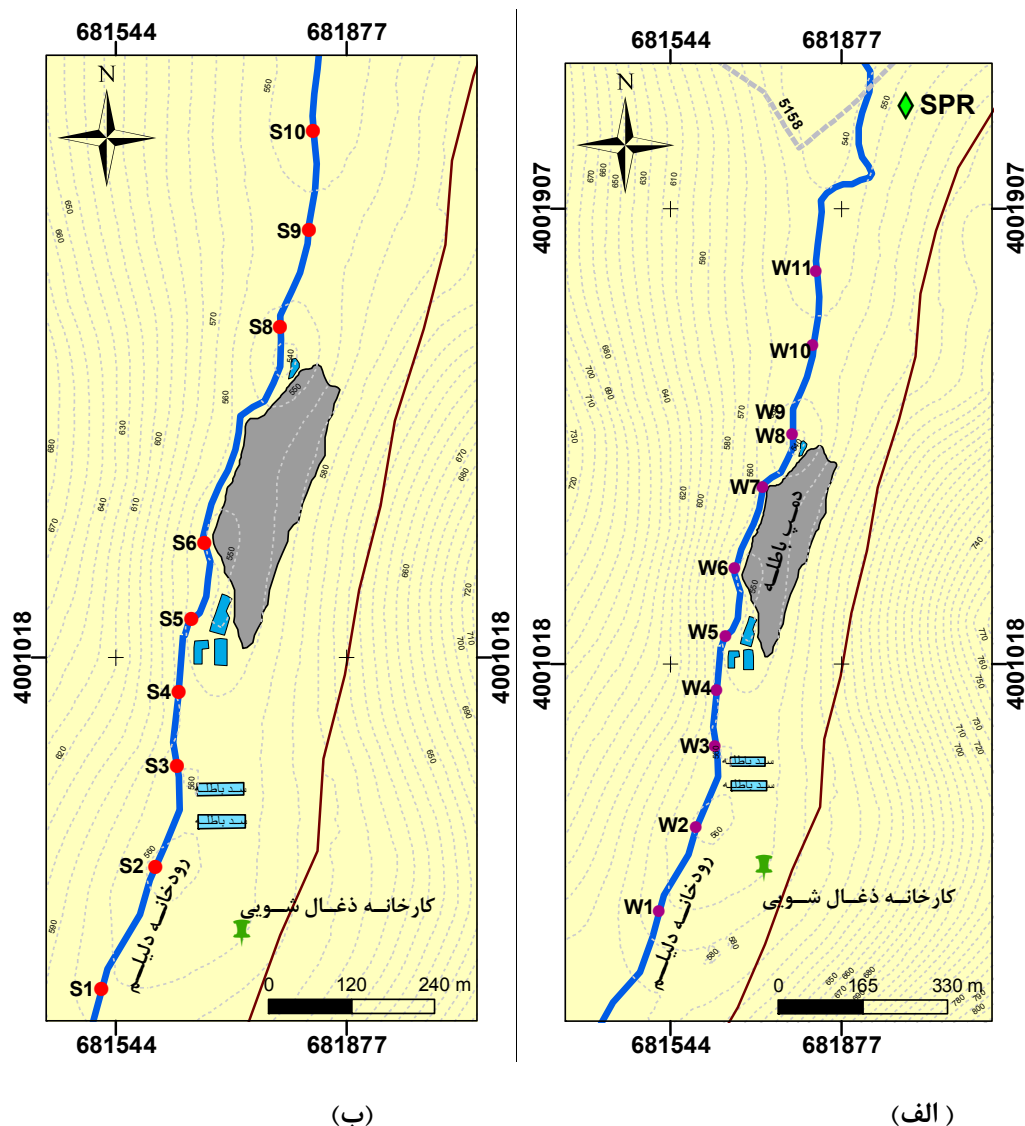
محیط‌های آبی منطقه عبارتند از: رودخانه دلیلم که در مجاورت کارخانه جاری است، حوضچه‌های آب فرآیندی، حوضچه ته‌نشینی در پشت دیوار حائل، حوضچه‌های سد باطله و زهاب‌هایی که از محل دپو و یا دیوار حائل به رودخانه می‌ریزند. در مجموع تعداد ۲۲ نمونه از محیط‌های آبی منطقه به شرح زیر برداشت شد:

▪ یازده نمونه W1 تا W11، از آب رودخانه دلیلم و در طول رودخانه از مناطق بالادست تا

پائین‌دست کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه برداشت شد (شکل ۳-۱۰-الف). همچنین

فواصل نقاط نمونه‌برداری در جدول (۳-۲) و موقعیت جغرافیایی محل برداشت نمونه‌ها

در جدول (۳-۳) آمده است. نمونه‌های W8 و W9 در یک نقطه برداشت شدند که



شکل ۳-۱۰. موقعیت نقاط نمونه‌برداری (الف) از چشمه و آب رودخانه دلیم، (ب) رسوب رودخانه دلیم در مجاورت کارخانه ذغال شویی.

نمونه W8 مربوط به آب رودخانه بوده و نمونه W9 از مخلوط آب رودخانه و آب‌های زه‌کش شده از محل دمپ باطله‌ها برداشت شد.

■ سه نمونه A، B و C از حوضچه‌های آب فرآیندی در پایین‌دست کارخانه و در مجاورت محل دیو باطله‌های ذغال‌شویی برداشت شد (شکل ۳-۱۱).

■ نمونه P0، از حوضچه ته‌نشینی که در انتهای دیوار حائل قرار دارد برداشت شد (شکل ۳-۱۱). شیرابه دمپ به همراه آب‌های زه‌کش شده از حوضچه‌های آب فرآیندی

به این حوضچه وارد و به تدریج در امتداد دیوار بتنی به رودخانه دلیلیم وارد می‌شود (شکل ۳-۱۱).

- دو نمونه I و J از حوضچه‌های سد باطله برداشت شد (شکل ۳-۱۱).
- سه نمونه H1، H2 و H3 از زهاب‌هایی که در امتداد دیوار بتنی به رودخانه وارد می‌شود و یک نمونه Leach از شیرابه دمپ که به حوضچه P0 می‌ریزد، برداشت شد (شکل ۳-۱۱).

- یک نمونه SPR از آب چشمه‌ای در مقابل ساختمان اداری البرز شرکت ذغال سنگ مرکزی و در خارج از کارخانه برداشت شد (شکل ۳-۱۰-الف). آب این چشمه در منطقه برای مصارف شرب استفاده می‌شود.

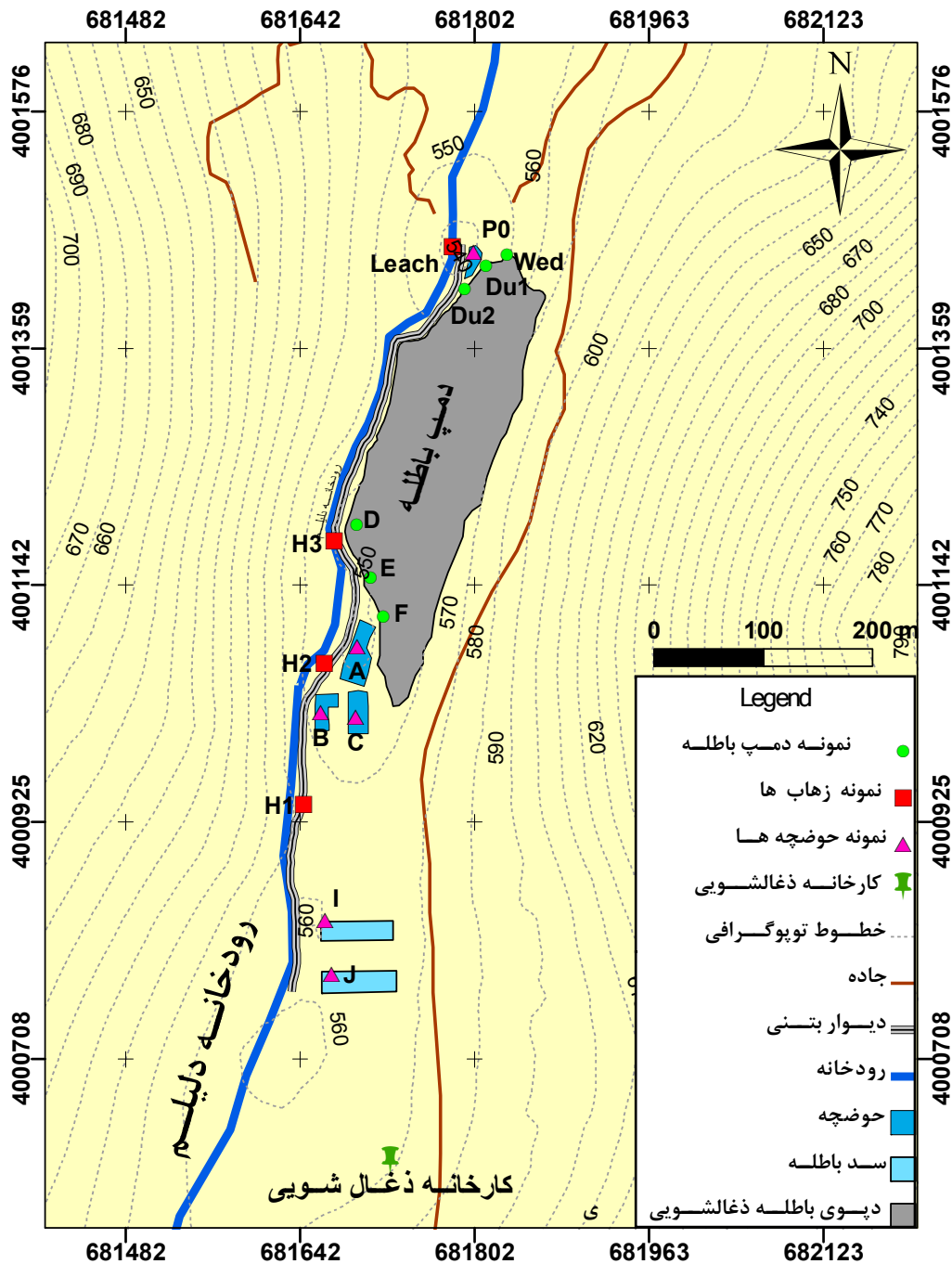
۳-۱۰-۲- رسوبات رودخانه

۳-۱۰-۲-الف- روش نمونه‌برداری

نمونه‌برداری از رسوبات سطحی کف رودخانه توسط بیلچه فلزی انجام شد و نمونه‌ها درون نایلون پلاستیکی ضخیم نگه‌داری شدند. نمونه‌ها جهت تعیین غلظت عناصر به روش ICP-MS به آزمایشگاه ACME کشور کانادا ارسال شدند.

۳-۱۰-۲-ب- مکان نمونه‌برداری

در طول مسیر رودخانه همزمان با هر نمونه آب، از رسوب همان نقطه نیز نمونه‌برداری شد که در مجموع تعداد ۱۰ نمونه رسوب S1 تا S10 برداشت شد. به دلیل بروز خطا در نمونه‌برداری، نمونه رسوب S7 مورد آنالیز قرار نگرفت. فواصل نقاط نمونه‌برداری در جدول ۳-۲ آورده شده است.



شکل ۳-۱۱. موقعیت نقاط نمونه‌برداری از حوضچه‌های آب فرآیندی (A, B و C)، حوضچه ته‌نشینی (P0)، حوضچه‌های سد باطله (I و J)، زهاب‌ها (Leach, H1, H2, H3)، پروفیل‌های عمقی روی دمپ باطله (D, E و F) و نمونه خاک‌های پای دمپ (Wed, Du1 و Du2) در محدوده کارخانه ذغال‌شویی.

جدول ۳-۲. فواصل نقاط نمونه‌برداری در طول رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی.

مسافت (متر)									نمونه رسوبات	
۱۷۰۰	۱۵۵۰	۱۴۱۰	۱۰۵۰	۹۰۰	۷۰۰	۵۵۰	۳۰۰	S10 S9 S8 S6 S5 S4 S3 S2 S1		
۹									مجموع نمونه‌ها	
W11	W10	W8 W9	W7	W6	W5	W4	W3	W2	W1	نمونه‌های آب رودخانه
۱۱									مجموع نمونه‌ها	

در جدول ۳-۳ مختصات محل‌های نمونه‌برداری از محیط‌های آبی و رسوبات رودخانه آمده است.

۳-۱۰-۳- دپوی باطله

نمونه‌برداری از محل انباشت باطله جیگ ماشین که قدمت بالایی داشته و به تازگی باطله‌ای در این مکان انباشت نشده است انجام شد. نمونه‌برداری از دمپ باطله ذغال‌شویی جهت بررسی آلودگی ناشی از اکسایش پیریت، تولید اسید و شستن عناصر سنگین همراه باطله‌های ذغال صورت پذیرفت.

۳-۱۰-۳-الف- روش نمونه‌برداری

با توجه به عدم پایداری و ارتفاع زیاد محل دپو باطله از یک دستگاه بیل مکانیکی برای حفر ترانشه^۱‌های عمودی از سطح تا قاعده دمپ استفاده شد. در سه نقطه از دمپ و در هر نقطه از اعماق مختلف نمونه‌برداری شد. نمونه‌برداری به صورت دستی انجام شد و تلاش گردید تا نمونه‌ها به صورت معرف باشند. از هر نقطه به میزان حداقل یک گیلوگرم نمونه برداشت و به منظور جلوگیری از اختلاط نمونه‌ها، هر نمونه در کیسه پلاستیکی دربسته جداگانه و دارای برچسب مشخصات قرار داده شد. مشخصات مربوط به تعداد و عمق نمونه‌برداری در جدول ۳-۴ آورده شده است.

۳-۱۰-۳-ب- مکان نمونه‌برداری

برای این منظور سه نقطه D، E و F روی دمپ باطله، نمونه‌برداری به صورت عمقی و در اعماق مختلف در راستای قائم به منظور تعیین میزان پیریت باقی‌مانده در باطله‌ها، صورت پذیرفت.

¹ Trench

جدول ۳-۳. مختصات محل‌های نمونه‌برداری از محیط‌های آبی و رسوب رودخانه در بالادست، پائین‌دست و محوطه کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه.

محل نمونه‌برداری	مختصات محل نمونه‌برداری		
	x	y	H (ارتفاع)
S1	681508	4000536	557
S2	681567	4000716	545
S3	681615	4000858	541
S4	681611	4000967	551
S5	681623	4001094	541
S6	681650	4001179	533
S7	681662	4001237	531
S8	681773	4001499	522
S9	681830	4001637	522
S10	681817	4001784	520
W1	681508	4000536	557
W2	681567	4000716	545
W3	681615	4000858	541
H1	681612	4000935	551
W4	681611	4000967	551
W5	681623	4001094	541
H2	681625	4001087	538
W6	681650	4001179	533
H3	681656	4001182	533
W7	681662	4001237	531
P0	681773	4001462	524
Leach	681773	4001456	525
W8	681773	4001499	522
W9	681773	4001499	522
W10	681830	4001637	522
W11	681817	4001784	520
A	681679	4001162	541
B	681667	4001049	542
C	681647	4001037	551
I	681640	4000876	562
J	681638	4000822	562
SPR	682001	4002112	559

همچنین ۳ نمونه خاک (Du1، Du2 و Wed) از پای دپوی باطله و در مجاورت حوضچه ته‌نشینی برداشت شد (شکل ۳-۱۱). نمونه‌های عمقی و پای دپو پس از آماده‌سازی، جهت تعیین غلظت عناصر اصلی و جزئی به روش ICP-MS به کشور کانادا ارسال شد. علاوه بر این نمونه‌های عمقی روی دپوی باطله برای تعیین pH و غلظت سولفات به پارک علم و فن‌آوری استان سمنان ارسال شد.

جدول ۳-۴. مشخصات نمونه‌های عمقی برداشت شده روی دمپ باطله‌ها.

عمق (سانتیمتر)	۰	۳۰	۸۰	۱۳۰	۱۸۰	۲۳۰	۲۸۰	۳۳۰	۳۸۰
نقطه D	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
تعداد نمونه‌ها	۰	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰
عمق (سانتیمتر)	۰	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰
نقطه E	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
تعداد نمونه‌ها	۰	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰
عمق (سانتیمتر)	۰	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰
نقطه F	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7		
تعداد نمونه‌ها	۰	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰		

۳-۱۱- تعیین میزان پیریت باقی‌مانده با استفاده از روش جذب اتمی^۱

سولفور به سه شکل در ذغال سنگ یافت می‌شود:

- سولفور غیرآلی (سولفات)،
- سولفور همراه با پیریت،
- سولفور آلی،

ارتباط بین انواع سولفورها در ذغال را می‌توان با استفاده از رابطه ۳-۱ بیان کرد (اصانلو، ۱۳۷۸):

$$S_O = S_t - (S_{NO} + S_P) \quad (۳-۱)$$

که در آن:

S_t : سولفور کل موجود در ذغال در فاز آلی، پیریت و سولفات،

S_O : مقدار سولفور آلی که بسته به نوع ذغال تا ۱۰ درصد سولفور کل را تشکیل می‌دهد،

S_{NO} : سولفور غیرآلی که به صورت سولفات ظاهر می‌شود،

S_P : سولفور همراه با پیریت،

تعیین میزان پیریت باقی‌مانده در نمونه‌ها با استفاده از استاندارد ارائه شده توسط ASTM از دو

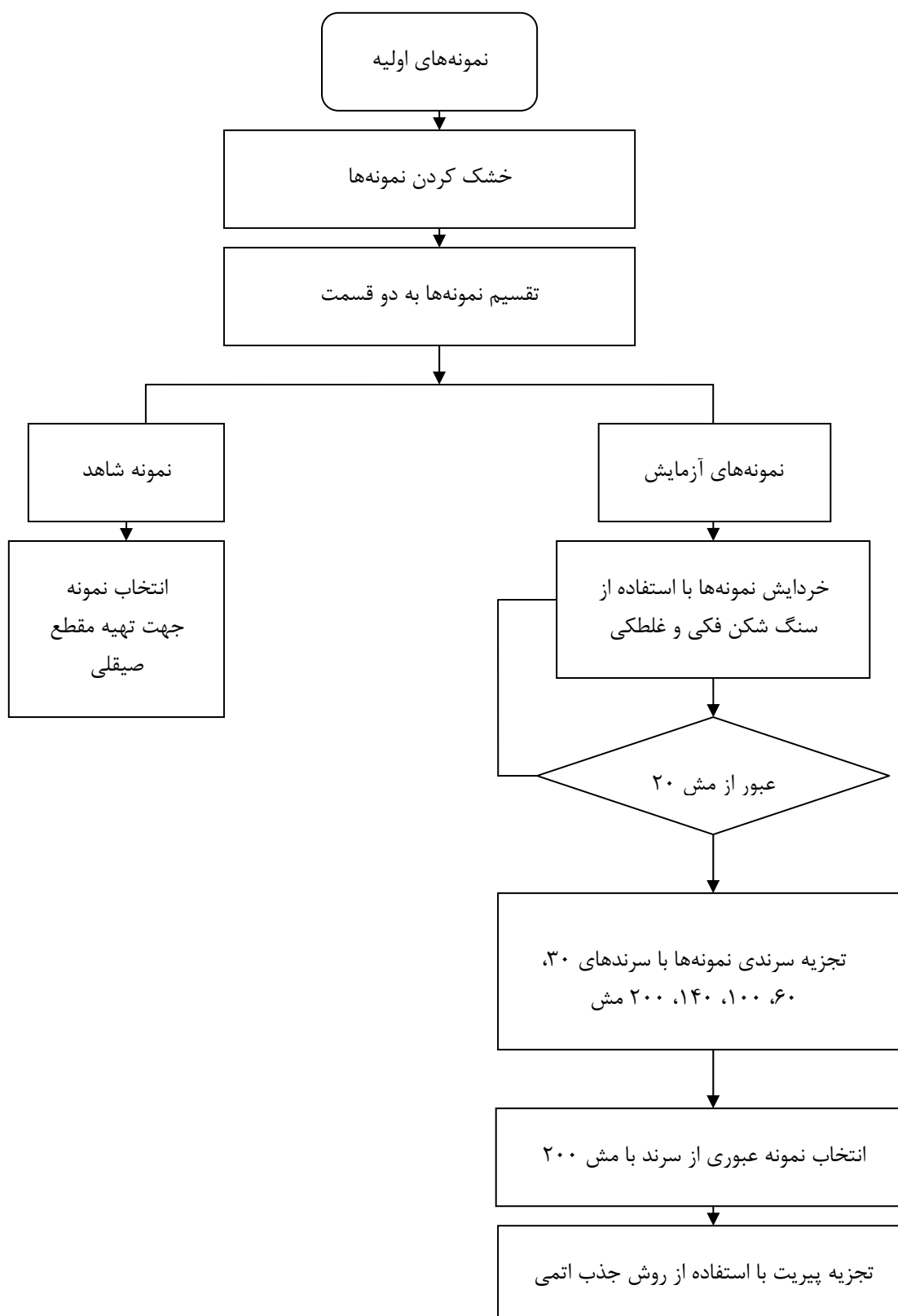
مرحله تشکیل شده است (گلادفلتر و دیکرهوف، ۱۹۷۶؛ دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۲۰۱۰):

^۱ Atomic adsorption spectrometry (AAS)

- جداکردن سولفور در فاز سولفیدی (پیریت) موجود در نمونه‌ها از سایر فازهای سولفور (سولفات و سولفور آلی).
- تعیین میزان پیریت از طریق اندازه‌گیری غلظت آهن به روش جذب اتمی.
- جداکردن سولفور در فاز سولفیدی از دو مرحله تشکیل شده است:
- حذف سولفات‌های موجود در نمونه‌ها با استفاده از اسید کلریدریک غلیظ.
- جدا کردن سولفیدهای (پیریت) موجود در نمونه‌ها با استفاده از اسید نیتریک غلیظ.

۳-۱۱-۱- روش آزمایش

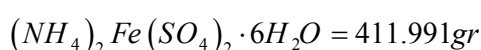
از نمونه‌های معرف آماده شده و عبوری از سرد ۲۰۰ مش، (زیر ۷۵ میکرون) (شکل ۳-۱۲) در این آزمایش استفاده شد و به میزان یک گرم از نمونه برداشته و با استفاده از ترازوی دیجیتالی وزن دقیق آن ثبت گردید. یک گرم نمونه را در محلولی که شامل ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ (۳۷ درصد حجمی) و ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر است ریخته و تا زمان رسیدن به حجم ۱۰ میلی‌لیتر مخلوط حاصل حرارت داده شد. در این مرحله سولفات‌های موجود در نمونه‌ها در اسید کلریدریک حل شده و از مخلوط خارج می‌شود. پس از سرد شدن مخلوط حاصل از مرحله قبل، با استفاده از کاغذ صافی رسوبات حل نشده مخلوط را جدا کرده و ظرف حاوی مخلوط را با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده تا رسوبی در ظرف باقی نماند. سپس کاغذ صافی و رسوب باقی‌مانده بر روی آن را در محلولی شامل ۷ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۵ درصد وزنی) و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده و رسوب را کاملاً از روی کاغذ صافی شسته و کاغذ صافی خارج گردید. مخلوط حاصل را به کمک شعله چراغ‌گاز به مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده تا سولفید آهن (پیریت) موجود در دانه‌های رسوب کاملاً حل شود. پس از سرد شدن محلول، با استفاده از کاغذ صافی ناخالصی‌های حل نشده موجود در محلول جدا گردید و محلول عبوری از کاغذ صافی در بالن ژوژه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسید. آزمایش فوق برای همه نمونه‌های برداشت شده از سه پروفیل عمودی روی دمپ (D، E و F) و در اعماق مختلف انجام شد.



شکل ۳-۱۲. فلوچارت آماده‌سازی نمونه‌ها برای تعیین میزان پیریت باقی‌مانده (جدیری، ۱۳۸۶).

۳-۱۱-۲- تهیه محلول‌های استاندارد با غلظت‌های معین آهن

با توجه به زیاد بودن تعداد نمونه‌ها و جلوگیری از محلول‌سازی چندباره در ابتدا محلولی با غلظت معین ۱۰۰ ppm آهن از نمک آهن‌دار به عنوان محلول مرجع تهیه کرده و سایر محلول‌های با غلظت‌های معین آهن از این محلول تهیه گردید. برای این منظور، با توجه به رابطه ۲-۳ مقدار ۰/۰۷۳۵ گرم از نمک آهن‌دار را وزن کرده و در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم رساندیم.



(۲-۳)

$$0.1Lit \times \frac{100mg}{Lit} \times \frac{1gr}{1000mg} \times \frac{1molFe}{56gr} \times \frac{1molSalt}{1molFe} \times \frac{411.991gr}{1molSalt} = 0.0735grSalt$$

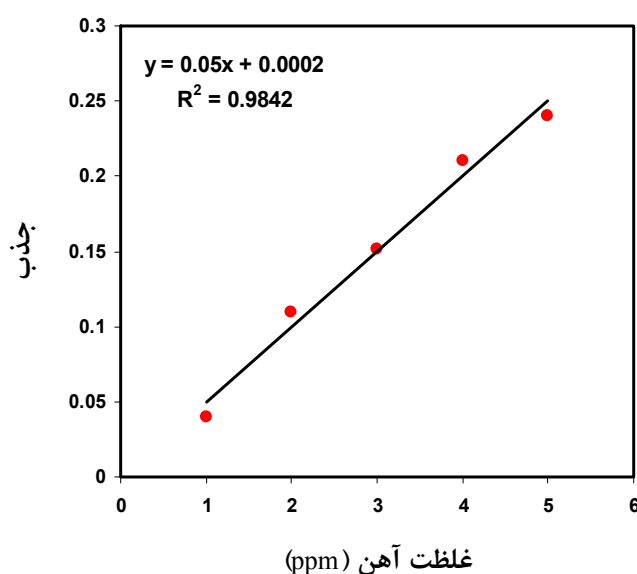
۳-۱۱-۳- تجزیه جذب اتمی

میزان آهن نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AA670-Shimadzu در دانشگاه صنعتی شاهرود تعیین گردید. دستگاه ابتدا با آب مقطر واسنجی^۱ شده و سپس مقدار جذب محلول‌های استاندارد با غلظت‌های معین ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ppm آهن ثبت شد. مقدار جذب سایر نمونه‌های آماده شده نیز به ترتیب توسط دستگاه اندازه‌گیری گردید. مطابق شکل ۳-۱۳ نمودار غلظت-جذب برای محلول‌های استاندارد با غلظت‌های معین آهن رسم شده و معادله خط برازش شده بر نقاط به دست آمد. با قرار دادن مقدار جذب سایر نمونه‌ها در معادله خط، غلظت آهن در فاز سولفیدی به دست آمد. با فرض اینکه تمام غلظت آهن اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها ناشی از پیریت است مقدار پیریت باقی‌مانده در نمونه‌های دمپ باطله مطابق جداول ۳-۵ تا ۳-۷ حاصل شد.

۳-۱۲- تعیین pH گل اشباع^۲ در نمونه‌های عمقی دمپ

در واقع غلظت یون هیدروژن آزاد یا اسیدی بودن هر نمونه معرف در زمان آزمایش با استفاده از pH گل اشباع معین می‌شود. تعیین pH، شرایط فعلی دمپ و به خصوص شرایط حضور باکتری‌ها در

^۱ Calibration^۲ Paste



شکل ۳-۱۳. نمودار خطی بین غلظت آهن موجود در محلول‌های استاندارد در مقابل مقدار جذب اندازه‌گیری شده توسط دستگاه جذب اتمی.

اکسیداسیون پیریت را مشخص می‌نماید. با توجه به اینکه اکسیداسیون پیریت یک فرآیند وابسته به زمان است تعیین pH نمونه‌ها اطلاعاتی از تمایل و قابلیت تولید زهاب اسیدی نمونه در آینده فراهم نمی‌کند (بر خلاف درصد پیریت نمونه). در واقع ممکن است pH گل اشباع در نمونه‌ای غیرهوازده، با میزان سولفور بالا در محدوده نرمال باشد در حالی که pH نمونه‌ای هوازده، با میزان سولفور کمتر اما دارای مقادیری محصولات باقی‌مانده از هوازده‌گی به مراتب پایین‌تر باشد. در پارک علم و فن آوری استان سمنان برای اندازه‌گیری pH گل اشباع و سولفات در نمونه‌های عمقی روی دمپ از روش زیر استفاده شد: مقداری از نمونه باطله ذغال داخل بشر ریخته و با آب مقطر مخلوط شد به گونه‌ای که مخلوط گل حاصل خیلی شل و یا سفت نباشد. پس از گذشت ۲۴ ساعت عصاره مخلوط گل با استفاده از pH متر، برای مقادیر pH اندازه‌گیری شد. غلظت سولفات (SO_4^{2-}) محلول در عصاره مخلوط‌های گلی نیز برای همه نمونه‌های عمقی روی دمپ تعیین شد (جدول ۳-۸).

جدول ۳-۵. غلظت آهن بر حسب میلی‌گرم، درصد آهن و درصد پیریت باقی‌مانده در نمونه‌های عمقی پروفیل D.

نمونه	عمق (m)	Fe (mg)	Fe (%)	پیریت باقیمانده FeS ₂ (%)
D1	۰	۴/۲۹۶	۰/۴۲۹	۰/۹۲۱
D2	۰/۳	۴/۳۶۸	۰/۴۳۶	۰/۹۳۶
D3	۰/۸	۴/۵۸۱	۰/۴۵۶	۰/۹۷۸
D4	۱/۳	۴/۳۵۵	۰/۴۳۴	۰/۹۳۱
D5	۱/۸	۴/۸۵۲	۰/۴۸۲	۱/۰۳۴
D6	۲/۳	۴/۵۴	۰/۴۵۱	۰/۹۶۸
D7	۲/۸	۴/۸۷۹	۰/۴۸۷	۱/۰۴۵
D8	۳/۳	۴/۹۹۱	۰/۴۹۳	۱/۰۵۸
D9	۳/۸	۵/۰۹۹	۰/۵۰۳	۱/۰۷۹

جدول ۳-۶. غلظت آهن بر حسب میلی‌گرم، درصد آهن و درصد پیریت باقی‌مانده در نمونه‌های عمقی پروفیل E.

نمونه	عمق (m)	Fe (mg)	Fe (%)	پیریت باقیمانده FeS ₂ (%)
E1	۰	۴/۷۱۰	۰/۴۶۹	۱/۰۰۶
E2	۰/۵	۴/۸۲۳	۰/۴۸۱	۱/۰۳۲
E3	۱	۵/۱۶۱	۰/۵۱۶	۱/۱۰۷
E4	۱/۵	۵/۳۲۳	۰/۵۳۲	۱/۱۴۲
E5	۲	-	-	-
E6	۲/۵	۵/۳۸۷	۰/۵۳۷	۱/۱۵۲
E7	۳	۵/۵۶۵	۰/۵۵۶	۱/۱۹۳
E8	۳/۵	۵/۷۱	۰/۵۶۷	۱/۲۱۷
E9	۴	۵/۶۹۴	۰/۵۶۸	۱/۲۱۹

جدول ۳-۷. غلظت آهن بر حسب میلی‌گرم، درصد آهن و درصد پیریت باقی‌مانده در نمونه‌های عمقی پروفیل F.

نمونه	عمق (m)	Fe (mg)	Fe (%)	پیریت باقیمانده FeS ₂ (%)
F1	۰	۴/۱۷۷	۰/۴۱۷	۰/۸۹۵
F2	۰/۵	۴/۶۲۲	۰/۴۶	۰/۹۸۷
F3	۱	۵/۷۴۸	۰/۵۷۳	۱/۲۳
F4	۱/۵	۵/۹۲۰۳	۰/۵۹۱	۱/۲۶۸
F4*	-	۵/۹۲۵۹	۰/۵۹۳	۱/۲۷
F5	۲	۵/۸۹۶۲	۰/۵۸۸	۱/۲۶۲
F6	۲/۵	۶/۰۷۲	۰/۶۰۵	۱/۲۹۸
F7	۳	۶/۱۴۸	۰/۶۱۲	۱/۳۱۳

جدول ۳-۸. مقادیر pH و غلظت‌های سولفات (میلی‌گرم بر لیتر) برای همه نمونه‌های عمقی سه پروفیل D، E و F روی دپوی باطله ذغال‌شویی.

SO ₄ ⁻²	pH	پروفیل F	SO ₄ ⁻²	pH	پروفیل E	SO ₄ ⁻²	pH	پروفیل D
۳۲/۷۹	۳/۴۷	F1	۷۵/۱۲	۵	E1	۵۸/۷	۴/۶۳	D1
۷۳/۲۴	۵/۲۷	F2	۹۳/۹۲	۶	E2	۸۳/۱۵	۳/۲۴	D2
۸۵/۴۶	۶/۸	F3	۳۹/۶	۷/۳۱	E3	۸۳/۳	۶/۳۱	D3
۸۷/۳	۵/۵	F4	۳۵/۲	۶/۷۹	E4	۶۱	۷/۵۶	D4
۷۶/۲	۷/۲۴	F5	۵۱/۲	۶/۶۱	E5	۳۶/۸	۷/۱۹	D5
۸۶/۲	۷/۴	F6	۵۴/۹	۷/۰۶	E6	۵۹	۷/۱۹	D6
۱۰۰/۹۵	۷/۴۶	F7	۶۴/۸	۶/۷۹	E7	۵۸/۸	۷/۳۵	D7
			۴۹/۷	۷/۵۹	E8	۶۲/۴	۷/۲۷	D8
			۶۰/۵	۷/۰۵	E9	۵۵/۲	۶/۶۹	D9

۳-۱۳- مقاطع صیقلی

برای بررسی کیفی تغییرات پیریت نسبت به عمق دپوی باطله، مقاطع صیقلی پیریت در نمونه‌های عمقی پروفیل‌های D، E و F تهیه و توسط میکروسکوپ نوری (نور عبوری و انعکاسی)، پیریت موجود در مقاطع مورد بررسی‌های کانی‌شناسی قرار گرفت.

فصل چهارم

اثرات زیست محیطی کارخانه
انجیر تنگه زیر آب بر محیط‌های
آبی منطقه

۴-۱- مقدمه

در این فصل مشخصات فیزیکی- شیمیایی در سیستم‌های آبی محدوده مورد مطالعه شامل رودخانه، زهاب‌های ورودی به رودخانه، حوضچه‌های آب فرآیندی و حوضچه‌های سد باطله و چشمه در خارج از محدوده کارخانه بررسی می‌شود. به منظور مقایسه میانگین خصوصیات فیزیکی- شیمیایی در محیط‌های آبی متفاوت از نمودار باکس پلات^۱ استفاده شد. این نمودار بهترین وسیله برای مقایسه مقدار میانگین در حجم داده‌های زیاد می‌باشد. در این تحقیق از نمودارهای اسکتر پلات^۲ برای بررسی شیمی کاتیون‌ها و آنیون‌ها استفاده شد. در این نمودارها نسبت‌های بین کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در هر نمونه در واحد meq/L را به ترتیب نسبت به مجموع کاتیون‌ها، آنیون‌ها و مجموع کاتیون‌ها و آنیون‌ها در هر نمونه محاسبه شد. اصول استفاده از این نسبت‌ها از نمودارهای پایپر^۳ و دورو^۴ برداشت شده است با این تفاوت که در نمودارهای پایپر و دورو نرمالایز کردن دوباره داده‌ها (تبدیل به درصد کردن) کارایی این نمودارها در بررسی شیمی کاتیون‌ها و آنیون‌ها را کاهش می‌دهد. در ادامه برای بیان گرافیکی شیمی یون‌ها و مشخص کردن آنیون‌ها و کاتیون‌های غالب در هر یک از نمونه‌ها از نمودار استیف^۵ استفاده شد. اثرات کارخانه ذغال‌شویی و به خصوص اکسیداسیون پیریت در محدوده مورد مطالعه بر تغییر تیپ آب و اختلاط زهاب‌های متاثر از اکسیداسیون پیریت با آب‌های تازه‌تر رودخانه با استفاده از نمودار پایپر تعیین شد. از نمودار شولر^۶ برای بررسی روند و تغییرات یونی در نمونه‌های آب به خصوص در طول رودخانه در محل‌های ورودی زهاب‌ها استفاده شد. با توجه به شیمی یون‌ها و تغییرات تیپ آب‌ها در منطقه به بررسی علل شوری و نقش یون‌های غالب در شوری آب‌ها به خصوص در نمونه‌های زهاب‌ها و حوضچه‌ها با استفاده از نمودارهای گیبس^۷ و چادها^۸ پرداخته شد.

¹ Box plot

² Scatter plot

³ Piper

⁴ Durov

⁵ Stiff

⁶ Schoeller

⁷ Gibbs

⁸ Chadha

همبستگی و ارتباط بین یون‌ها و فاکتورهای فیزیکوشیمیایی در آب‌ها تعیین شد. از نرم افزار آماری SPSS نسخه ۱۹ که در محیط ویندوز اجرا می‌شود برای به دست آوردن ماتریس همبستگی و نیز از نمودارهای اسکترپلات در محیط Excel برای نشان دادن گرافیکی همبستگی‌ها استفاده شد. در نهایت از کد کامپیوتری PHREEQC برای مدل‌سازی ژئوشیمیایی و یافتن کانی‌های احتمالی موجود در آب‌ها استفاده شد. نشت و تخلیه زهاب‌های محل دیو یا حوضچه‌های جمع آوری آب فرآیندی به رودخانه مجاور کارخانه بر کیفیت آب رودخانه تاثیر گذاشته و باعث تغییرات غلظت یون‌ها و افزایش شوری آب‌ها در محدوده کارخانه شده است.

۴-۲- مقایسه کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده در نمونه‌های آب

۴-۲-۱- رودخانه

به منظور بررسی مشخصات فیزیکی- شیمیایی آب رودخانه دلیم در مجاورت کارخانه ۱۱ نمونه آب در طول رودخانه از بالادست کارخانه تا پایین‌دست کارخانه و پایین‌تر از محل دیوی باطله‌های ذغال‌شویی برداشت شد. در نمونه‌های آب رودخانه مقدار pH در محدوده ۷/۹۱-۸/۱۸ تغییر کرده و بنابراین تمام نمونه‌های رودخانه pH نرمال تا قلیایی با مقدار میانگین ۸/۰۸ دارند. مقادیر هدایت الکتریکی^۱ در محدوده ۵۴۳-۸۶۶ $\mu\text{S}/\text{cm}$ در نمونه‌ها تغییر می‌کند و مقدار میانگین هدایت الکتریکی در این نمونه‌ها ۶۰۷ $\mu\text{S}/\text{cm}$ می‌باشد. مقدار کل جامدات محلول^۲ در محدوده ۳۲۶-۵۶۰ mg/L با میانگین مقدار ۳۶۴/۵ قرار دارد. مقادیر غلظت سولفات (SO_4^{2-}) از ۱۵۰/۷۲-۳۹۳/۶ mg/L تغییر می‌کند. میانگین غلظت سولفات در نمونه‌های رودخانه ۲۲۲/۵۴ mg/L می‌باشد. ماکزیمم مقدار هدایت الکتریکی، کل جامدات محلول و سولفات در نمونه W9 مشاهده می‌شود که در نزدیکی محل ورود شیرابه دمپ به رودخانه است.

▪ نسبت $\text{SO}_4^{2-} / \text{Total Anions}$ در نمونه‌های رودخانه از کمترین مقدار ۰/۴۳ در نمونه W2 تا

بیشترین مقدار ۰/۷۴ در نمونه W11 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-الف).

^۱ Electrical conductivity (EC)

^۲ Total dissolved solids

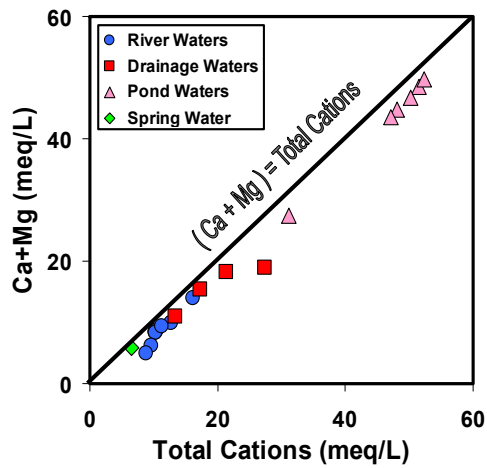
- نسبت $\text{HCO}_3^- / \text{Total Anions}$ در نمونه‌های رودخانه از کمترین مقدار ۰/۱۷ برای نمونه W8 تا بیشترین مقدار ۰/۴۱ در نمونه W6 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-پ).
 - نسبت $\text{SO}_4^{2-} / \text{Total (Anions + Cations)}$ در نمونه‌های رودخانه از کمترین مقدار ۰/۱۷ برای نمونه W2 تا بیشترین مقدار ۰/۳۸ در نمونه W11 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ث).
 - نسبت $\text{Ca+Mg} / \text{Total Cations}$ در نمونه‌های رودخانه از کمترین مقدار ۰/۵۴ برای نمونه W11 تا بیشترین مقدار ۰/۸۵ در نمونه W9 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ب).
 - نسبت $\text{Na+K} / \text{Total Cations}$ در نمونه‌های رودخانه از کمترین مقدار ۰/۱۴ برای نمونه W9 تا بیشترین مقدار ۰/۴۵ در نمونه W11 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ت).
 - نسبت $\text{Ca+Mg} / \text{Total (Anions + Cations)}$ در نمونه‌های رودخانه از کمترین مقدار ۰/۲۶ برای نمونه W11 تا بیشترین مقدار ۰/۴۸ در نمونه W1 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ج).
- به منظور بررسی کاتیون و آنیون غالب در نمونه‌های آب رودخانه درصد مقادیر هر یک از کاتیون‌ها و آنیون‌ها در واحد meq/L به ترتیب نسبت به مجموع کاتیون‌ها و آنیون‌ها برای نمونه‌های رودخانه محاسبه شد. بر این اساس کلسیم با ۴۶/۲ درصد کل کاتیون‌ها، کاتیون غالب در تمامی نمونه‌های رودخانه می‌باشد و به دنبال آن منیزیم با ۳۲/۸ درصد، سدیم با ۲۰/۲ درصد و پتاسیم با ۰/۸ درصد قرار دارند. در بین آنیون‌ها سولفات بیشترین سهم را از کل آنیون‌ها در همه نمونه‌های رودخانه با ۵۴ درصد داراست و بی‌کربنات با ۳۴ درصد، کلرید با ۷ درصد و کربنات با ۵ درصد به ترتیب بعد از سولفات قرار دارند.

۴-۲-۲- زهاب‌ها

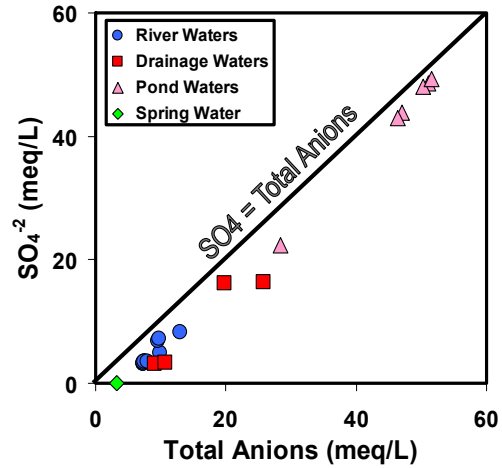
سیمای کلی مشخصات فیزیکی و غلظت یون‌های عمده در زهاب در صورت زیر می‌باشد:

- در زهاب‌ها pH در محدوده بین ۷/۸۵-۷/۱۶ متغیر است که در مجموع نرمال تا قلیایی است.
- هدایت الکتریکی در محدوده ۱۷۳۰-۷۲۲ $\mu\text{S/cm}$ با میانگین مقدار ۱۱۲۸ $\mu\text{S/cm}$ در تغییر است.

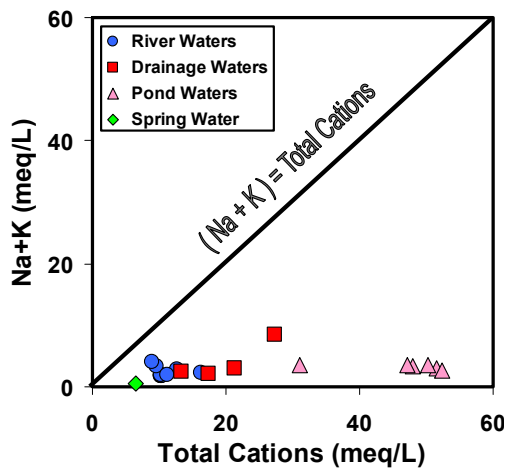
- کل جامدات محلول از $10.37-43.2$ mg/L با میانگین 67.6 mg/L در نمونه‌های زهاب تعیین شد.
 - نسبت $SO_4^{2-} / \text{Total Anions}$ در نمونه های زهاب از کمترین مقدار 0.3 برای نمونه H3 تا بیشترین مقدار 0.82 در نمونه H1 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-الف).
 - نسبت $HCO_3^- / \text{Total Anions}$ در نمونه‌های زهاب از کمترین مقدار 0.12 برای نمونه H1 تا بیشترین مقدار 0.62 در نمونه H3 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-پ).
 - نسبت $SO_4^{2-} / (\text{Total Anions} + \text{Cations})$ در نمونه‌های زهاب از کمترین مقدار 0.11 در نمونه H3 تا بیشترین مقدار 0.39 در نمونه H1 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ث).
 - نسبت $Ca+Mg / \text{Total Cations}$ در نمونه‌های زهاب از کمترین مقدار 0.69 برای نمونه Leach تا بیشترین مقدار 0.88 در نمونه H3 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ب).
 - نسبت $Na+K / \text{Total Cations}$ در نمونه‌های زهاب از کمترین مقدار 0.11 برای نمونه H3 تا بیشترین مقدار 0.3 در نمونه Leach تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ت).
 - نسبت $Ca+Mg / \text{Total (Anions} + \text{Cations)}$ در نمونه‌های زهاب از کمترین مقدار 0.35 برای نمونه Leach تا بیشترین مقدار 0.54 در نمونه H3 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ج).
- در نمونه‌های زهاب نیز کلسیم کاتیون غالب نسبت به مجموع کاتیون‌ها با 50.3 درصد در زهاب‌ها می‌باشد و پس از آن به ترتیب منیزیم با 29.9 درصد، سدیم با 19 درصد و پتاسیم با 0.8 درصد قرار دارند. با بررسی شیمی آنیون‌ها، سولفات با 59.7 درصد، بی‌کربنات با 32.1 درصد، کلرید با 5.8 درصد و کربنات با 2.4 درصد به ترتیب آنیون‌های غالب در نمونه‌های زهاب هستند. همچنین کلسیم با 27.55 درصد یون غالب در مجموع کاتیون‌ها و آنیون‌ها بوده و سولفات با 27 درصد بعد از کلسیم قرار دارد.
- ۴-۲-۳- حوضچه‌ها
- تغییرات pH، هدایت الکتریکی و کل جامدات محلول و نیز سهم مجموع هر یک از کاتیون‌ها و آنیون‌ها نسبت به کل کاتیون‌ها و آنیون‌ها در ۶ نمونه آب حوضچه‌ها در زیر آورده شده است:



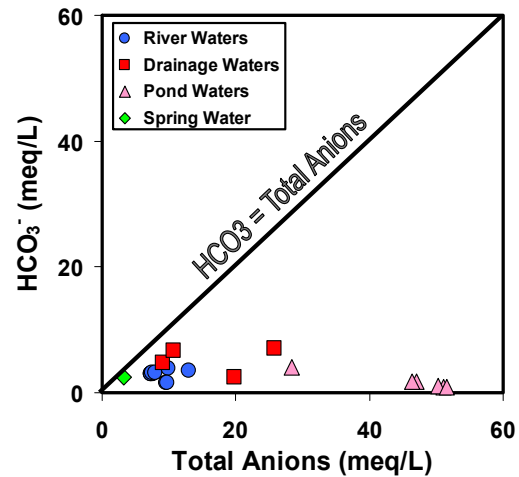
(ب)



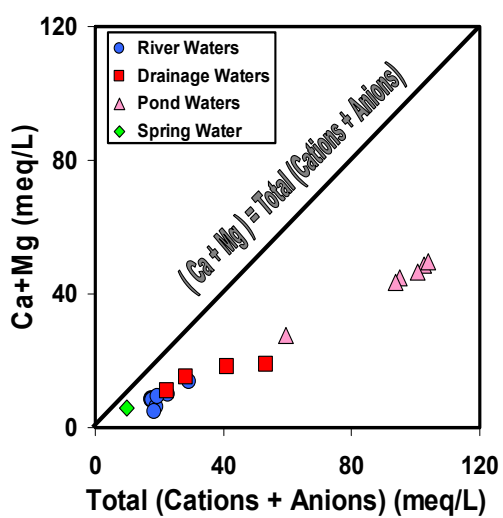
(الف)



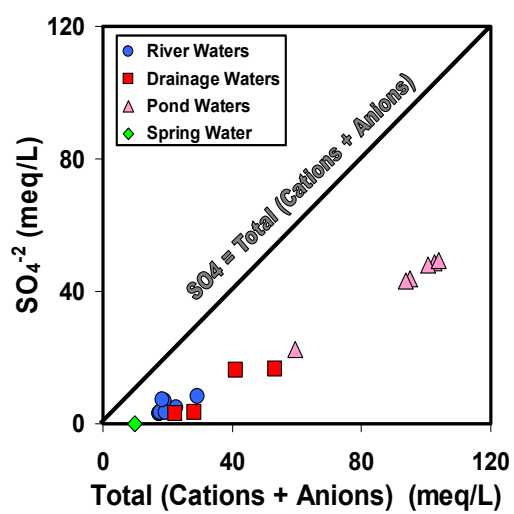
(ت)



(پ)



(ج)



(ث)

شکل ۴-۱. نمودارهای مقایسه‌ای کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده محلول در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه.

در تمامی نمونه‌های حوضچه‌ها pH در محدوده نرمال تا قلیایی قرار دارد و از ۷/۲-۷/۸۳ تغییر می‌کند. هدایت الکتریکی در محدوده ۲۶۹۰-۱۶۷۴ $\mu\text{S}/\text{cm}$ با میانگین ۲۴۳۷ $\mu\text{S}/\text{cm}$ و کل جامدات محلول در محدوده ۱۰۰۴-۱۶۱۳ mg/L با میانگین غلظت ۱۴۶۵/۸ mg/L تعیین شد. در حوضچه‌ها به ترتیب کلسیم و منیزیم با در اختیار داشتن ۵۰/۹ درصد و ۴۲ درصد از کل کاتیون‌ها، به عنوان کاتیون‌های غالب در حوضچه‌ها به شمار می‌آیند و سدیم با ۶/۵ درصد و پتاسیم با ۰/۶ درصد بعد از آن‌ها قرار دارند. در بین آنیون‌ها سولفات با ۹۲/۸ درصد از کل آنیون‌ها و ۴۵/۹ درصد از مجموع کاتیون‌ها و آنیون‌های حوضچه‌ها به عنوان آنیون غالب به شمار می‌آید.

- نسبت $\text{SO}_4^{2-} / \text{Total Anions}$ در نمونه‌های حوضچه‌ها از کمترین مقدار ۰/۷۸ در نمونه P0 تا بیشترین مقدار ۰/۹۵ در نمونه C تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-الف).
- نسبت $\text{HCO}_3^- / \text{Total Anions}$ در نمونه‌های حوضچه‌ها از کمترین مقدار ۰/۰۱ در نمونه C تا بیشترین مقدار ۰/۱۴ در نمونه P0 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-پ).
- نسبت $\text{SO}_4^{2-} / \text{Total (Anions + Cations)}$ در نمونه‌های حوضچه‌ها از کمترین مقدار ۰/۳۷ در نمونه P0 تا بیشترین مقدار ۰/۴۷ در نمونه B تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ث).
- نسبت $\text{Ca}+\text{Mg} / \text{Total Cations}$ در نمونه‌های حوضچه‌ها از کمترین مقدار ۰/۸۸ در نمونه P0 تا بیشترین مقدار ۰/۹۴ در نمونه C تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ب).
- نسبت $\text{Na}+\text{K} / \text{Total Cations}$ در نمونه‌های حوضچه‌ها از کمترین مقدار ۰/۰۵ در نمونه C تا بیشترین مقدار ۰/۱۱ در نمونه P0 تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ت).
- نسبت $\text{Ca}+\text{Mg} / \text{Total (Anions \& Cations)}$ در نمونه‌های حوضچه‌ها از کمترین مقدار ۰/۴۶ در نمونه P0 تا بیشترین مقدار ۰/۴۷ در نمونه C تغییر می‌کند (شکل ۴-۱-ج).

۴-۲-۴- چشمه

نمونه آب چشمه در منطقه با pH برابر ۸/۰۹ در محدوده قلیایی قرار داشته و مقدار هدایت الکتریکی و کل جامدات محلول برای این نمونه به ترتیب ۳۰۲ $\mu\text{S}/\text{cm}$ و ۱۸۲ mg/L می‌باشد. در نمونه چشمه

کلسیم با ۷۴ درصد از کل کاتیون‌ها، کاتیون غالب و پس از آن به ترتیب منیزیم با ۱۶/۷ درصد، سدیم با ۸/۸ درصد و پتاسیم با ۰/۴۷ درصد قرار دارند. در بین آنیون‌ها، بی‌کربنات با ۷۴ درصد آنیون غالب بوده و کربنات با ۱۲/۳۴ درصد، کلرید با ۱۲/۳۲ درصد و سولفات با ۱/۲ درصد بعد از آن قرار دارند.

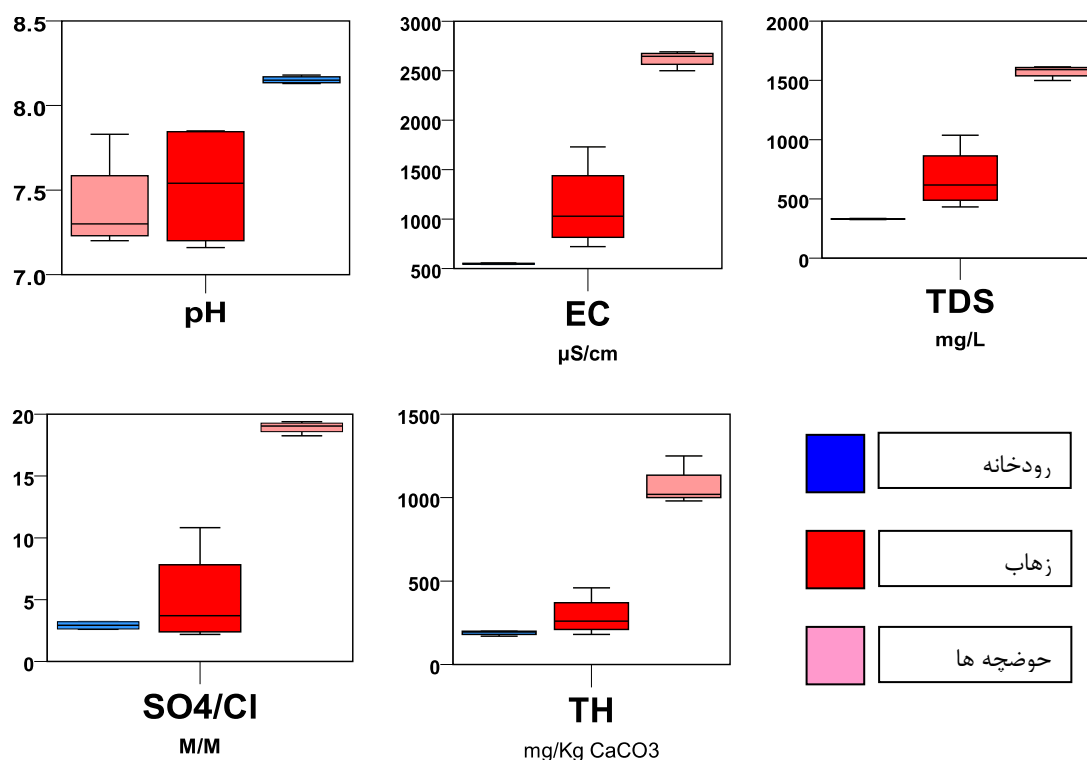
- نسبت $\text{SO}_4^{2-} / \text{Total Anions}$ در نمونه چشمه (SPR) ۰/۰۱ می‌باشد (شکل ۴-۱-الف).
- نسبت $\text{HCO}_3^- / \text{Total Anions}$ در نمونه چشمه ۰/۷۴ می‌باشد (شکل ۴-۱-ب).
- نسبت $\text{SO}_4^{2-} / \text{Total (Anions + Cations)}$ در نمونه چشمه ۰/۰۰۴ می‌باشد (شکل ۴-۱-ث).

- نسبت $\text{Ca+Mg} / \text{Total Cations}$ در نمونه چشمه ۰/۹ می‌باشد (شکل ۴-۱-ج).
- نسبت $\text{Na+K} / \text{Total Cations}$ در نمونه چشمه ۰/۰۹ می‌باشد (شکل ۴-۱-ت).
- نسبت $\text{Ca+Mg} / \text{Total (Anions + Cations)}$ در نمونه چشمه ۰/۶ می‌باشد (شکل ۴-۱-ج).

۴-۳- مقایسه پارامترهای فیزیکی- شیمیایی در نمونه‌های آب منطقه

با توجه به شکل ۴-۲ به صورت معنی‌داری pH در اکثر نمونه‌های حوضچه‌ها به ترتیب پایین‌تر از زهاب و رودخانه قرار دارد. غلظت کل جامدات محلول در حوضچه‌ها (میانگین: ۱۴۶۵/۸ mg/L) نسبت به زهاب (میانگین: ۶۷۶ mg/L)، رودخانه (میانگین: ۳۶۴/۵ mg/L) و چشمه (۱۸۲ mg/L) بیشتر است، همچنین هدایت الکتریکی در اکثر نمونه‌های حوضچه‌ها (میانگین: ۲۴۳۷ $\mu\text{S/cm}$) به ترتیب نسبت به زهاب‌ها (میانگین: ۱۱۲۸ $\mu\text{S/cm}$)، رودخانه (میانگین: ۶۰۷ $\mu\text{S/cm}$) و چشمه (۳۰۲ $\mu\text{S/cm}$) بیشتر است. نمونه‌های آبی حوضچه‌ها با غلظت ۵۳۰ تا ۱۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب در نمونه‌های P0 و A، بیشترین و نمونه‌های آبی رودخانه با غلظت‌های بین ۱۳۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب در نمونه‌های W11 و W9 کمترین میزان سختی کل^۱ در بین نمونه‌های آبی منطقه را دارا می‌باشند (شکل ۴-۲).

^۱ Total Hardness



شکل ۴-۲. نمودار باکس پلات جهت مقایسه پارامترهای فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های آب رودخانه، زهاب‌ها و حوضچه‌ها.

۴-۴- تیپ آب‌ها در محدوده کارخانه

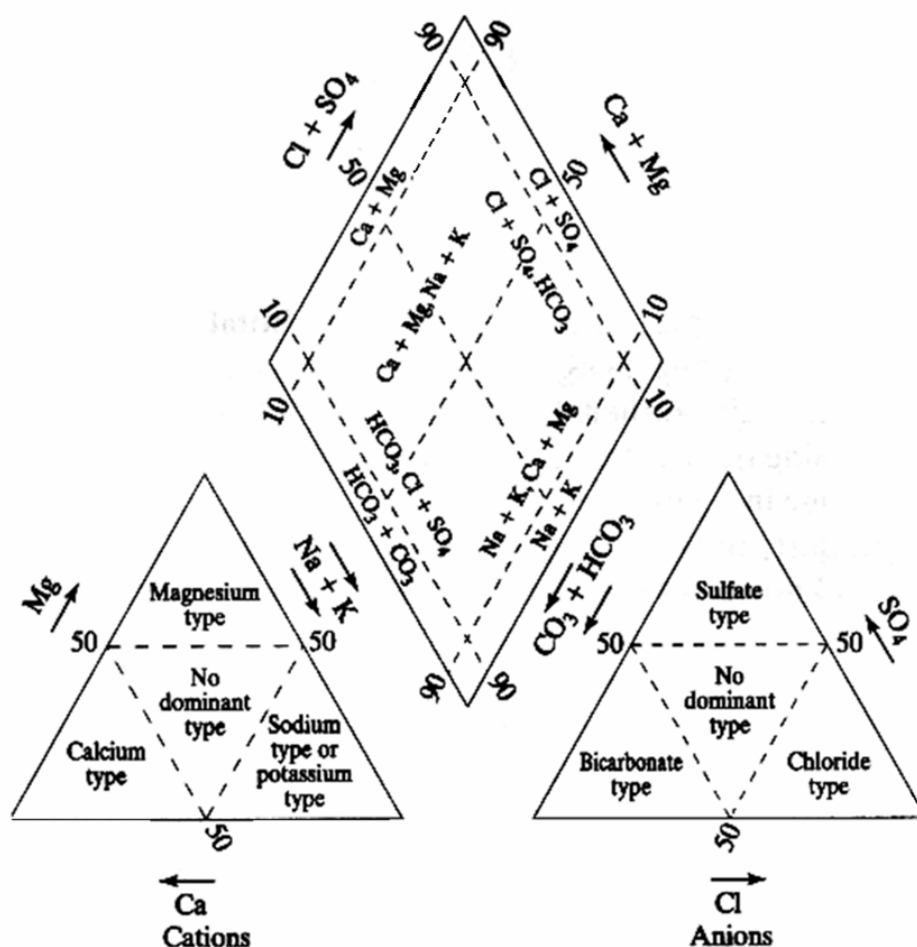
۴-۴-۱- نمودار پایپر

از قابلیت‌های نمودار پایپر (پایپر، ۱۹۴۴) در مطالعات هیدروژئوشیمیایی نیز استفاده شد. یکی از مزیت‌های این نمودار نمایش و تفسیر حجم بسیار زیادی از داده‌های هیدروشیمیایی می‌باشد. در این نمودار کاتیون‌های عمده موجود در هر نمونه نسبت به کل کاتیون‌های نمونه در واحد meq/L به درصد تبدیل شده و یک نقطه در مثلث سمت چپ ایجاد می‌کند. آنیون‌های موجود در هر نمونه نیز نقطه‌ای در مثلث سمت راست به وجود آورده و امتداد هر دو نقطه در شکل مرکزی نمودار نقطه نهایی که نماینده نمونه آبی مورد نظر است را پدید می‌آورد (تاد^۱، ۱۹۵۹). نمودار پایپر برای تمامی نمونه‌های آبی منطقه با استفاده از نرم افزار Rock Works 14 ترسیم شد. برای تفسیر نتایج حاصل

¹ Todd

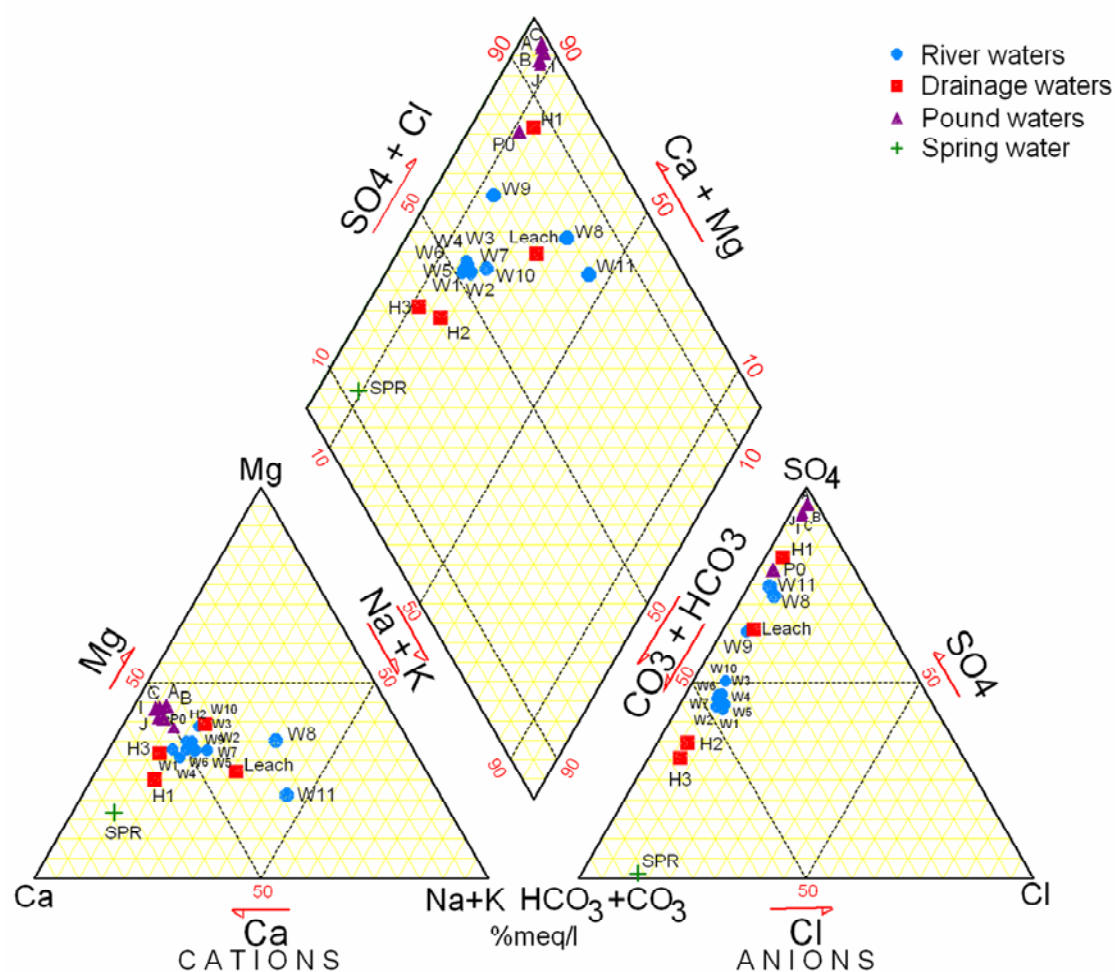
از نمودار پایپر از شکل ۳-۴ استفاده شد (کیهیو^۱، ۲۰۰۱). نمودار پایپر برای نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه در شکل ۴-۴ مشاهده می‌شود بر اساس این نمودار زون‌های غالب کاتیونی و آنیونی مطابق زیر است:

- نمونه‌های H1، A، B، C، I، J و P0 تیپ Ca-SO₄.
- نمونه‌های H3 و SPR تیپ Ca-HCO₃.
- نمونه H2 تیپ Ca-Mg-(Na+K)-HCO₃.
- نمونه‌های W1 و W4 تیپ Ca-SO₄-HCO₃.
- نمونه‌های Leach، W8، W9 و W11 تیپ Ca-Mg-(Na+K)-SO₄.
- نمونه‌های W2، W3، W5، W6، W7 و W10 تیپ Ca-Mg-(Na+K)-HCO₃-SO₄.



شکل ۳-۴. تقسیم‌بندی فازهای هیدروژئوشیمیایی با استفاده از نمودار پایپر (کیهیو، ۲۰۰۱).

¹ Kehew

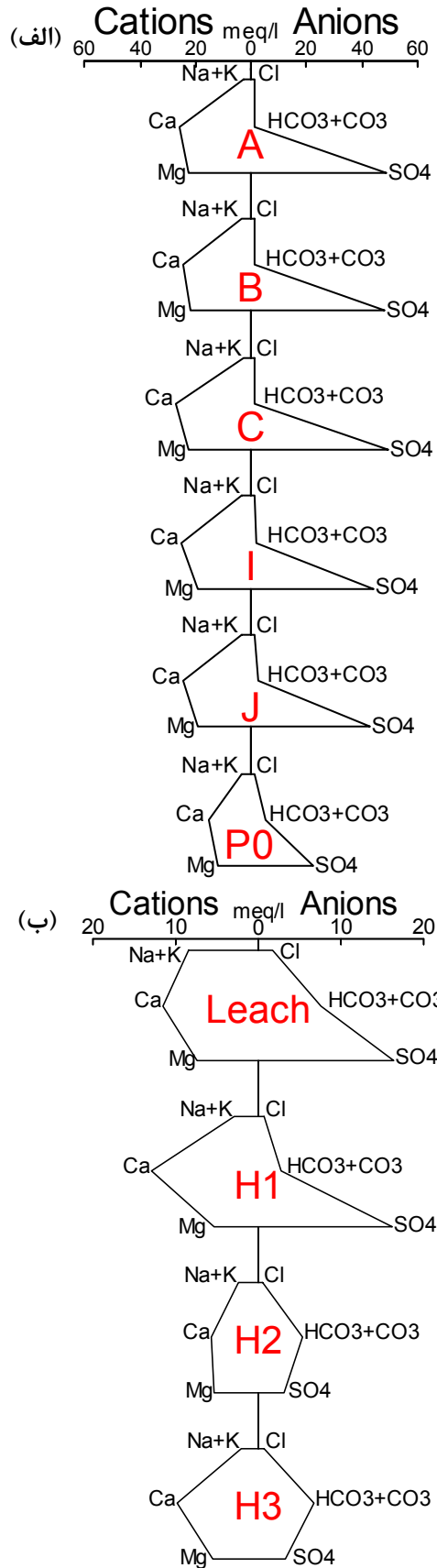
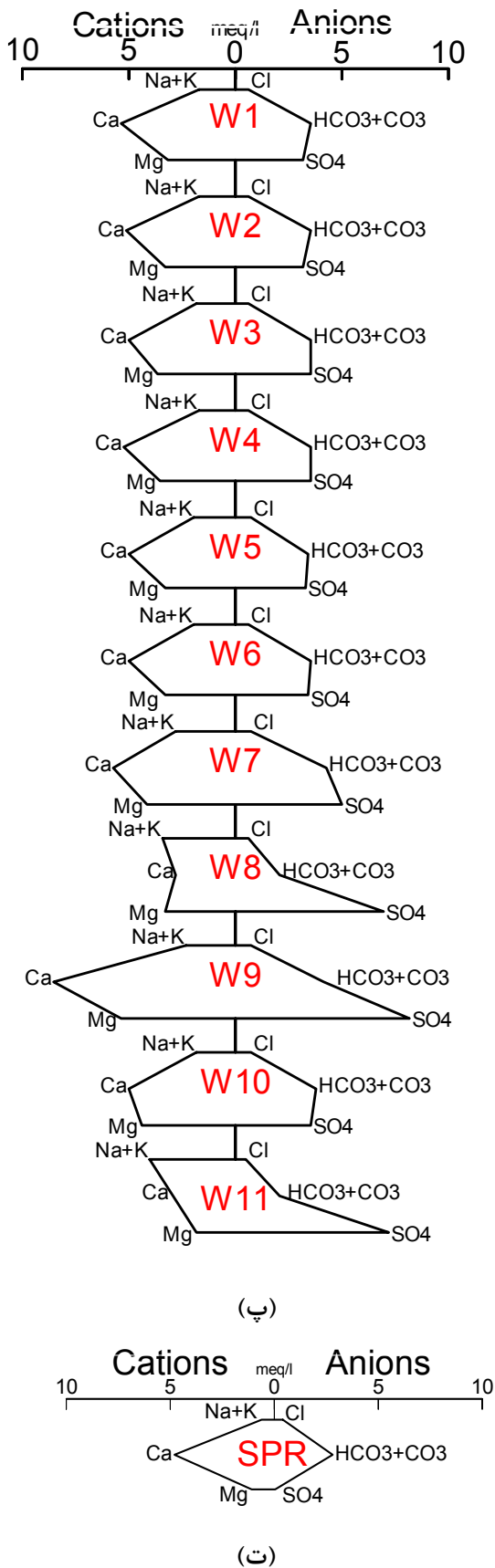


شکل ۴-۴. نمودار پایپر ترسیم شده برای نمونه‌های آب در محدوده مورد مطالعه.

در برخی از تیپ‌های آبی نمونه‌ها چند کاتیون یا چند آنیون حضور داشته که به علت مخلوط شدن تیپ‌های آبی متفاوت با یکدیگر کاتیون یا آنیون غالب وجود ندارد. این موضوع در نمونه‌های رودخانه به دلیل ورود زهاب‌ها به وضوح دیده می‌شود. در نمونه‌های آبی با اختلاط کمتر با سایر آب‌ها مانند نمونه‌های حوضچه‌ها و چشمه این مورد دیده نمی‌شود. از نمودار پایپر می‌توان برای تشخیص اختلاط آب‌ها در نمونه‌ها استفاده کرد.

۴-۴-۲- نمودار استیف

نمودار استیف (استیف، ۱۹۵۱) چندضلعی‌هایی تولید می‌کند که این اشکال از اتصال راس‌ها در سه محور موازی با محور افقی تشکیل می‌شود. کاتیون‌ها در سمت چپ محور عمودی و آنیون‌ها در سمت



شکل ۴-۵. نمودارهای استیف رسم‌شده برای کلیه نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه.

راست محور قرار دارند. غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها با واحد meq/L بیان می‌شوند. زیرا رابطه بین ترکیب آب و ترکیب کانی‌های جامد مورد برهم‌کنش با آب در این واحد واضح‌تر است. از نمودارهای استیف در تعیین کاتیون‌ها و آنیون‌های غالب در هر یک از نمونه‌های آبی و مقایسه سریع تیپ نمونه‌ها با یکدیگر استفاده می‌شود (فریز و چری، ۱۹۷۹). نمودارهای استیف برای همه نمونه‌های آبی منطقه با استفاده از نرم افزار Rock Works 14 ترسیم شد که در شکل ۴-۵ مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از این نمودارها در جدول ۴-۱ ارائه شده است. با توجه به این جدول، کلسیم کاتیون غالب تقریباً در تمامی نمونه‌ها بوده به جز دو نمونه W8 و W11 که با تفاوت بسیار کمی سدیم کاتیون غالب است. در تمامی نمونه‌های آب حوضچه‌ها که ممکن است بیشتر تحت تاثیر اکسیداسیون پیریت قرار گرفته باشند، سولفات آنیون غالب است. نمونه‌های W6، W7، W8، W9 و W11 که از نزدیکی محل‌های ورود زهاب‌ها به رودخانه برداشت شده، سولفات آنیون غالب است در سایر نمونه‌های رودخانه اختلاط با آب رودخانه اثر سولفات را کم‌رنگ کرده است.

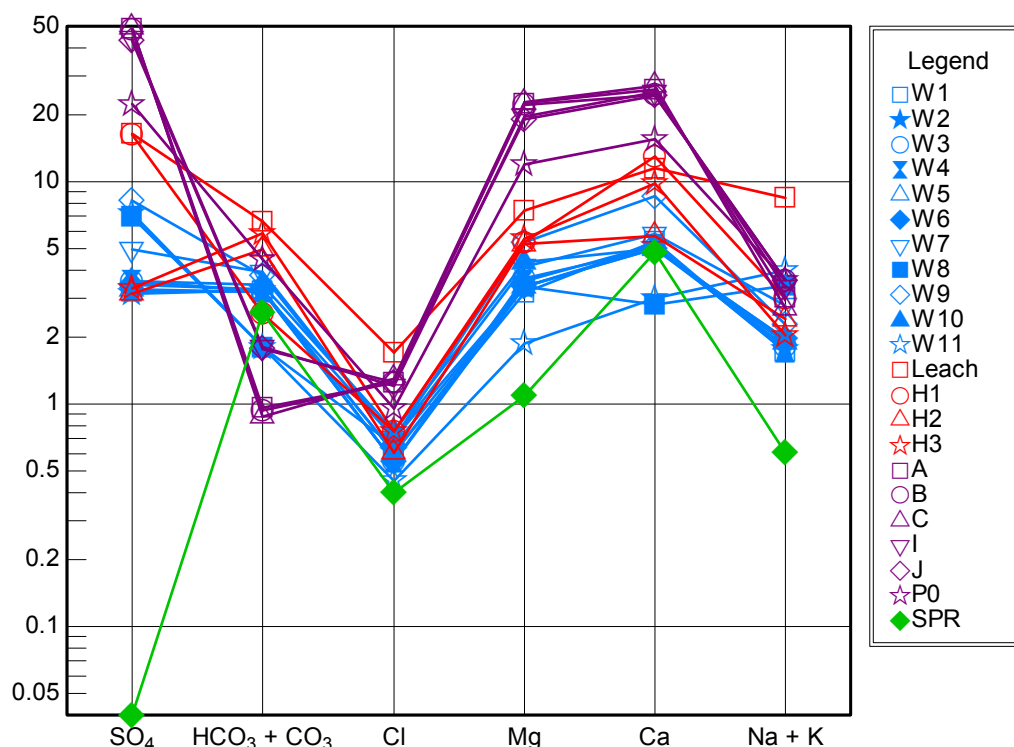
جدول ۴-۱. طبقه‌بندی تیپ‌های آب منطقه بر اساس نمودارهای استیف.

منبع	نمونه‌های آب	تیپ آب
رودخانه	W1, W2, W5, W10	Ca – HCO ₃ ⁻
	W3, W4, W6, W7, W9	Ca – SO ₄ ⁻²
	W8, W11	Na – SO ₄ ⁻²
زهاب	H2, H3	Ca – HCO ₃ ⁻
	Leach, H1	Ca – SO ₄ ⁻²
حوضچه	A, B, C, I, J, P0	Ca – SO ₄ ⁻²
چشمه	SPR	Ca – HCO ₃ ⁻

۴-۳-۴- نمودار شولر

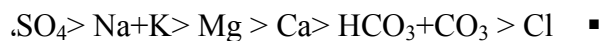
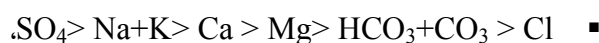
به منظور بررسی غلظت سایر یون‌ها در نمونه‌ها و غلظت هر یک از کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده موجود در نمونه‌های آب از نمودار شولر استفاده شد. برای رسم نمودارها از نرم افزار Rock Ware (Aq.QA)

نسخه ۱/۱ استفاده شد. نمودار شولر، نموداری نیمه‌لگاریتمی است که غلظت یون‌های عمده در محور عمودی (با واحد meq/kg) بیان می‌شود و در محور افقی اکثر یون‌های عمده موجود در محلول قرار دارند. با دقت در شکل ۴-۶، تغییرات یون‌های عمده در آب‌های سطحی از حوضچه‌ها به سمت رودخانه مشخص می‌باشد. با توجه به شکل ۴-۷ الف، ترتیب کلی یون‌های عمده محلول در آب در سایر نمونه‌های رودخانه به صورت زیر می‌باشد: $SO_4 > Ca > Mg > HCO_3 + CO_3 > Na + K > Cl$.

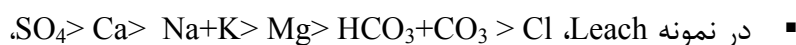


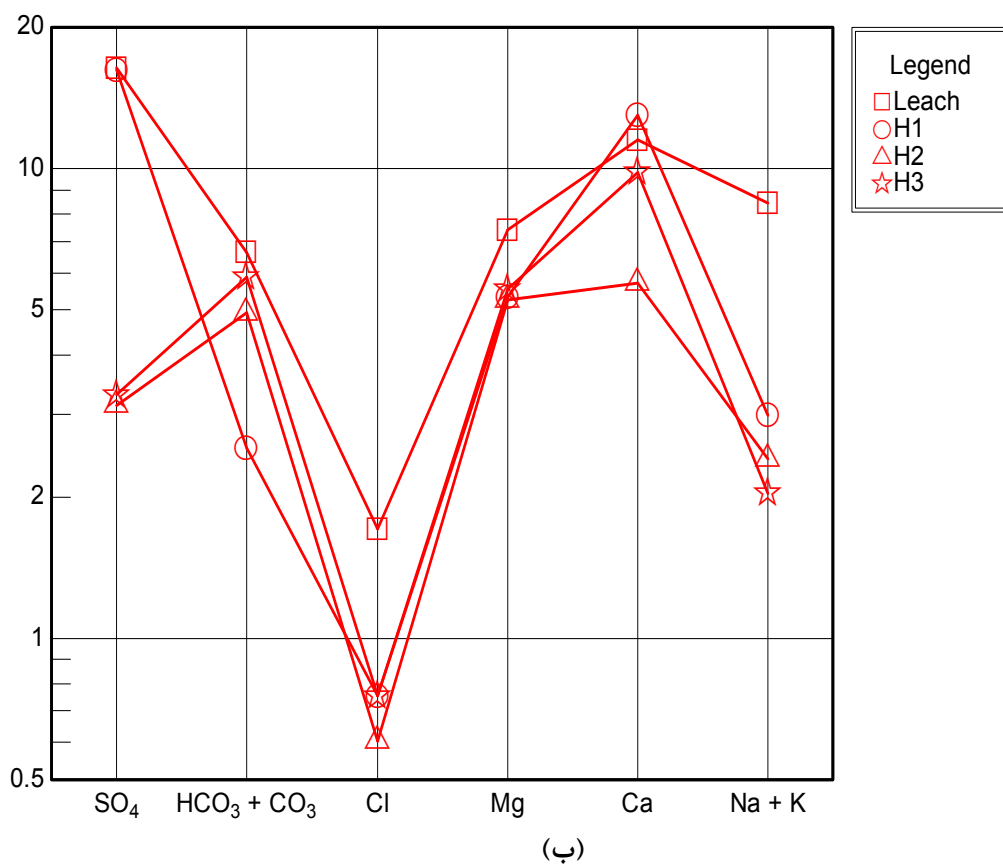
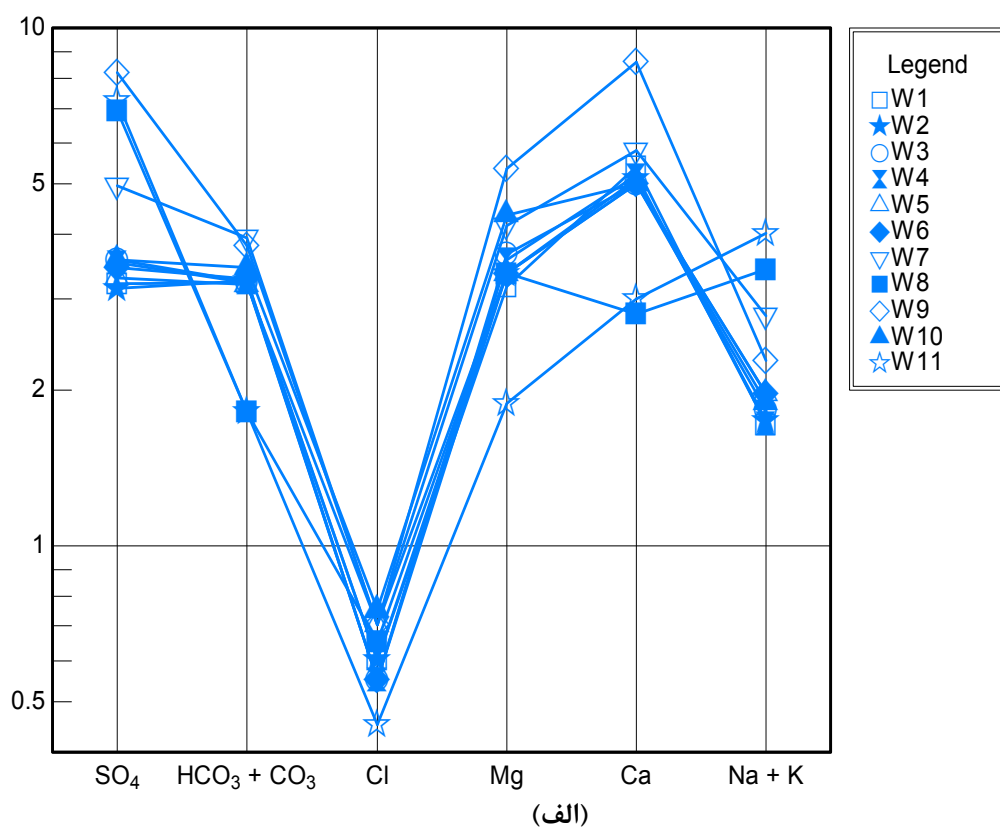
شکل ۴-۶. نمودار شولر برای تمام نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه.

در نمونه W11 و نمونه W8، ترتیب قرارگیری کاتیون‌ها و آنیون‌ها به ترتیب زیر می‌باشد:



در زهاب‌ها ترتیب حضور یون‌های عمده به صورت زیر می‌باشد (شکل ۴-۷ ب):





شکل ۴-۷. نمودار شولر مربوط به نمونه‌های آبی رودخانه (الف) و زهاب‌ها (ب) در منطقه مورد مطالعه.

▪ در نمونه H2، $Ca > Mg > HCO_3 + CO_3 > SO_4 > Na + K > Cl$.

▪ در نمونه H3، $Ca > HCO_3 + CO_3 > Mg > SO_4 > Na + K > Cl$.

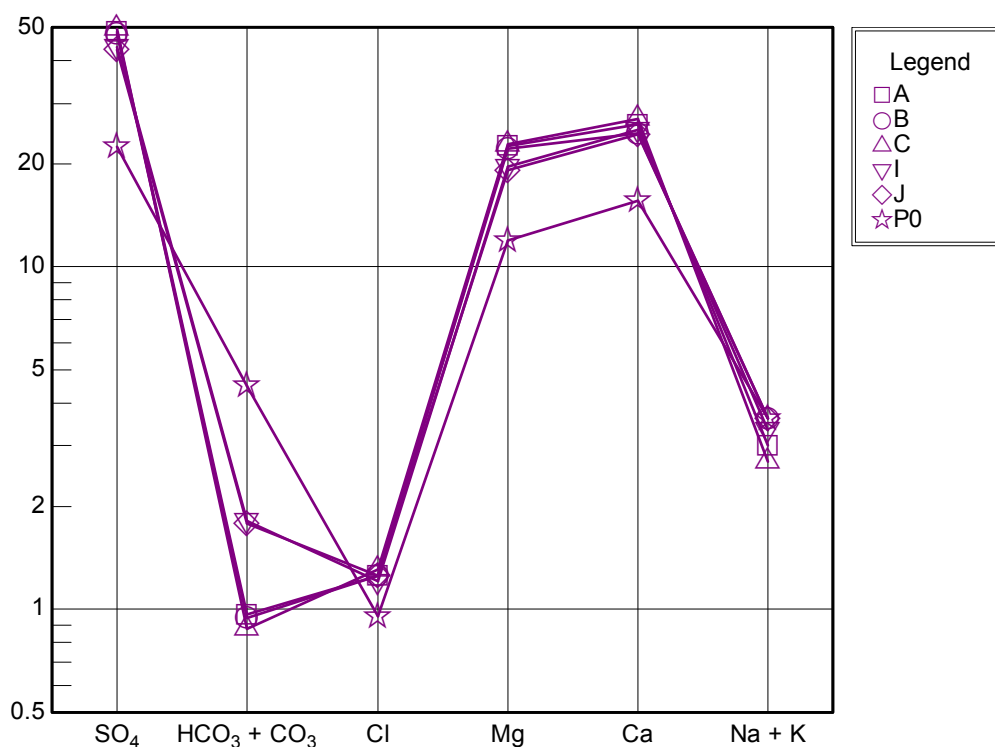
در نمونه‌های آب حوضچه‌ها ترتیب غلظت یون‌ها به صورت زیر است (شکل ۴-۸)،

▪ در نمونه‌های A، B و C، $SO_4 > Ca > Mg > Na + K > Cl > HCO_3 + CO_3$.

▪ در نمونه‌های I و J، $SO_4 > Ca > Mg > Na + K > HCO_3 + CO_3 > Cl$.

▪ در نمونه P0، $SO_4 > Ca > Mg > HCO_3 + CO_3 > Na + K > Cl$.

در نمونه‌های I و J که از حوضچه‌های سد باطله برداشت شد، افزایش آنیون بی‌کربنات و کربنات نسبت به حوضچه‌های آب فرآیندی (A، B و C) نشان از افزایش انحلال کانی‌های کربناته است، شیرابه دمپ و زهاب‌های حوضچه‌های جمع آوری آب فرآیندی در مجاورت دیوار بتنی زهکشی شده و به حوضچه انتهایی دیوار بتنی ریخته می‌شود که افزایش آنیون‌های کربنات و بی‌کربنات در حوضچه P0 به علت انحلال بیشتر کانی‌های کربناته به خصوص کلسیت و دولومیت در مسیر انتقال می‌باشد.



شکل ۴-۸. نمودار شولر نمونه‌های حوضچه‌های جمع آوری آب فرآیندی، ته‌نشینی و سد باطله در منطقه مورد مطالعه.

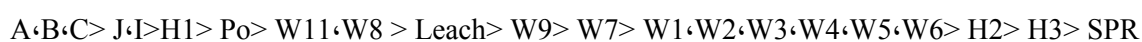
می‌باشد. در نمونه چشمه، ترتیب غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده محلول به صورت زیر می‌باشد:



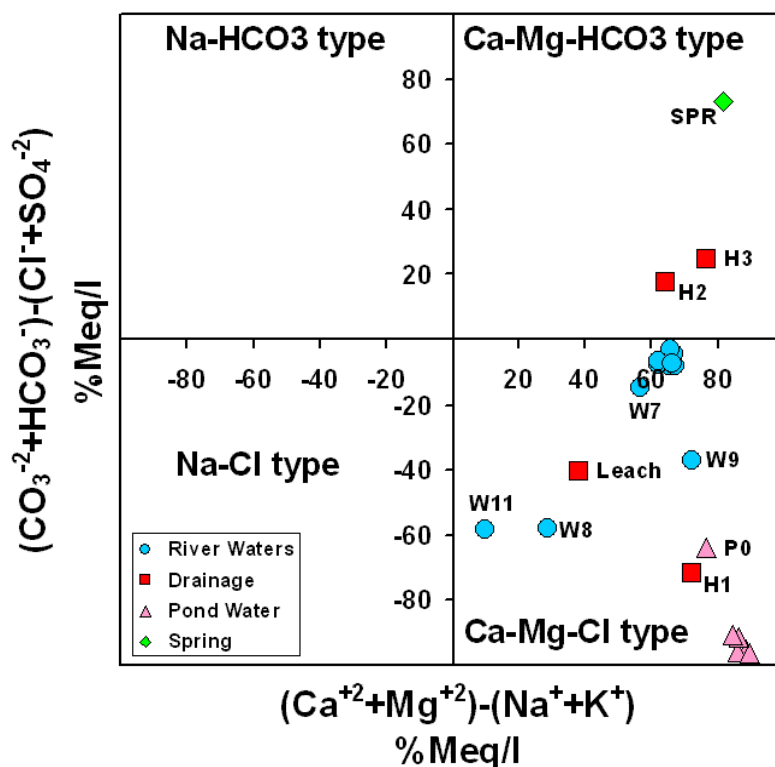
همان‌طور که در شکل ۴-۶ مشاهده می‌شود نمودار شولر مربوط به نمونه چشمه کاملاً متفاوت با سایر نمونه‌هاست، زیرا سایر نمونه‌ها از سیستم آب‌های سطحی برداشت شده، در حالی که نمونه چشمه از سیستم آب‌های زیرزمینی و در خارج از محدوده کارخانه است.

۴-۴-۴- نمودار چادها

در این پایان‌نامه از نمودار هیدروشیمیایی چادها (چادها، ۱۹۹۹) نیز برای بررسی وضعیت نمونه‌های آب در محدوده کارخانه استفاده شد. در این نمودار، کاتیون‌ها و آنیون‌ها در هر یک از نمونه‌ها به ترتیب نسبت به مجموع کاتیون‌ها و مجموع آنیون‌ها در آن نمونه به درصد میلی‌اکی‌والان (meq/L %) تبدیل شده و اختلاف بین مجموع درصد کاتیون‌های قلیایی خاکی ($Ca^{+2} + Mg^{+2}$) و مجموع درصد کاتیون‌های قلیایی ($Na^{+} + K^{+}$) در محور افقی و اختلاف بین مجموع درصد آنیون‌های قوی اسیدی ($SO_4^{-2} + Cl^{-}$) و مجموع درصد آنیون‌های اسیدی ضعیف روی محور عمودی بیان می‌شود. بر اساس نمودار چادها که در شکل ۴-۹ نیز قابل مشاهده است، در تمامی نمونه‌های آب منطقه غلظت فلزات قلیایی خاکی بیش از فلزات قلیایی بوده و در نتیجه غالب آب‌ها دارای سختی زیاد می‌باشند. با توجه به شکل ۴-۹، در نمونه‌های آبی منطقه مجموع آنیون‌های اسیدی قوی ($SO_4^{-2} + Cl^{-}$) به صورت زیر کاهش می‌یابد:



برای اینکه سهم هر یک از آنیون‌های اسیدی قوی SO_4^{-2} یا Cl^{-} در نمونه‌ها بهتر مشخص شود، نسبت مولی این آنیون‌ها (SO_4^{-2}/Cl^{-}) در هر سه سیستم آبی رودخانه، زهاب و حوضچه‌ها مطابق شکل ۴-۲ مقایسه گردید که بر این اساس نمونه‌های حوضچه‌ها بیشترین مقدار نسبت مولی سولفات به کلرید و نمونه‌های رودخانه کمترین مقادیر نسبت مولی سولفات به کلرید را دارا می‌باشند که ناشی از



شکل ۴-۹. نمودار چادها برای نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه.

برهم‌کنش بیشتر دانه‌های پیریت‌دار با آب در حوضچه‌ها و در نتیجه اکسایش پیریت می‌باشد. تفسیر آب‌های منطقه بر اساس نمودار چادها به صورت زیر می‌باشد:

▪ نمونه‌های SPR، H2 و H3 دارای تیپ Ca-Mg-HCO3 می‌باشند و نمونه چشمه (SPR) به

علت کربناته بودن در محدوده آب‌های تغذیه‌ای^۱ قرار می‌گیرد.

▪ سایر نمونه‌ها دارای تیپ Ca-Mg-Cl بوده و در محدوده تبادل یونی معکوس^۲ قرار دارند که

دلیل آن بیشتر بودن غلظت $(Ca^{+2}+Mg^{+2})$ نسبت به غلظت $(Na^{+}+K^{+})$ می‌باشد.

کل جامدات محلول، از اندازه‌گیری کل جامدات محلول باقی‌مانده از تبخیر حجم معینی آب به دست می‌آید و با میزان شوری آب و هدایت الکتریکی ارتباط مستقیم دارد. بر این اساس آب به لحاظ شوری یا شیرینی براساس میزان کل جامدات محلول به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شود (سازمان زمین‌شناسی آمریکا^۱، ۲۰۰۴):

^۱ Recharging water

^۲ Reverse ion exchange

- میزان کل جامدات محلول در آب شیرین کمتر از ۱۰۰۰ ppm می‌باشد.
- میزان کل جامدات محلول در آب با شوری کم بین ۱۰۰۰-۳۰۰۰ ppm می‌باشد.
- میزان کل جامدات محلول در آب با شوری متوسط بین ۳۰۰۰-۱۰۰۰۰ ppm می‌باشد.
- میزان کل جامدات محلول در آب بسیار شور بین ۱۰۰۰۰-۳۵۰۰۰ ppm است.

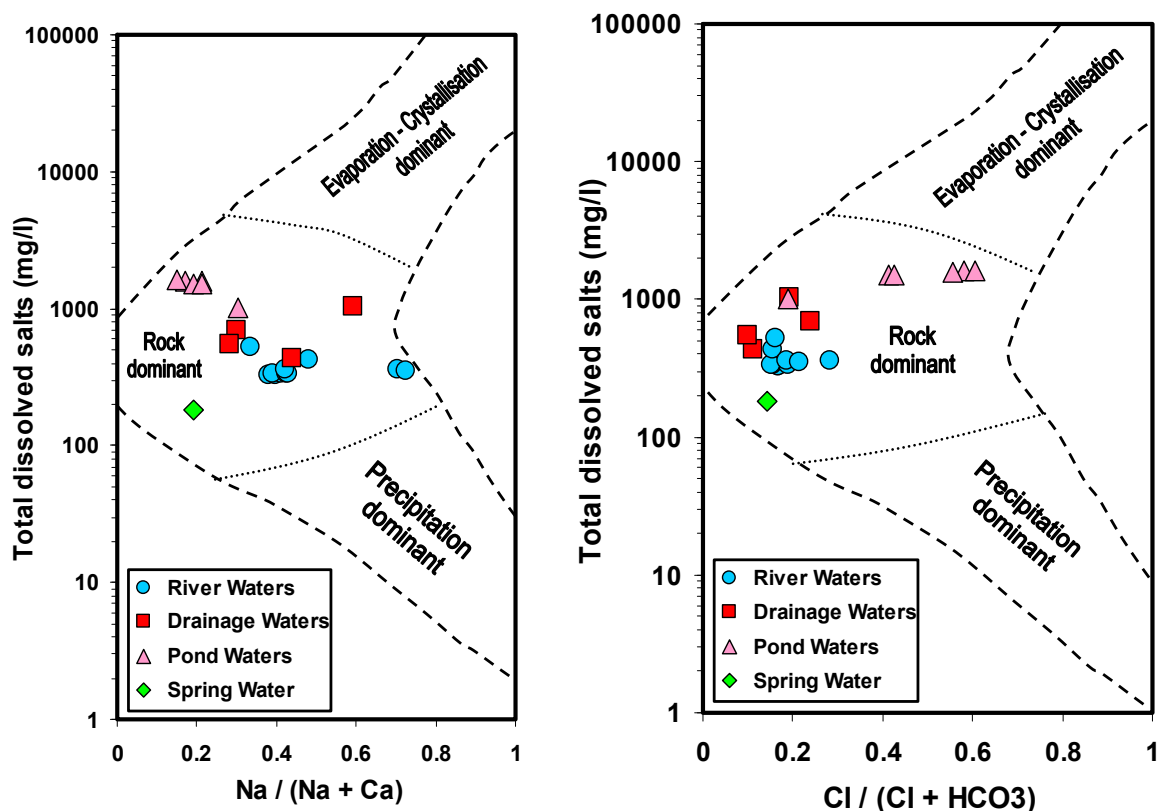
با توجه به طبقه‌بندی فوق، تمامی نمونه‌های حوضچه‌ها و در بین زهاب‌ها تنها نمونه شیرابه دمپ (Leach) شوری کم داشته، در حالی که تمام نمونه‌های رودخانه شیرین می‌باشند. در ادامه به بررسی علل شوری و منشا جامدات محلول در محیط‌های آبی پرداخته می‌شود.

۴-۴-۵- نمودار گیبس

یکی از نمودارهایی که در مطالعات متعدد هیدروژئوشیمیایی استفاده شده است نمودار گیبس می‌باشد که در شکل ۴-۱۰ مشاهده می‌شود (گیبس، ۱۹۷۰). در این نمودار نسبت غلظت مولی سدیم به مجموع غلظت مولی سدیم و کلسیم و نیز نسبت غلظت مولی آنیون کلرید به مجموع غلظت مولی کلرید و بی‌کربنات را به‌عنوان تنها یون‌های محلول روی محور افقی، در مقابل کل جامدات محلول (برحسب mg/L) روی محور عمودی در نظر می‌گیرند. هر چه کل جامدات محلول بیشتر باشد نمونه‌ها در بخش بلورشدگی و تبخیر قرار می‌گیرند (مانند آب دریاها و اقیانوس‌ها). با توجه به شکل ۴-۱۰ نتایج حاصل از نمودار گیبس را می‌توان به شکل زیر تفسیر کرد:

- نسبت $Na/(Na+Ca)$ در نمونه‌های رودخانه از $W1=0/33$ تا $W11=0/72$ ، در زهاب‌ها از $H3=0/28$ تا $Leach=0/59$ ، در حوضچه‌ها از $C=0/15$ تا $P0=0/3$ و در نمونه چشمه $SPR=0/19$ می‌باشد.
- نسبت $Cl/Cl+HCO_3$ در نمونه‌های رودخانه از $W6=0/15$ تا $W8=0/28$ ، در زهاب‌ها از $H3=0/1$ تا $H1=0/23$ ، در حوضچه‌ها از $P0=0/18$ تا $C=0/6$ و در نمونه چشمه $SPR=0/14$ می‌باشد.

¹ United States Geological Survey (USGS)

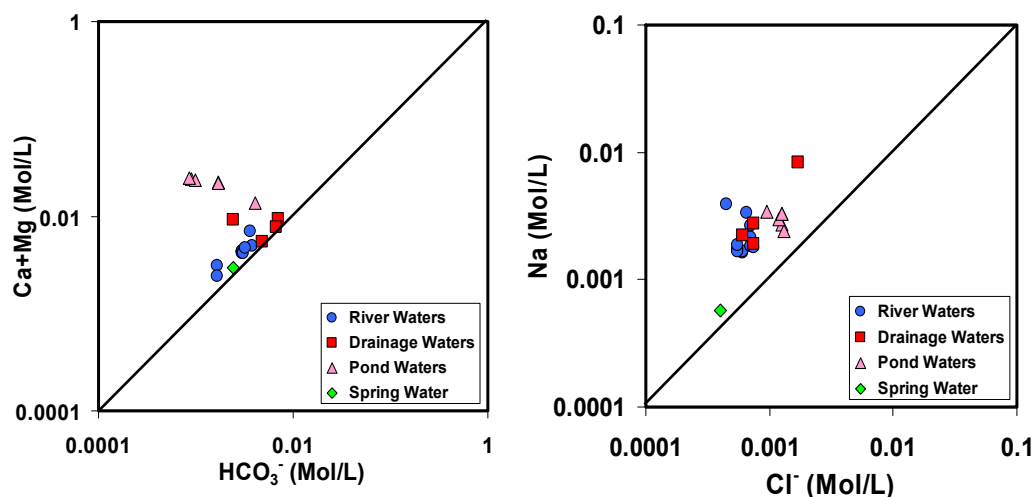


شکل ۴-۱۰. نمودار گیبس برای نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه.

▪ برهم‌کنش سنگ‌ها و آب مهم‌ترین عامل موثر بر کیفیت سیستم‌های آبی می‌باشد.

با توجه به نسبت مولی $Na/Cl=1$ در نتیجه انحلال هالیت در آب و نسبت مولی $(Ca+Mg)/HCO_3=1$ برای انحلال دولومیت و کلسیت در آب (سینگ و همکاران، ۲۰۰۵) و شکل ۴-۱۱ نتایج زیر حاصل شد:

- نسبت Na/Cl در نمونه‌های رودخانه از $W10=2/4$ تا $W11=8/7$ ، در زهاب‌ها از $H3=2/5$ تا $Leach=4/8$ ، در حوضچه‌ها از $C=1/8$ تا $P0=3/5$ و در نمونه چشمه $SPR=1/4$ می‌باشد.
- نسبت $(Ca+Mg)/HCO_3$ در نمونه‌های رودخانه از $W7=1/3$ تا $W9=1/9$ ، در زهاب‌ها از $H1=3/8$ تا $H2=1/13$ ، در حوضچه‌ها از $P0=3/3$ تا $C=29/2$ و در نمونه چشمه $SPR=1/2$ می‌باشد.



شکل ۴-۱۱. مقایسه نسبت‌های مولی کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده محلول در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه.

- شاید انحلال سیلیکات‌های سدیم‌دار مهم‌ترین عامل افزایش غلظت سدیم در نمونه‌های W11 نسبت به سایر نمونه‌های رودخانه، نمونه Leach نسبت به سایر نمونه‌های زهاب و نمونه P0 نسبت به سایر نمونه‌های حوضچه‌ها باشد (سینگ و همکاران، ۲۰۰۵).
- انحلال کربنات‌ها، شامل کلسیت و دولومیت مهم‌ترین عامل افزایش غلظت کلسیم و منیزیم در نمونه‌های W9 نسبت به سایر نمونه‌های رودخانه، نمونه H1 نسبت به سایر نمونه‌های زهاب و نمونه C نسبت به سایر نمونه‌های حوضچه‌ها می‌باشد.

۴-۵- اثرات یون‌های عمده و پارامترهای فیزیکی - شیمیایی بر محیط زیست

۴-۵-۱- تاثیر بر سلامت انسان

استانداردهای موجود در رابطه با یون‌های اصلی و پارامترهای فیزیکی - شیمیایی در جدول ۴-۲ آورده شده است. به جز کلسیم، سایر مقادیر در جدول، حداکثر مطلوب غلظت پارامترها در آب می‌باشد. به جز تغییرات pH در آب آشامیدنی که اثرات خطرناکی بر سلامت انسان دارد، افزایش غلظت سایر یون‌های اصلی از حداکثر مطلوب غلظت، اثراتی مانند تغییر طعم، بو، مزه و افزایش سختی در پی دارد. تنها غلظت سولفات و منیزیم در منطقه بالاتر از استانداردهای آب آشامیدنی ایران و جهان می‌باشند که ناشی از اثر کارخانه ذغال‌شویی بر کیفیت آب‌های منطقه است (جدول ۴-۲).

جدول ۴-۲. مقایسه نمونه‌های آبی منطقه با استانداردهای آب آشامیدنی ملی و جهانی برای مقادیر یون‌های اصلی و فاکتورهای فیزیکی-شیمیایی آب.

پارامترهای فیزیکی-شیمیایی	میانگن رودخانه	میانگن زهاب‌ها	میانگین حوضچه‌ها	استاندارد ایران (۱۳۸۸)	سازمان بهداشت جهانی (۲۰۰۸)	آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا ^۱ (۲۰۰۹)
pH	۸/۰۸	۷/۵۲	۷/۴۴	۶/۵-۹	۶/۵-۸	۶/۵-۸/۵*
سختی کل	۱۹۴/۵۴	۲۹۰	۹۴۰	-	۵۰۰	-
هدایت الکتریکی	۶۰۷	۱۱۲۸	۲۴۳۷	-	-	-
کل جامدات محلول	۳۶۴/۵	۶۷۶	۱۴۶۵/۸	-	۱۰۰۰	-
سولفات	۲۲۲/۵۴	۴۶۹/۲	۲۰۴۱/۲	۴۰۰	۲۵۰	۲۵۰*
کلرید	۲۱/۹۴	۳۳/۷۲	۴۲/۵	۴۰۰	۲۵۰	۲۵۰*
بی کربنات	۱۷۷/۸	۳۲۰/۲۵	۱۰۴/۲	-	-	-
کربنات	۱۳/۲	۱۱/۴	۱۲/۱	-	-	-
کلسیم	۱۰۱/۶۳	۲۰۰	۴۷۶	۳۰۰ ^a	۳۰۰ ^a	-
منیزیم	۴۳/۶۳	۷۱/۴	۲۳۹	۳۰ ^a	-	-
سدیم	۵۰/۸۹	۸۷/۴۵	۶۹/۳۴	۲۰۰	۲۰۰	-
پتاسیم	۳/۳۲	۶/۳	۱۱/۴	-	-	-

غلظت همه یون‌ها و سختی کل بر حسب mg/L و هدایت الکتریکی بر حسب $\mu\text{S}/\text{cm}$ می‌باشد.

* آیین نامه ثانویه آب آشامیدنی^۲.

^a حداکثر غلظت مجاز.

- مقداری تعیین نشده است.

۴-۵-۲- تاثیر بر تاسیسات بتنی

تغییرات غلظت سولفات و مقادیر pH از محصولات معمول و همراه با فعالیت‌های معدنی می‌باشد که از عوامل اصلی خوردگی بوده که تاثیر منفی بر پایداری و دوام تاسیسات بتنی دارند. مقدار pH مساوی ۵ و اسیدپته کل ۲۵ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم خاک حالتی با قابلیت خوردگی بالا فراهم می‌نماید (بیلی^۳، ۱۹۸۰). سولفات موجود در خاک، آب زیرزمینی و جریان‌های خروجی از معدن قابلیت خوردگی بسیار زیادی بر روی بتن حاصل از سیمان پرتلند داشته و با ترکیب با اجزاء اصلی سیمان به شکل کلی C_3A ، سولفوآلومینات کلسیم را تشکیل می‌دهد. این واکنش با انبساط و

¹ USEPA

² Secondary Drinking Water Regulations (SDWR)

³ Bealy

شکست‌های ناگهانی بتن همراه می‌شود. اگر بتن حجیم و فاقد منافذ باشد، فعالیت به طور سطحی می‌باشد مانند زنگ زدگی سطحی فلزات، ولی در صورت نفوذپذیری بتن واکنش به عمق بتن نفوذ کرده و دوام بتن را به سرعت کاهش می‌دهد. تاثیر میزان سولفات (بر حسب ppm) موجود در آب بر تاسیسات بتنی به شکل زیر می‌باشد (بیلی، ۱۹۸۰):

- میزان سولفات بین ۰ تا ۱۵۰، قابل چشم‌پوشی،
- میزان سولفات بین ۱۵۰ تا ۱۵۰۰، مثبت،
- میزان سولفات بین ۱۵۰۰ تا ۱۰۰۰۰، شدید،
- میزان سولفات بیشتر از ۱۰۰۰۰، خیلی شدید.

بر این اساس تمام نمونه‌های رودخانه، به ترتیب از کمترین مقدار سولفات در نمونه $W1=150/72 \text{ mg/L}$ تا بیشترین مقدار در $W9=393/6 \text{ mg/L}$ اثر مثبت و کمرنگی بر تاسیسات بتنی دارند. در بین نمونه‌های زهاب که از مجاورت دیوار بتنی کارخانه به رودخانه وارد می‌شوند نمونه‌های $H1=780/4 \text{ mg/L}$ ، $H3=158/4 \text{ mg/L}$ و $Leach=788/1 \text{ mg/L}$ اثر مثبتی و پررنگ‌تری بر دیوار بتنی دارند. تمام نمونه‌های حوضچه‌ها به جز حوضچه P0 از کمترین مقدار سولفات در حوضچه $J=2064 \text{ mg/L}$ تا بیشترین مقدار در حوضچه $C=2366 \text{ mg/L}$ اثر شدیدی ممکن است بر تاسیسات بتنی کارخانه داشته باشند. خصوصاً حوضچه P0 با سولفات 1074 mg/L که در مجاورت دیوار بتنی و در قسمت انتهایی دمپ قرار دارد در صورت تماس تاثیر مثبتی بر دیوار بتنی حائل بین زهاب‌ها و رودخانه خواهد داشت.

۴-۶- تعیین خاصیت اسیدی و قلیایی نمونه‌های آب منطقه

آب‌های موجود در محدوده معادن ذغال و یا کارخانه‌های ذغال‌شویی ممکن است خاصیت اسیدی و یا قلیایی داشته باشند که در هر دو صورت به طور جدی زیست بوم‌های موجود در محیط‌های آبی مورد تهدید قرار می‌گیرند. سمیت، خوردگی، قابلیت رسوب‌گذاری، فلزات و سایر اجزاء محلول در آب عواملی می‌باشند که شدیداً بر کیفیت آب‌های معدنی و منابع آبی مرتبط با آنها تاثیرگذار هستند. اگر

میزان خاصیت اسیدی نمونه آب یا زهاب بیش از خاصیت قلیایی آن باشد، زهاب اسیدی^۱ می‌باشد و به طور شاخص دارای غلظت‌های بالایی از سولفات، آهن، آلومینیم، منگنز و سایر یون‌ها می‌باشد. منبع اصلی خاصیت اسیدی زهاب، اکسایش پیریت در معرض اکسیژن هوا است ولی هیدرولیز آهن، آلومینیم و منگنز محلول بر خاصیت اسیدی زهاب تاثیرگذار است. اگر خاصیت قلیایی زهاب برابر یا بیشتر از خاصیت اسیدی آن باشد زهاب قلیایی یا خنثی^۲ می‌باشد. ممکن است همچنان غلظت‌های زیادی از سولفات، آهن، آلومینیم و منگنز در زهاب قلیایی موجود باشد. معمولاً زهاب‌های قلیایی در نتیجه خنثی شدن زهاب اسیدی به وسیله کانی‌های کربناته مانند کلسیت ودولومیت ایجاد می‌شوند. انحلال کانی‌های کربناته علاوه بر کاهش دادن خاصیت اسیدی زهاب به سمت خنثی، باعث راسب و خارج شدن فلزات محلول مانند آهن و آلومینیم از فاز محلول می‌شود. خنثی شدن زهاب اسیدی معمولاً بر غلظت سولفات محلول در زهاب بی‌تاثیر است و در زهاب‌های قلیایی نیز همچنان میزان غلظت سولفات بالا است. میزان اسیدی بودن ریزش‌های جوی در هر منطقه کاملاً متأثر از میزان ترکیب‌های CO₂ یا SO₂ موجود در جو منطقه می‌باشد. میزان اسیدی بودن باران بر میزان آنیون‌های بی‌کربنات (HCO₃) و سولفات (SO₄) در نمونه‌های آب برداشت شده تاثیر اندکی می‌گذارد که در بعضی مطالعات با تجزیه آب باران منطقه این تاثیر مد نظر قرار گرفته است (لینچ^۳، ۱۹۹۰؛ پیترز^۴ و بونلی^۵، ۱۹۸۲). در تحقیق حاضر از نقش آب باران بر تغییرات آنیونی نمونه‌های آبی برداشت شده در منطقه چشم‌پوشی شد.

۴-۶-۱- محاسبه خاصیت اسیدی

برای تعیین نوع زهاب‌ها و آب‌های موجود در محدوده کارخانه (اسیدی یا قلیایی)، نقش فلزات محلول که قابلیت تولید اسید در نتیجه هیدرولیز را دارند باید در نظر گرفت. یون Fe²⁺ طی اکسایش و به دنبال آن هیدرولیز ۲ مول اسید تولید نموده و نیز هیدروکسید آهن نامحلول از محلول خارج می‌شود

¹ Acid Mine Drainage (AMD)

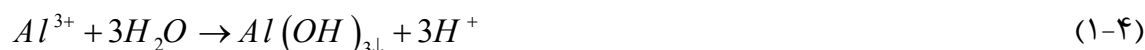
² Natural or Alkaline Mine Drainage (NAMD)

³ Lynch

⁴ Peters

⁵ Bonelli

(رابطه ۲-۴). واکنش هیدرولیز آلومینیم مطابق رابطه ۴-۱ در زیر آمده است. همچنین یون Mn^{2+} طی اکسایش و به دنبال آن هیدرولیز، ۲ مول اسید و رسوب پیرولوویت (MnO_2) تولید می‌نماید (رابطه ۴-۲).



از این رو با توجه به ضرایب استوکیومتری تولید اسید در واکنش‌های فوق و جرم مولی فلزات آهن، آلومینیم و منگنز با استفاده از فرمول زیر میزان خاصیت اسیدی نمونه‌ها محاسبه می‌شود (هدین^۱ و همکاران، ۱۹۹۴؛ هیکینن^۲ و همکاران، ۲۰۰۹):

$$Acidity_{calculated} = 50 \left[\frac{2Fe^{2+} + 3Fe^{3+}}{55.8} + \frac{3Al^{3+}}{27} + \frac{2Mn^{2+}}{54.9} + (10^{3-pH}) \right] \quad (3-4)$$

مقادیر محاسبه شده اسیدیته برای نمونه‌های آبی در محدوده کارخانه ذغال‌شویی در جدول ۳-۴ آورده شده است. همچنین با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی خاصیت اسیدی اندازه‌گیری می‌شود که این روش‌ها با یکدیگر اندکی متفاوت می‌باشند. یکی از روش‌های آزمایشگاهی استفاده از پراکسید هیدروژن و حرارت برای اکسید کردن آهن و منگنز و سپس تیترسنجی^۳ با باز تا مقدار pH، ۸/۲ یا ۸/۳ است (آژانس حمایت از محیط زیست آمریکا^۴، ۱۹۷۹؛ انجمن بهداشت عمومی آمریکا^۵، ۱۹۸۰؛ انجمن روش‌های آزمایشگاهی آمریکا^۶، ۱۹۹۴).

۴-۶-۲- محاسبه خاصیت قلیایی

خاصیت قلیایی عبارت است از توانایی مقاومت نمونه در مقابل اضافه‌شدن اسید قوی به آن. برای اندازه‌گیری میزان قلیاییت در نمونه‌ها از روش تیتراسیون با اسید در آزمایشگاه و یا از دستگاه

¹ Hedin

² Heikkinen

³ Titration

⁴ U.S.EPA

⁵ APHA

⁶ ASTM

تیتراژ قابل حمل در محل نمونه برداری استفاده می‌شود (آکابزا^۱ و همکاران، ۲۰۰۹؛ هیکینن و همکاران، ۲۰۰۹). در تیتراژی pH نقش مهمی در برآورد میزان قلیاییت دارد، ولی در مورد زهاب‌های قلیایی با محدوده pH بیشتر از ۵ باید به غلظت فلزات آلومینیم، آهن و منگنز محلول در نمونه‌ها نیز توجه داشت. کانی‌ها از جمله سیلیکات‌ها نیز در قلیاییت نمونه آب موثر می‌باشند ولی کربنات‌ها و به خصوص دو آنیون بی‌کربنات (HCO_3^-) و کربنات (CO_3^{2-}) بیشترین نقش در خاصیت قلیایی نمونه آب را عهده دارند. هر مول کربنات، طبق واکنش‌های ۴-۴ و ۵-۴ دو مول اسید را خنثی می‌نماید.



هر مول بی‌کربنات، طبق واکنش ۵-۵، یک مول اسید را خنثی کرده و دی‌اکسید کربن آب پوش ($CO_2(aq)$) را آزاد می‌نماید.



قلیاییت بر اساس واحد یک اکی والان جرم $CaCO_3$ در یک کیلوگرم محلول بیان می‌شود و جرم مولی $CaCO_3$ ، ۱۰۰/۹ گرم می‌باشد. هر مول $CaCO_3$ ، طبق رابطه ۴-۶ دو مول اسید را خنثی می‌نماید.



با توجه به ضرایب استوکیومتری واکنش‌های فوق و غلظت مولی کربنات و بی‌کربنات (مولال) قلیاییت، در واحد میلی‌گرم کلسیت بر کیلوگرم محلول ($mg CaCO_3/Kg Solution$)، یا میلی‌گرم کلسیت بر لیتر محلول ($mg CaCO_3/L Solution$) از رابطه ۴-۷ به دست می‌آید.

$$Alkalinity = 1000 \times \frac{50.05}{(1 - 10^{-6} \times TDS)} \times \left([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \right) \quad (7-4)$$

¹ Akabzza

برای محاسبه خاصیت قلیایی بر اساس رابطه ۴-۷ از نرم افزار Rock Ware (Aq.QA) نسخه ۱/۱ استفاده شد. مقادیر محاسبه شده قلیاییت برای نمونه‌های آبی در محدوده کارخانه ذغال‌شویی در جدول ۴-۳ آورده شده است. در جدول ۴-۳ با کم کردن مقدار قلیائیت از میزان اسیدیته محاسبه شده می‌توان تا خاصیت خالص اسیدی یا قلیایی نمونه را مشخص کرد (کایربی^۱ و کراوتا^۲، ۲۰۰۵). با توجه به جدول ۴-۳ تمامی نمونه‌های منطقه قلیایی خالص می‌باشند. در بین نمونه‌های رودخانه، نمونه W7 بیشترین خاصیت قلیایی (Alk=۱۹۶/۱) و نمونه W9 بیشترین خاصیت اسیدی (Acid=۱/۵۷) را نشان دادند. در بین زهاب‌ها، نمونه Leach بیشترین خاصیت قلیایی (Alk=۳۳۲) و اسیدی (Acid=۳/۰۷) را نشان داد و در نمونه‌های حوضچه‌ها، P0 بیشترین خاصیت قلیایی (Alk=۲۲۳/۸) و نمونه J بیشترین خاصیت اسیدی (Acid=۱/۹۲) را دارد. در این بین زهاب‌ها و نمونه حوضچه P0 به دلیل اختلاط بیشتر با سنگ‌ها و کانی‌های کربناته بیشترین میزان قلیائیت خالص را از خود نشان دادند. خاصیت قلیایی خالص نمونه‌های رودخانه نیز نسبتاً بالاست و قابلیت بالایی در خنثی کردن اسیدیته زهاب‌های ورودی به رودخانه دارد.

۴-۷- میزان فلزات محلول در نمونه‌های منطقه

۴-۷-۱- مقایسه میزان فلزات محلول در محیط‌های آبی کارخانه

یکی دیگر از عوامل تاثیرگذار زهاب اسیدی بر کیفیت آب، میزان فلزات محلول در زهاب می‌باشد. با توجه به نمودار باکس پلات (شکل ۴-۱۳) ترتیب میانگین غلظت عناصر عبارت است از:

▪ نمونه‌های رودخانه: $Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Ni > As > Co$

▪ نمونه‌های زهاب: $Mn > Fe > Al > Cu > Zn > Pb > As > Ni > Co$

▪ نمونه‌های حوضچه‌ها: $Mn > Al > Fe > Zn > Cu > Ni > Co > Pb > As$

فلزات منگنز، آهن، آلومینیم، روی و مس بیشترین غلظت را در نمونه‌های آب به خود اختصاص داده‌اند. براین اساس به بررسی تغییرات غلظت فلزات نقاط نمونه‌برداری در سه محیط آبی می‌پردازیم:

¹ Kirby

² Cravotta

جدول ۴-۳. مقادیر قلیائیت و اسیدیته محاسبه شده و قلیائیت خالص در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه.

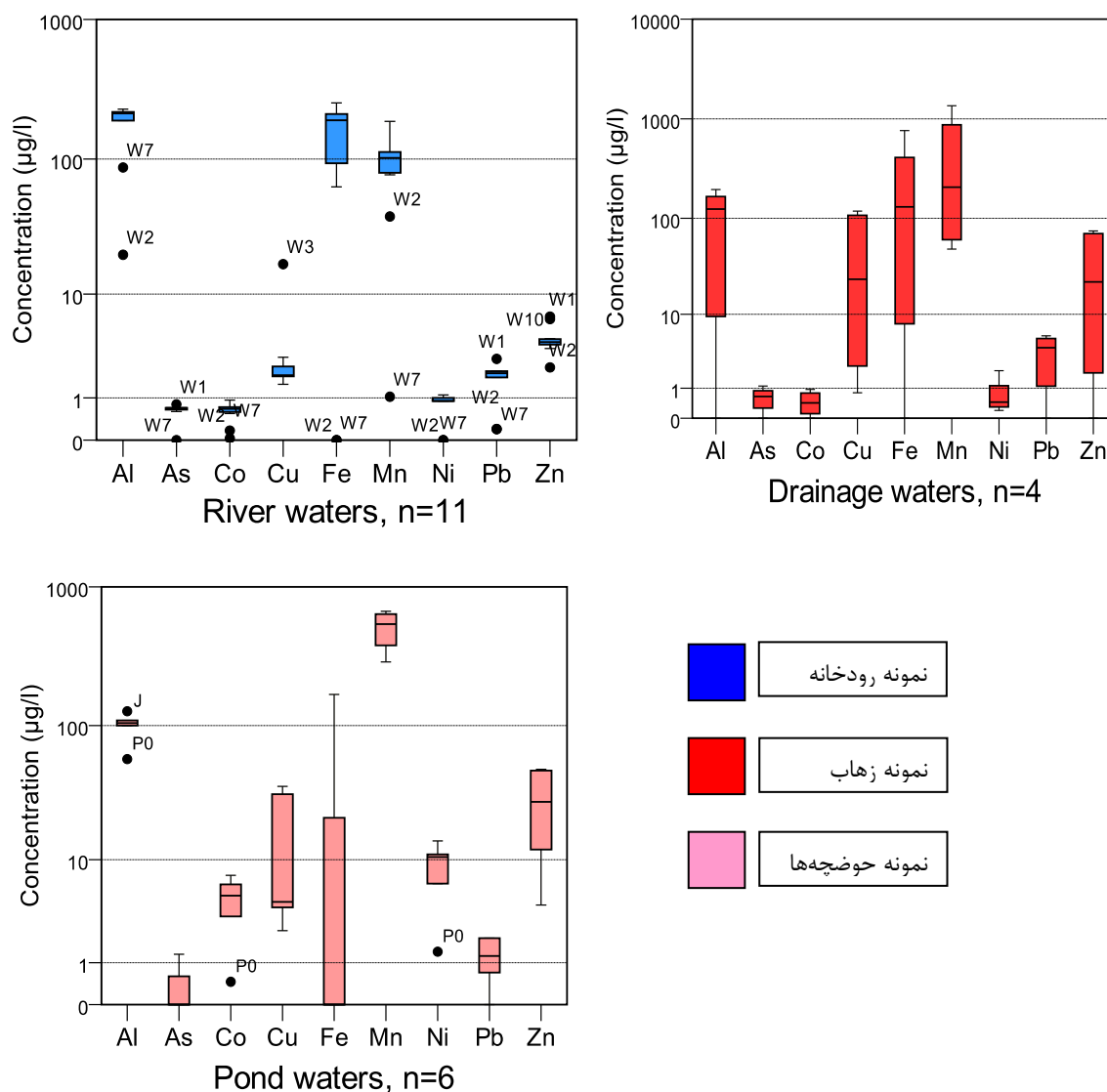
نمونه	pH	قلیائیت	اسیدیته	قلیائیت خالص ^۱
W1	۸/۱۴	۱۶۱	۱/۳۵	۱۵۹/۶۵
W2	۸/۱۸	۱۶۲/۴	۰/۱۸	۱۶۲/۲۲
W3	۸/۱۶	۱۶۱/۷	۱/۱۸	۱۶۰/۵۲
W4	۸/۱۳	۱۶۱	۱/۴	۱۵۹/۶
W5	۸/۱۸	۱۵۹/۴	۱/۳۴	۱۵۸/۰۶
W6	۸/۱۲	۱۶۳/۹	۱/۳	۱۶۲/۶
W7	۷/۹۱	۱۹۶/۱	۰/۴۸	۱۹۵/۶۲
W8	۸/۰۵	۹۰/۵	۱/۳۶	۸۹/۱۴
W9	۷/۹۳	۱۸۹/۶	۱/۵۷	۱۸۸/۰۳
W10	۸/۰۶	۱۷۲/۱	۱/۴۷	۱۷۰/۶۳
W11	۸/۰۶	۹۰/۵۳	۱/۳۳	۸۹/۲
Leach	۷/۲۴	۳۳۲	۳/۰۷	۳۲۸/۹۳
H1	۷/۸۴	۱۲۷/۱	۱/۲۱	۱۲۵/۸۹
H2	۷/۸۵	۲۴۶/۹	۰/۸۷	۲۴۶/۰۳
H3	۷/۱۶	۲۹۳/۵	۱/۰۲	۲۹۲/۴۸
A	۷/۲۶	۴۸/۱۶	۱/۴۹	۴۶/۶۷
B	۷/۲	۴۷/۰۳	۱/۶۵	۴۵/۳۸
C	۷/۳۴	۴۳/۸۷	۱/۲۴	۴۲/۶۳
I	۷/۸۳	۹۰/۶	۱/۷۵	۸۸/۸۵
J	۷/۲۸	۸۸/۹	۱/۹۲	۸۶/۹۸
Po	۷/۷۷	۲۲۳/۸	۰/۸۴	۲۲۲/۹۶
SPR	۸/۰۹	۱۲۸/۷	۰/۵	۱۲۸/۲

قلیائیت، اسیدیته و قلیائیت خالص بر حسب (mgCaCO₃/L) می باشد، حداقل و حداکثر به شکل پر رنگ.

■ منگنز

در نمونه‌های رودخانه، کمترین غلظت منگنز در نمونه W7=۱/۰۴ ppb و بیشترین مقدار در نمونه W9=۱۸۶/۷ ppb، در زهاب‌ها کمترین غلظت در نمونه H2=۴۸/۶۶ ppb و بیشترین مقدار در نمونه Leach=۱۳۵۳ ppb و در نمونه‌های حوضچه‌ها کمترین مقدار P0=۲۸۸/۳ ppb و بیشترین مقدار در J=۶۶۷/۶ ppb مشاهده شد. میانگین غلظت منگنز در نمونه‌های حوضچه‌ها (۵۰۹/۷۵ ppb) به ترتیب

¹ Net Alkalinity



شکل ۴-۱۳. نمودار باکس پلات مربوط به غلظت فلزات محلول در محیط‌های آبی در محدوده کارخانه ذغال‌شویی.

بیشتر از میانگین غلظت‌ها در زهاب‌ها (۵۰۹/۱۳ ppb) و رودخانه (۹۵/۳۴۷ ppb) بود.

■ آلومینیم

در نمونه‌های رودخانه، کمترین غلظت آلومینیم در نمونه $W2=20$ ppb و بیشترین مقدار نمونه $W10=228$ ppb، در زهاب‌ها کمترین غلظت در نمونه $Leach=109$ ppb و بیشترین مقدار در نمونه $H1=195$ ppb و در نمونه‌های حوضچه‌ها کمترین مقدار $P0=57$ ppb و بیشترین مقدار در $J=127$ ppb مشاهده شد. میانگین غلظت آلومینیم در نمونه‌های رودخانه (۱۸۹/۰۲ ppb) به ترتیب بیشتر از میانگین غلظت‌ها در زهاب‌ها (۱۴۸/۳۳ ppb) و حوضچه‌ها (۱۰۰/۳ ppb) بود.

■ آهن

در نمونه‌های رودخانه، کمترین غلظت آهن در نمونه $W6=63$ ppb و بیشترین مقدار نمونه $W8=253$ ppb، در زهاب‌ها کمترین غلظت در نمونه $H2=77$ ppb و بیشترین مقدار در نمونه $Leach=763$ ppb و در نمونه‌های حوضچه‌ها کمترین مقدار $I=21$ ppb و بیشترین مقدار در $B=168$ ppb مشاهده شد. میانگین غلظت آهن در نمونه‌های زهاب ($353/3$ ppb) به ترتیب بیشتر از میانگین غلظت‌ها در رودخانه ($181/77$ ppb) و حوضچه‌ها ($94/5$ ppb) بود.

دامنه تغییرات (Max-Min) غلظت عناصر که در شکل ۴-۱۳ با فاصله کلاک‌های بالا و پایین هر میله مشخص می‌شود در نمونه‌های زهاب و حوضچه‌ها بیشتر از رودخانه می‌باشد که ممکن است از تماس بیشتر با کانی‌ها و در پی آن افزایش غلظت فلزات و یا تغییر شرایط محیطی مانند افزایش pH و در نتیجه کاهش غلظت فلزات محلول ایجاد شده باشد. شیرابه دمپ (Leach) که به حوضچه (P0) در انتهای دیوی باطله ریخته و سپس به رودخانه مجاور تخلیه می‌شود دارای بیشترین مقادیر فلزات محلول می‌باشد، که در فلزات زیر مشخص تر می‌باشد: (غلظت‌ها بر حسب $\mu\text{g/L}$ است)

$\text{Mn}(1353) > \text{Fe}(763) > \text{Cu}(118/2) > \text{Al}(109) > \text{Zn}(74/2) > \text{Pb}(5/7) > \text{As} > \text{Ni} > \text{Co}$

غلظت عناصر فوق در آب از هوازدگی پیریت در محل دیو و هوازدگی و انحلال کانی‌های در مسیر زهاب ناشی شده است. فراوانی فلزات در آب علاوه بر مقاومت کانی‌های سولفیدی مانند پیریت موجود در دمپ در برابر هوازدگی، به تحرک عناصر در فاز محلول نسبت به تغییرات pH نیز وابسته است. منشاء اولیه منگنز مربوط به کانی‌های کربناته منگنزدار موجود در دمپ است. مقادیر کم منگنز برای مجموعه زیستی^۱ موجود در محیط آبی و طبیعت پیرامون آن سمی است (آدریانو، ۱۹۸۶؛ لزی^۲ و همکاران، ۲۰۰۰). آلودگی منگنز در زهاب‌های معدنی به عنوان نگرانی عمده مورد توجه قرار نگرفته است. با این وجود در برخی مطالعات، سیستم‌های تصفیه آب به منظور حذف منگنز از زهاب اسیدی

^۱ Biota

^۲ Lasier

معدن مورد استفاده قرار گرفته است (رز^۱ و همکاران، ۲۰۰۳). بیشترین غلظت منگنز در زهاب‌های معادن ذغال فعال در آمریکا ۲ میلی‌گرم بر لیتر ($200 \mu\text{g/L}$) می‌باشد (رز و همکاران، ۲۰۰۳). غلظت منگنز در تمامی نمونه‌های حوضچه‌ها و دو نمونه زهاب (Leach و HI) از حد ارائه شده بیشتر است که لزوم تصفیه این زهاب‌ها قبل از تخلیه به رودخانه دلیل را می‌طلبد.

۴-۷-۲- نمودار فیکلین

چهار مکانیسم در تغییرات غلظت فلزات در زهاب‌های اسیدی موثر است (چاپمن^۲ و همکاران، ۱۹۸۳):

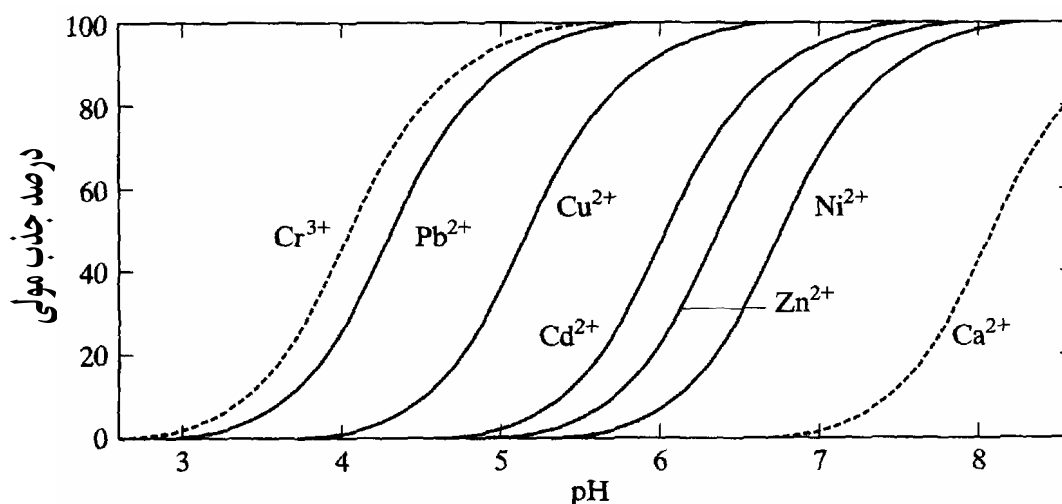
- (۱) رقیق شدن در نتیجه ورود جریان‌های آبی،
 - (۲) ته‌نشینی و تشکیل رسوبات ثانویه،
 - (۳) جذب گونه‌های محلول به وسیله جامدات تازه تشکیل شده (هیدروکسیدهای آهن و منگنز)،
 - (۴) جذب گونه‌های محلول به وسیله مواد معلق موجود مانند رس‌ها (تبادل کاتیونی).
- جذب فلزات توسط ذرات معلق نقش عمده‌ای در کنترل تحرک فلزات محلول در زهاب‌های موجود در سایت‌های معدنی و ذخایر کانی‌ها دارد. مقدار فلزات (مانند روی، مس، سرب و غیره) و عناصر (مانند آرسنیک) جذب شده بستگی به: (۱) میزان ذرات معلق زهاب، (۲) میزان pH آب، (۳) گونه و غلظت فلز یا آرسنیک موجود در زهاب دارد (اسمیت^۳ و همکاران، ۱۹۹۴). به عنوان مثال روی فراوان‌ترین فلز در اکثر کانسارها بوده و تحرک نسبتاً زیادی در زهاب‌های ناشی از هوازدگی داشته و بر خلاف سرب و مس با توجه به تغییرات pH به سرعت جذب ذرات معلق زهاب نمی‌شود (شکل ۴-۱۴). در نتیجه در اکثر نمونه‌های آبی در محدوده کارخانه ذغال‌شویی روی (Zn) فلز پایه غالب (دارای بیشترین غلظت) است. نقش pH در تغییرات غلظت فلزات محلول در محیط‌های آبی کارخانه به وضوح در شکل ۴-۱۵ قابل مشاهده است.

▪ محدوده تغییرات pH در تمامی نمونه‌های منطقه بین ۷/۱۶ تا ۸/۱۸ می‌باشد.

¹ Rose

² Chapman

³ Smith

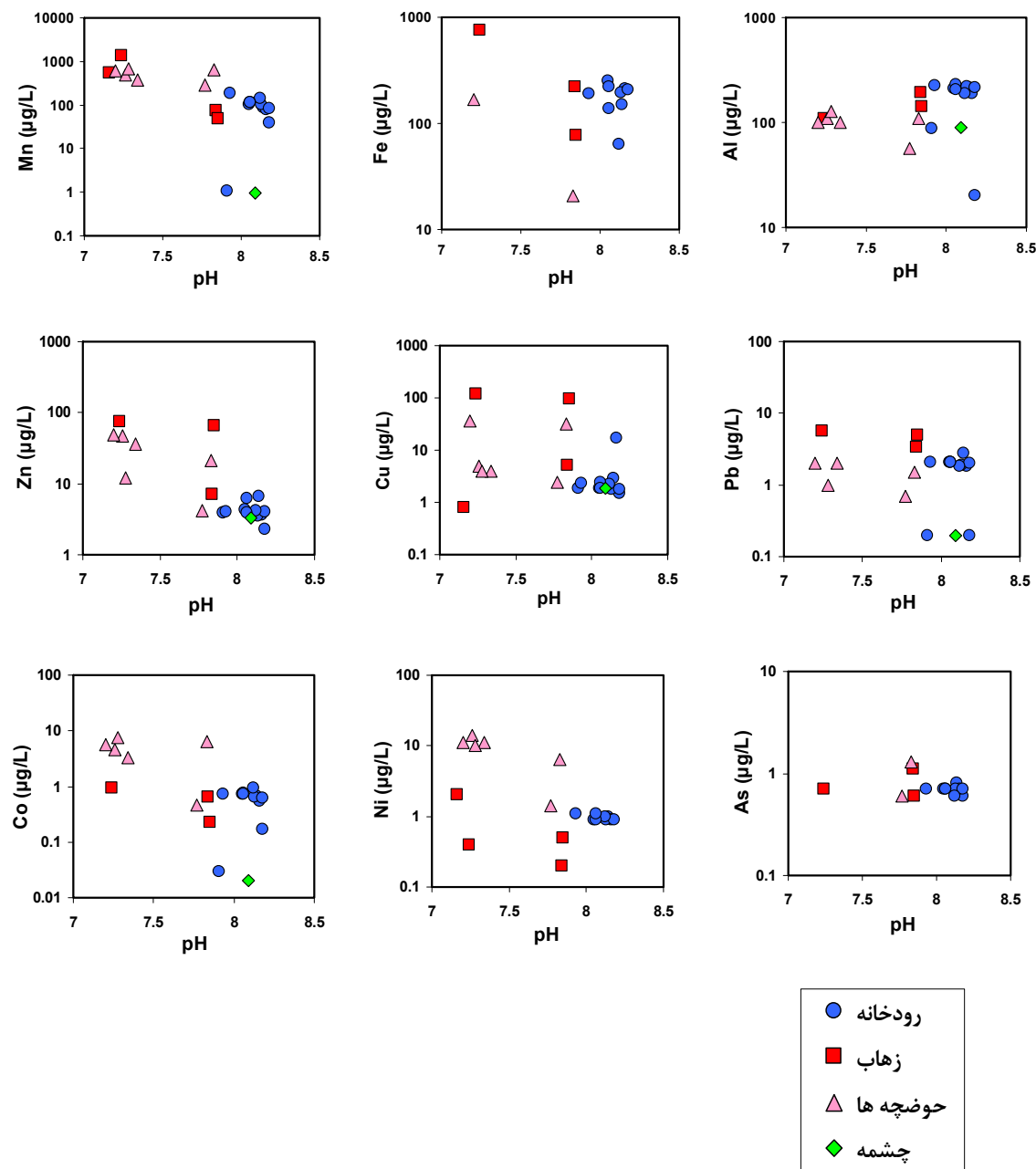


شکل ۴-۱۴. جذب کاتیون‌های فلزی به عنوان تابعی از pH (استام و مورگان، ۱۹۹۶).

- در نمونه‌های زهاب و حوضچه‌ها کاهش غلظت فلزات در فاز محلول با افزایش pH به خوبی مشاهده می‌شود.
 - در نمونه‌های رودخانه با توجه به بازه تغییرات کوچک pH، بین ۷/۹۱ تا ۸/۱۸ روند معکوس غلظت فلزات در مقابل افزایش pH کمتر قابل تشخیص است.
 - عنصر آرسنیک بر خلاف سایر فلزات به صورت یونی در محلول، نمی‌باشد و تغییرات pH بر غلظت آن روند خاصی ندارد.
 - در نمونه‌های آب منطقه تغییرات غلظت آلومینیم در مقابل pH روند خاصی نشان نمی‌دهد.
- تغییرات در شیمی تیپ‌های آب منطقه بر اساس میزان فلزات محلول با استفاده از نموداری که در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است بررسی می‌شود. نمودار شکل ۴-۱۶ که نمودار فیکلین^۱ نیز نامیده می‌شود، مجموع فلزات پایه شامل روی (Zn)، مس (Cu)، سرب (Pb)، کادمیم (Cd)، کبالت (Co) و نیکل (Ni) را در مقابل pH رسم می‌نماید (پلاملی^۲ و همکاران، ۱۹۹۹). نمودار فیکلین نقش کنترل‌کننده‌های زمین‌شناسی بر روی شیمی زهاب‌ها و آب‌های خروجی معدن یا کانسارها را بررسی

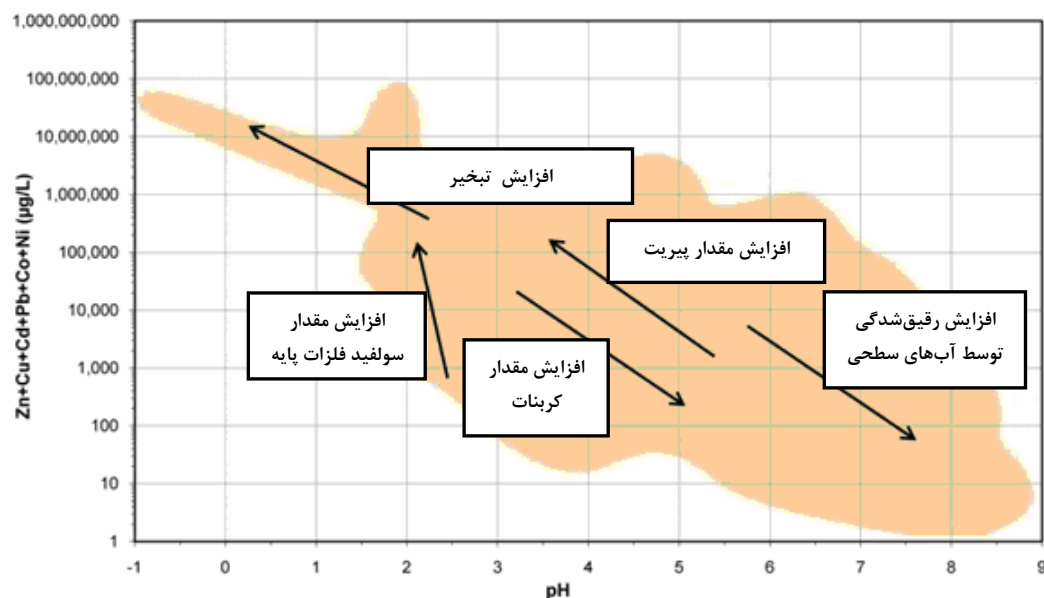
¹ Ficklin

² Plumlee



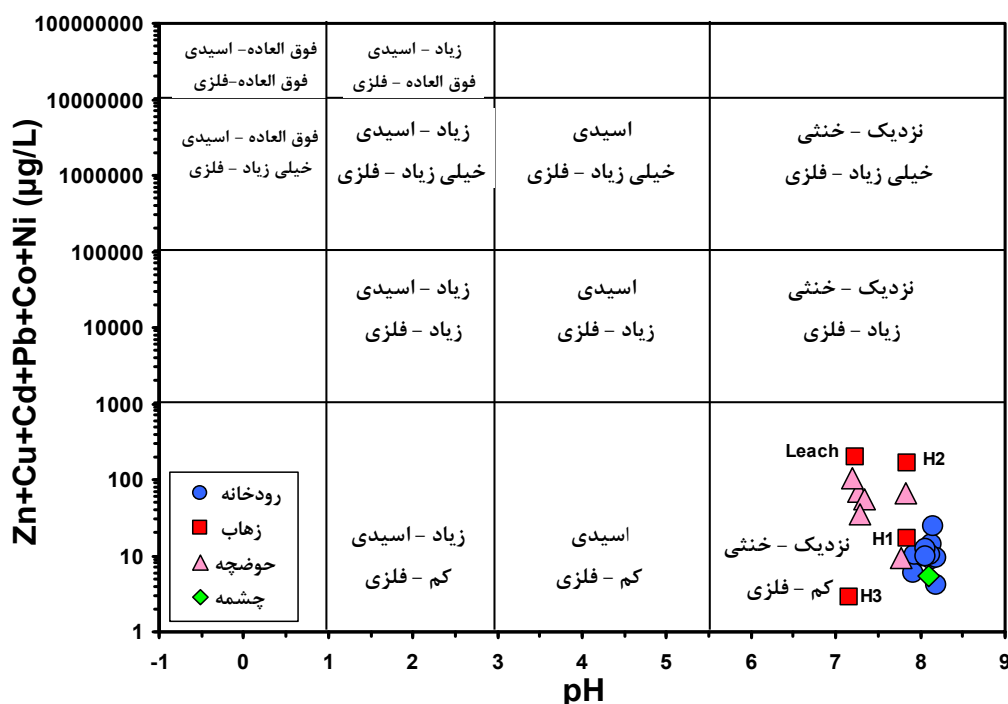
شکل ۴-۱۵. تغییرات pH در مقابل غلظت فلزات و عناصر محلول در نمونه‌های آب منطقه.

می‌نماید. فلزات پایه به جای فلزات فراوان‌تر مانند آهن (Fe)، منگنز (Mn) و آلومینیم (Al)، انتخاب شدند زیرا در نتیجه کنترل‌کننده‌های زمین‌شناسی متفاوت، این فلزات بیشترین تغییرات را از خود نشان داده‌اند. بر اساس نمودار فیکلین، کنترل‌کننده‌های زمین‌شناسی که بر کیفیت آب خروجی اثر می‌گذارند عبارتند از: رقیق‌شدگی به وسیله آب‌های سطحی، میزان تبخیر آب‌ها، میزان پیریت، مقدار



شکل ۴-۱۶. عوامل اصلی کنترل‌کننده کیفیت آب معادن بر اساس نمودار فیکلین (پلاملی و همکاران، ۱۹۹۹).

کانی‌های سولفیدی فلزات پایه، میزان کانی‌های کربناته (شکل ۴-۱۶). نمونه‌های آبی محدوده مورد مطالعه فلزات محلول کمی داشته و pH تمامی نمونه‌ها بالاتر از ۷ است. بر اساس نمودار فیکلین همه نمونه‌های آبی کارخانه ذغال‌شویی در محدوده نزدیک به خنثی-کم فلز (Near neutral-Low metal) قرار دارند. در بین نمونه‌ها، دو نمونه از زهاب‌ها (Leach و H2) بیشترین میزان فلزات محلول را داشته و هر دو به رودخانه وارد می‌شوند. به ترتیب نمونه زهاب H3، نمونه چشمه، نمونه‌های رودخانه و حوضچه‌ها کمترین میزان فلز محلول را دارند (شکل ۴-۱۷). بر اساس نمودار فیکلین (شکل ۴-۱۶)، پایین بودن میزان پیریت در ذغال‌های ورودی کارخانه و دیپوی باطله، پایین بودن میزان کانی‌های سولفیدی فلزات پایه و برعکس بالا بودن میزان کانی‌های کربناته همراه با ذغال و نیز دمپ باطله، پایین بودن میزان تبخیر و پر باران بودن منطقه (افزایش نسبت آب به خاک)، کنترل‌کننده‌های زمین‌شناسی محتمل بر کیفیت آب منطقه می‌باشد. پیش‌بینی نمودار فیکلین در مورد کنترل‌کننده‌های کیفیت آب باید با دقت تفسیر و بررسی شوند.



شکل ۴-۱۷. تغییرات غلظت فلزات پایه در آب‌های محدوده کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه نسبت به pH.

۸-۴- اثرات فلزات سنگین بر کیفیت آب آشامیدنی

خاصیت اسیدی زهاب باعث انحلال و تحرک فلزات و شبه‌فلزات در محیط‌های آبی می‌شود، زهاب‌های خنثی یا قلیایی نیز حاوی مقادیر قابل توجهی عناصر بالقوه سمی می‌باشند و لزوم بررسی میزان آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به عناصر بالقوه سمی را بیان می‌دارد. شاخص‌های کیفیت آب^۱ جایگزین مناسبی برای مقایسه ساده نمونه‌ها با استانداردها می‌باشد. این اندیس‌ها ابزاری مفید و قابل فهم در ارتباط با وسعت آلودگی فراهم می‌نمایند که مورد استفاده کارشناسان و مدیران در مسیر اقدامات بازسازی^۲ قرار می‌گیرد. سرطان، آسیب‌های کلیوی، مرض کبد، نارسایی‌های عصبی و ژنتیکی از جمله بیماری‌ها و عوارض خطرناک ناشی از عناصر بالقوه سمی بر انسان می‌باشد که در برخی مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است (عباسی و همکاران، ۱۹۹۸؛ جانسن، ۱۹۹۸؛ میلر و همکاران، ۲۰۰۴؛ لاشین و همکاران، ۲۰۰۸).

^۱ Water Quality Indices (WQIs)

^۲ Remediation

۴-۸-۱- شاخص آلودگی فلز سنگین^۱

شاخص آلودگی فلز سنگین یکی از شاخص‌های ارزیابی آلودگی آب است و در مطالعات بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است (موهان^۲ و همکاران، ۱۹۹۹؛ بویان^۳ و همکاران، ۲۰۱۰؛ گیری^۴ و همکاران، ۲۰۱۰). این شاخص از رابطه (۴-۸) به دست می‌آید.

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (۴-۸)$$

که در آن:

W_i : ضریب وزنی فلز سنگین i ،

Q_i : جزء اندیسی برای هر فلز سنگین i ،

در رابطه ۴-۸، W_i از معکوس مقدار استاندارد فلز سنگین i (S_i) به دست می‌آید (موهان و همکاران، ۱۹۹۶). جزء اندیس Q_i برای هر فلز سنگین i از رابطه ۴-۹ محاسبه می‌شود:

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - I_i|}{(S_i - I_i)} \times 100 \quad (۴-۹)$$

که در آن:

M_i : مقدار فلز سنگین i در نمونه،

I_i : مقدار ایده‌ال یا حداکثر غلظت مطلوب^۵ فلز سنگین i ،

S_i : مقدار استاندارد یا حداکثر غلظت مجاز^۶ برای فلز سنگین i ،

با توجه به علامت قدر مطلق در صورت کسر رابطه ۴-۹، مقدار جزء اندیس Q برای فلز سنگین i همواره عددی مثبت است. همه فلزات بالقوه سمی نبوده و حضور برخی از فلزات مانند Fe، Cu و Zn

^۱ Heavy metal pollution index

^۲ Mohan

^۳ Bhuiyan

^۴ Giri

^۵ Maximum Contaminant Level Goal (MCLG)

^۶ Maximum Contaminant Level (MCL)

در محیط‌های آبی تا حد، حداکثر غلظت مطلوب برای انسان مفید می‌باشد. در محاسبه این شاخص، حداکثر غلظت مطلوب و مجاز فلزات سنگین، از استانداردهای ملی یا جهانی آب آشامیدنی استخراج می‌شود. در این پژوهش از استاندارد شماره ۱۰۵۳ آب آشامیدنی ایران استفاده شد (موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ۱۳۸۸). استاندارد ملی ایران با توجه به تجدید نظر جدید، منطبق با استاندارد سازمان بهداشت جهانی^۱ در سال ۲۰۰۸ می‌باشد (سازمان بهداشت جهانی، ۲۰۰۸). در جدول ۴-۴ مقایسه‌ای بین غلظت عناصر در نمونه‌های آب منطقه با استاندارد آب آشامیدنی ایران و سایر استانداردهای جهانی آب آشامیدنی صورت گرفته است، در این مقایسه فقط حداکثر غلظت مطلوب و مجاز عناصر آمده است (آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۲، ۲۰۰۹). حد تشخیص آلوده بودن آب به فلز سنگین بر اساس شاخص آلودگی فلز سنگین، مقدار ۱۰۰ می‌باشد و نمونه‌هایی که مقادیر محاسبه شده بیشتر از ۱۰۰ ($HPI > 100$) داشته باشند آلوده به فلز سنگین بوده و نمونه‌های با مقادیر کمتر ($HPI < 100$) فاقد آلودگی به فلز سنگین می‌باشند. از این‌رو، آب‌های آلوده به فلز سنگین نباید برای آشامیدن مورد استفاده قرار گیرند. شاخص آلودگی فلز سنگین برای نمونه‌های آب در محدوده کارخانه ذغال‌شویی و بر اساس غلظت فلزات سنگین Ni, Cu, Zn, Pb, Mn, Fe و Al محاسبه شد (جدول ۴-۵). در محاسبه این شاخص نکات ذیل در نظر گرفته شد:

- فلزات سنگین فوق به عنوان بهترین نماینده تاثیر کارخانه بر آب‌های منطقه انتخاب شدند.
- به علت افزایش غلظت فلزات سنگین آهن، آلومینیم و منگنز در محدوده کارخانه، از این فلزات در محاسبه شاخص استفاده شد.
- فلز کادمیم به علت پایین‌تر بودن از حد تشخیص در محاسبات استفاده نشد.
- از فلز کبالت در محاسبه شاخص فوق صرف‌نظر شد، زیرا حداکثر غلظت مجاز کبالت در استانداردهای آب‌های آشامیدنی ملی و جهانی یافت نشد و نیز آرسنیک به علت خاصیت شبه‌فلزی در محاسبه شاخص استفاده نشد.

¹ World Health Organisation (WHO)

² USEPA

جدول ۴-۴. مقایسه غلظت نمونه‌های آب منطقه با استانداردهای آب آشامیدنی ملی و جهان برای عناصر سمی و غیر سمی.

عنصر	میانگن رودخانه	میانگن زهاب‌ها	میانگین حوضچه‌ها	استاندارد شماره ۱۰۵۳ ایران (۱۳۸۸)	سازمان بهداشت جهانی (۲۰۰۸)	آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (۲۰۰۹)
	حداکثر غلظت مجاز ^۱	حداکثر غلظت مجاز	حداکثر غلظت مطلوب			
Al	۱۸۲/۰۹	۱۴۸/۳۳	۱۰۰/۳۳	۱۰۰-۲۰۰	-	۵۰-۲۰۰*
As	۰/۶۹	۰/۸	۰/۹۵	۱۰	۱۰	۱۰
B	۸۵/۲۷	۱۳۱	۲۶۴/۶۶	۵۰	۵۰	-
Ba	۸۲/۱۳	۱۴۶/۵۴	۶۳/۱۲	۷۰	۲۰۰	۲۰۰
Cd	-	-	-	۳	۳	۵
Cr	-	-	-	۵۰	۵۰	۱۰
Cu	۳/۴۱	۵۵/۳۷	۱۳/۸۱	۲۰۰	۲۰۰	۱۰۰۰*
Fe	۱۸۱/۷۷	۳۵۳/۳۳	۹۴/۵	۳۰۰	-	۳۰۰*
Hg	-	-	-	۶	۶	۲
Mn	۹۵/۳۴	۵۰۹/۱۳	۵۰۹/۷۵	۱۰۰	۴۰۰	۵۰*
Mo	۰/۳۴	۰/۸۲	۲/۱۶	۷۰	۷۰	-
Ni	۰/۹۶	۰/۷۷۵	۸/۹۶	۷۰	۷۰	-
Pb	۱/۷۳	۴/۶۶	۱/۴۴	۱۰	۱۰	-
Sb	۱/۱۵	۱/۰۹	۱/۵۷	۲۰	۲۰	۶
Se	۱/۰۷	۱/۳۳	۳/۵۵	۱۰	۱۰	۵۰
V	۰/۲۸	۰/۴۵	۰/۲	۱۰۰	-	-
Zn	۴/۲۴	۴۹/۰۶	۲۸/۰۵	۳۰۰	-	۵۰۰۰*

غلظت همه عناصر بر حسب $\mu\text{g/L}$ می باشد.

* آیین‌نامه ثانویه آب آشامیدنی^۲.

- پایین‌تر از حد تشخیص^۳ روش ICP-MS.

▪ شاخص بر اساس حداکثر غلظت مطلوب و مجاز فلزات سنگین در استاندارد شماره ۱۰۵۳ آب

آشامیدنی ایران (۱۳۸۸) محاسبه شد (جدول ۴-۴).

^۱ Maximum Allowed Concentration (MAC=MCL)

^۲ Secondary Drinking Water Regulations (SDWR)

^۳ Detection Limit

▪ حداکثر غلظت مجاز برای فلزات سنگین Fe و Zn به ترتیب $S_{Fe}=1000 \mu\text{g/L}$ و $S_{Zn}=15000 \mu\text{g/L}$ استفاده شد (گیری و همکاران، ۲۰۱۰).

مقادیر شاخص آلودگی فلز سنگین در نمونه‌های آب کارخانه مطابق جدول ۴-۵ محاسبه شد که به ترتیب نمونه‌های W1 با $HPI=28/17$ و W2 با $HPI=5/84$ در بین نمونه‌های رودخانه، Leach با $HPI=9/5$ و H3 با $HPI=8/02$ و در بین نمونه‌های حوضچه‌ها B با $HPI=22/01$ و P0 با $HPI=9/5$ بیشترین و کمترین مقدار شاخص آلودگی فلز سنگین را دارند. مقادیر شاخص برای تمام نمونه‌ها کمتر از ۱۰۰ می‌باشد و نمونه شیرابه دمپ Leach بیشترین مقدار را در بین تمام نمونه‌های آبی داشت.

۴-۸-۲- شاخص سنجش فلز سنگین^۱

شاخص سنجش فلز سنگین، شاخص دیگری برای ارزیابی میزان فلز سنگین در آب می‌باشد (ادت^۲ و همکاران، ۲۰۰۲؛ بویان و همکاران، ۲۰۱۰؛ حاجی زاده و همکاران، ۲۰۱۰). این شاخص از رابطه ۴-۱۰ محاسبه می‌شود.

$$HEI = \sum_{i=1}^n \frac{H_c}{H_{Mac}} \quad (4-10)$$

که در آن:

H_c : غلظت فلز سنگین در نمونه آب،

H_{Mac} : حداکثر غلظت مجاز فلز سنگین در آب آشامیدنی،

در این شاخص حد بحرانی برای تشخیص بالا بودن فلز سنگین آب عدد یک می‌باشد. اگر مقدار $HEI > 1$ باشد میزان فلز سنگین آب نسبت به استاندارد بالا ارزیابی می‌شود. شاخص سنجش فلز سنگین در واقع غنی‌شدگی فلزات سنگین در آب را نسبت به حداکثر مجاز بررسی می‌کند. شاخص سنجش فلز سنگین برای نمونه‌های آب در محدوده کارخانه ذغال‌شویی و بر اساس حداکثر غلظت

¹ Heavy metal evaluation index

² Edet

مجاز فلزات سنگین Ni، Cu، Zn، Pb، Mn، Fe و Al در استاندارد آب آشامیدنی ایران محاسبه شد (جدول ۴-۵). در این بررسی به نمونه‌های W9 (HEI=۱/۹۹) و W2 (HEI=۰/۲۲) در بین نمونه‌های رودخانه، Leach (HEI=۵/۳۳) و H2 (HEI=۱/۴) در بین زهاب‌ها و در بین نمونه‌های حوضچه‌ها B و J (HEI=۲/۵۴) و P0 (HEI=۱/۱) به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار شاخص سنجش فلز سنگین را دارند. غلظت فلز آلومینیم ناشی از هوازدگی آلومینوسیلیکات‌ها در نمونه‌های رودخانه بالا می‌باشد که باعث بیشتر شدن شاخص نسبت به عدد ۱ شده است. به منظور تشخیص میزان حساسیت این شاخص به میزان غلظت فلزات سنگین در فرمول آن و نیز به منظور تشخیص صحیح‌تر نقاط دارای بیشترین آلودگی فلز سنگین، شاخص سنجش فلز سنگین بدون در نظر گرفتن غلظت آلومینیم دوباره محاسبه شد (جدول ۴-۵). در شکل ۴-۱۸ ب شاخص سنجش فلز سنگین با و بدون در نظر گرفتن غلظت آلومینیم مقایسه شده است، همان طور که از شکل پیداست، میزان فلز سنگین در شیرابه دمپ (Leach) و حوضچه‌های A، B، C، I و J بالا ارزیابی شد که فلز منگنز سهم عمده‌ای در این ارزیابی دارد.

۴-۸-۳- درجه آلودگی^۱

درجه آلودگی مانند شاخص سنجش فلز سنگین محاسبه می‌شود با این تفاوت که برای تشخیص آلودگی آب به انواع عناصر مختلف اعم از فلزی یا غیرفلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این شرط که حداکثر غلظت مجاز برای عنصر مورد نظر در آب مشخص باشد (بکمن^۲ و همکاران، ۱۹۹۷؛ بویان، ۲۰۱۰). درجه آلودگی از رابطه (۴-۱۱) محاسبه می‌شود.

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi} \quad (4-11)$$

که C_{fi} از رابطه (۴-۱۲) به دست می‌آید.

^۱Degree of Contamination

^۲ Backman

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Mac}} \quad (12-4)$$

که در آن:

C_{Ai} : غلظت عنصر در نمونه آب،

C_{Mac} : حداکثر غلظت مجاز عنصر در استاندارد آب آشامیدنی،

درجه آلودگی به سه دسته زیر تقسیم‌بندی می‌شود (بکمن و همکاران، ۱۹۹۷؛ ادت و همکاران، ۲۰۰۲؛ بویان ۲۰۱۰):

▪ $C_d < 1$ درجه آلودگی پایین،

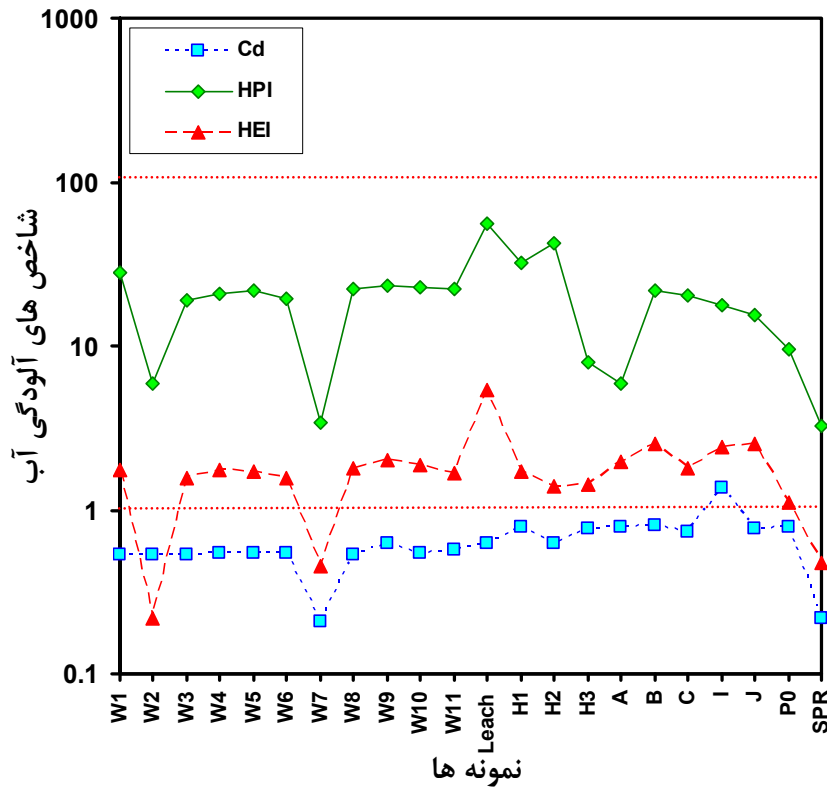
▪ $1 < C_d < 3$ درجه آلودگی متوسط،

▪ $C_d > 3$ درجه آلودگی بالا،

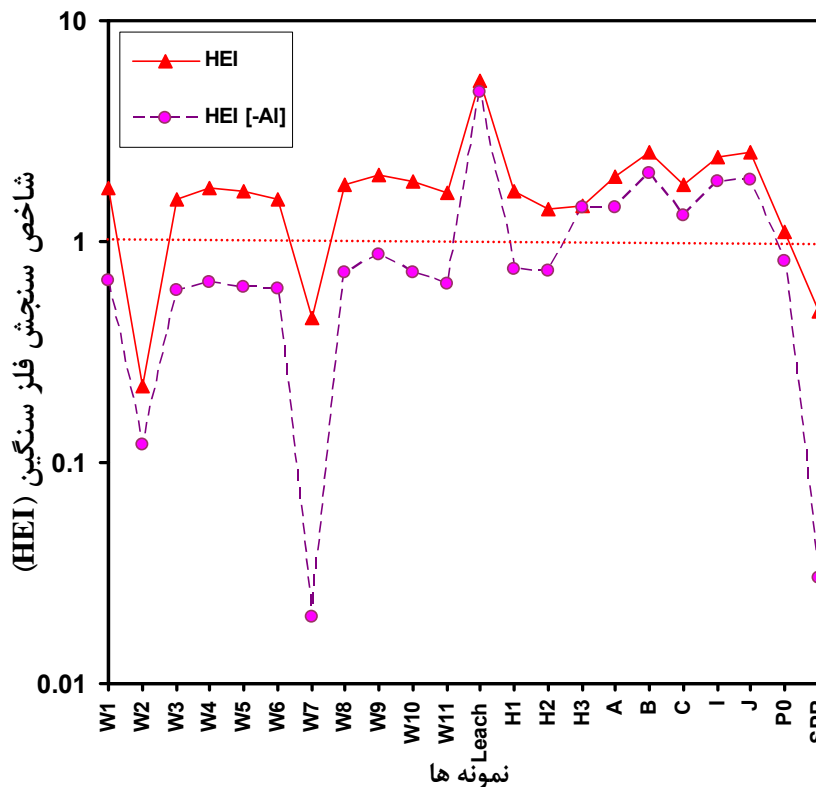
عناصر Ni, Pb, Ba, As, Cr, Se, Cd, Sb, Hg, Mo, B و V به عنوان عناصر شیمیایی معدنی سمی در استاندارد آب آشامیدنی ایران تعریف شده‌اند. عناصر Cr, Cd و Hg در نمونه‌های آب منطقه کمتر از حد تشخیص بوده و دو عنصر Ni و Pb به عنوان فلز سنگین در شاخص‌های آلودگی و سنجش فلز سنگین استفاده شده‌اند. بنابر این درجه آلودگی نمونه‌های آب منطقه نسبت به عناصر Se, As, Ba, Sb, Mo, B و V محاسبه و برای تعیین حداکثر غلظت مجاز این عناصر از استاندارد ایران استفاده شد (جدول ۴-۵). نمونه‌های W9 ($C_d=0/63$) و W7 ($C_d=0/21$) در بین نمونه‌های رودخانه، H1 ($C_d=0/79$)، H2 و Leach ($C_d=0/62$) در بین نمونه‌های زهاب و در بین نمونه‌های حوضچه‌ها، I ($C_d=1/37$) و C ($C_d=0/74$) به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار درجه آلودگی را دارند. بر اساس طبقه‌بندی ارائه شده تنها نمونه I از حوضچه‌ها آلودگی متوسط نسبت به عناصر Se, As, Ba, Mo, Sb, B و V داشته و سایر نمونه‌ها آلودگی پایین دارند. به منظور بررسی کیفیت آب در محدوده کارخانه و تاثیر حضور فلزات و عناصر سنگین در آب، شاخص آلودگی، سنجش فلز سنگین و درجه آلودگی برای نمونه‌ها با یکدیگر مقایسه شدند (شکل ۴-۱۸). با توجه به این شکل نتایج زیر حاصل شد:

جدول ۴-۵. مقادیر شاخص‌های آلودگی برای نمونه‌های آبی منطقه.

نمونه	شاخص آلودگی فلز سنگین (HPI)	شاخص سنجش فلز سنگین (HEI) با در نظر گرفتن غلظت آلومینیم	شاخص سنجش فلز سنگین (HEI) بدون در نظر گرفتن غلظت آلومینیم	درجه آلودگی (C _d)
W1	۲۸/۱۷	۱/۷۴	۰/۶۷	۰/۵۳
W2	۵/۸۴	۰/۲۲	۰/۱۲	۰/۵۳
W3	۱۹/۰۵	۱/۵۵	۰/۶	۰/۵۳
W4	۲۱	۱/۷۵	۰/۶۵	۰/۵۴
W5	۲۱/۷۵	۱/۷	۰/۶۲	۰/۵۵
W6	۱۹/۲۷	۱/۵۶	۰/۶۱	۰/۵۴
W7	۳/۳۷	۰/۴۵	۰/۰۲	۰/۲۱
W8	۲۲/۳۳	۱/۸	۰/۷۳	۰/۵۳
W9	۲۳/۳۶	۱/۹۹	۰/۸۸	۰/۶۳
W10	۲۳/۰۲	۱/۸۷	۰/۷۳	۰/۵۴
W11	۲۲/۱	۱/۶۶	۰/۶۴	۰/۵۷
کمترین	۳/۳۷	۰/۲۲	۰/۰۲	۰/۲۱
بیشترین	۲۸/۱۷	۱/۹۹	۰/۸۸	۰/۶۳
Leach	۵۵/۹۴	۵/۳۳	۴/۷۸	۰/۶۲
H1	۳۲/۲۳	۱/۷	۰/۷۵	۰/۷۹
H2	۴۲/۵	۱/۴	۰/۷۴	۰/۶۲
H3	۸/۰۲	۱/۴۴	۱/۴۳	۰/۷۶
کمترین	۸/۰۲	۱/۴	۰/۷۴	۰/۶۲
بیشترین	۵۵/۹۴	۵/۳۳	۴/۷۸	۰/۷۹
A	۵/۸۶	۱/۹۶	۱/۴۲	۰/۷۸
B	۲۲/۰۱	۲/۵۴	۲/۰۴	۰/۸۱
C	۲۰/۵۶	۱/۸۱	۱/۳۱	۰/۷۴
I	۱۷/۷۸	۲/۴۱	۱/۸۷	۱/۳۷
J	۱۵/۳	۲/۵۴	۱/۹۱	۰/۷۷
Po	۹/۵	۱/۱	۰/۸۲	۰/۷۸
کمترین	۵/۸۶	۱/۱	۰/۸۲	۰/۷۴
بیشترین	۲۲/۰۱	۲/۵۴	۲/۰۴	۱/۳۷
SPR	۳/۲۵	۰/۴۸	۰/۰۳	۰/۲۲



(الف)



(ب)

شکل ۴-۱۸. الف) مقایسه شاخص‌های آلودگی فلز سنگین (HPI)، سنجش فلز سنگین (HEI) و درجه آلودگی (Cd) محاسبه شده برای نمونه‌های آب منطقه. ب) مقایسه شاخص سنجش فلز سنگین (HEI) با و بدون در نظر گرفتن غلظت آلومینیم.

- شاخص سنجش فلز سنگین (HEI) به تغییرات غلظت هر یک از فلزات سنگین، فوق‌العاده حساس بوده و نوسان غلظت یک فلز (مانند آلومینیم) موجب تغییرات قابل توجهی در مقادیر شاخص می‌شود. از این رو شاخص خوبی برای شناسایی نقاط با غلظت بالاتر از حد مجاز فلز سنگین در آب است.
- شاخص آلودگی فلز سنگین (HPI) به دلیل وزن دهی به هر فلز سنگین، در نظر گرفتن حداکثر غلظت‌های مطلوب و مجاز برای هر فلز سنگین، بهترین شاخص بررسی کیفیت آب آشامیدنی نسبت به فلزات سنگین است. همچنین نوسان غلظت یک فلز (مانند آلومینیم) موجب تغییرات کمی در مقادیر شاخص می‌شود.
- تغییرات درجه آلودگی (Cd) نسبت به عناصری که در محاسبه این شاخص استفاده شد بسیار اندک می‌باشد که نشان دهنده تغییرات غلظت اندک آن‌ها می‌باشد. این عناصر معرف تاثیر کارخانه ذغال‌شویی بر آلودگی فلز سنگین در منطقه مورد مطالعه نمی‌باشد.
- نمونه‌های آب برداشت شده از زهاب‌ها و حوضچه‌ها به وضوح کیفیت پایین‌تر و آلودگی به فلز سنگین بیشتر نسبت به نمونه‌های آب رودخانه را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴-۱۸ حاصل از ترکیب شاخص‌های ارزیابی آلودگی آب به خوبی می‌توان نزدیک شدگی^۱ و دور شدگی^۲ نسبت به نمونه آب‌های آلوده را دریافت.
- نمونه آب برداشت شده از چشمه مقابل ساختمان اداری شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی به لحاظ کیفی مورد تایید سه شاخص مطالعه شده در این پژوهش است.

۹-۴- تحلیل‌های آماری نمونه‌های آب در محدوده کارخانه ذغال‌شویی

۹-۴-۱- بررسی توزیع داده‌ها

در بین آنیون‌های عمده به جز سولفات، کربنات و بی‌کربنات سایر آنیون‌ها توزیع نرمال داشته و در بین کاتیون‌ها، تنها منیزیم فاقد توزیع نرمال است (شکل‌های ۴-۱۹ و ۴-۲۰).

¹ Proximal

² Distal

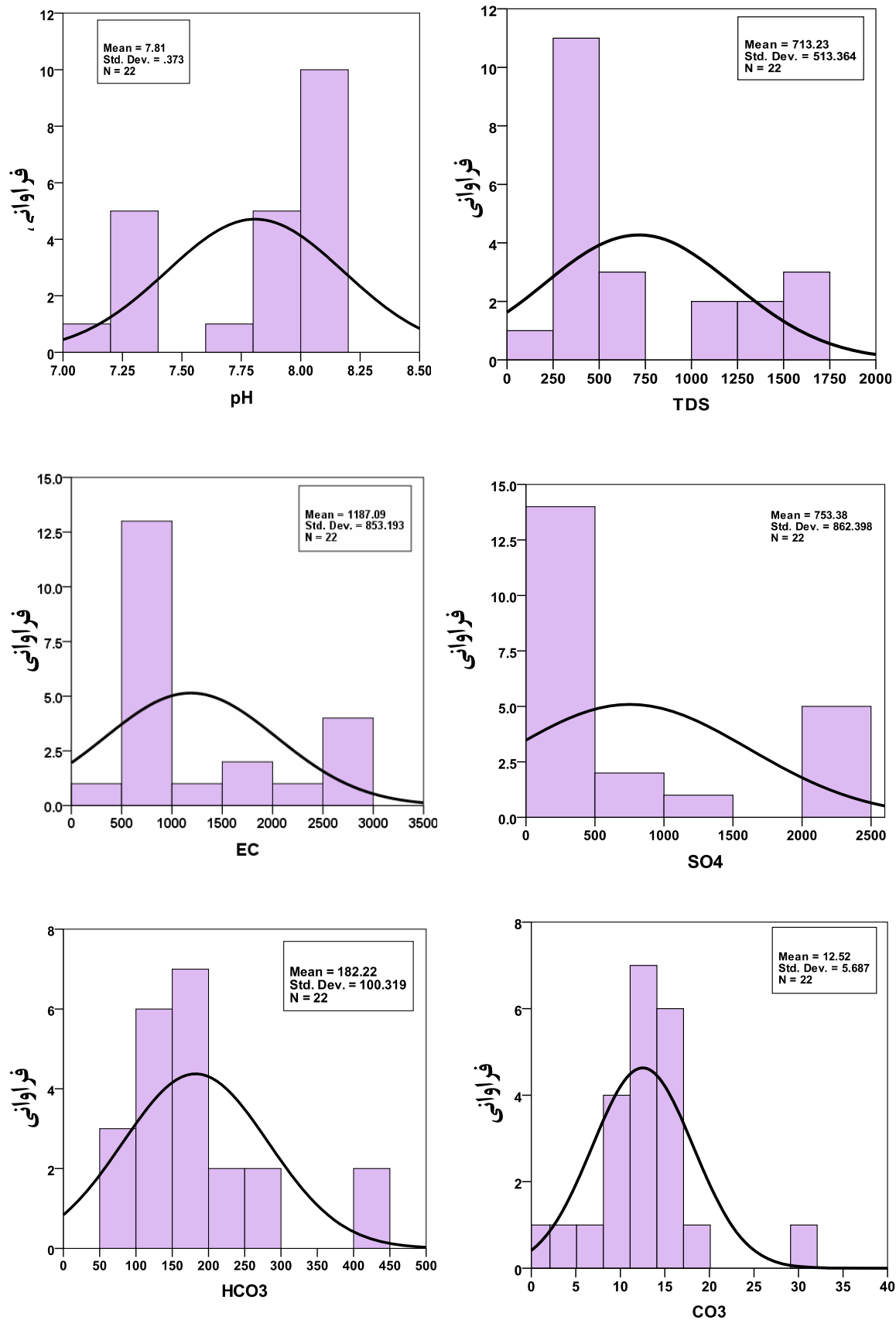
۴-۹-۲- همبستگی بین داده‌ها

ارتباط بین غلظت یون‌های اصلی و عناصر و پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های آب با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۹/۰ و همبستگی پیرسون^۱ مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های آزمایشگاهی مربوط به تمام ۲۱ نمونه آب برداشت شده در محدوده کارخانه ذغال‌شویی شامل ۱۱ نمونه رودخانه، ۴ نمونه زهاب و ۶ نمونه از حوضچه‌ها در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. برخی از مهم‌ترین نتایج این بررسی در زیر آورده شده است (جدول ۴-۶):

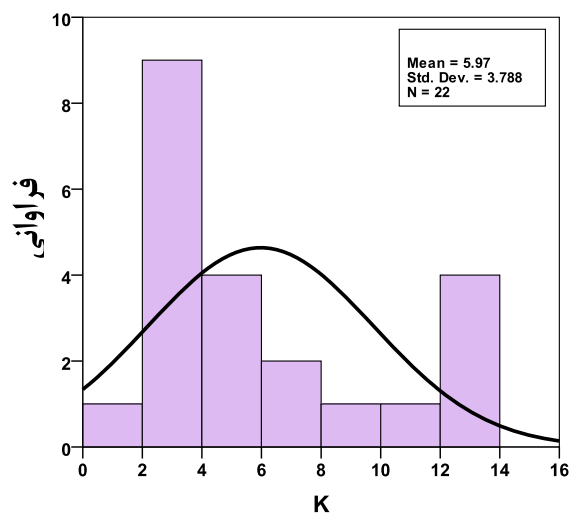
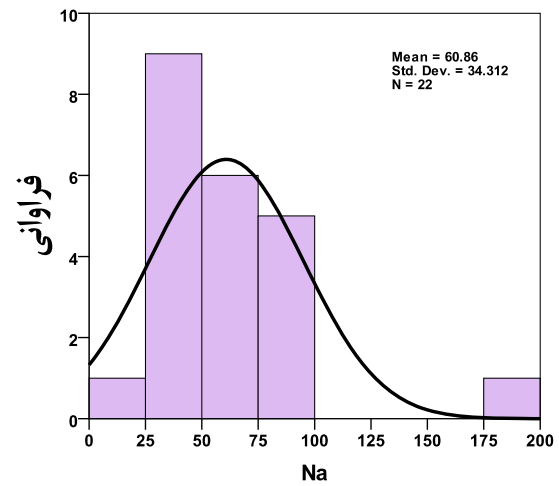
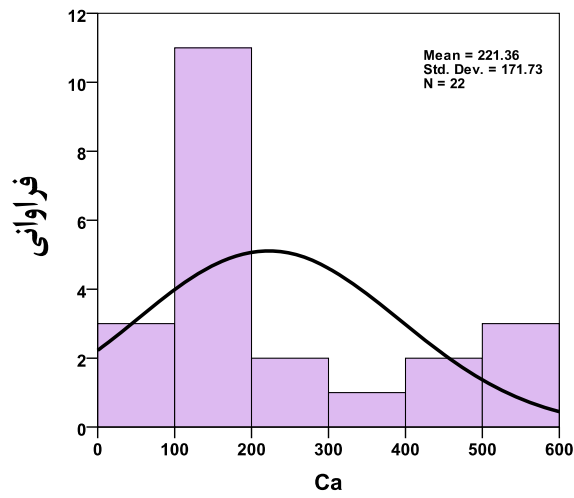
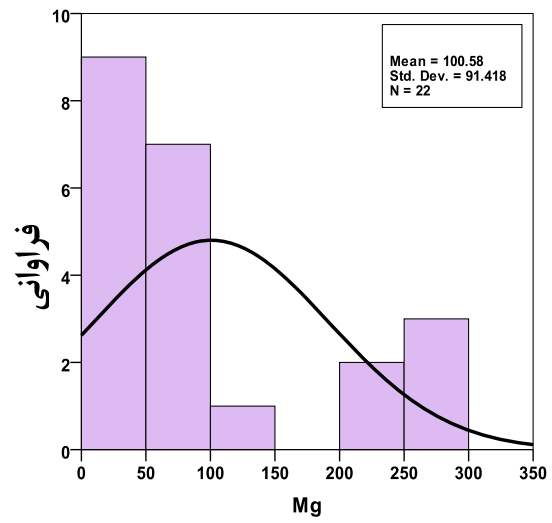
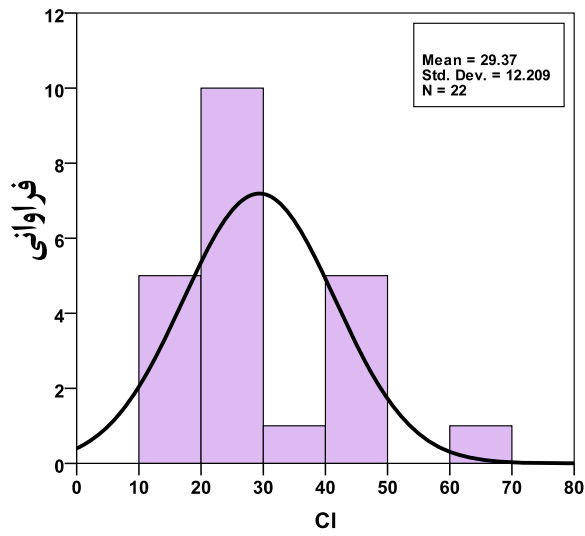
- زهاب اسیدی تولیدی در حوضچه‌ها و محل دپو باطله توسط کانی‌های کلسیت (CaCO_3) دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) و آنکریت ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) خنثی شده‌اند. انحلال این کانی‌ها کاتیون‌های فلزی دوظرفیتی Ca^{+2} ، Fe^{+2} ، Mg^{+2} و Mn^{+2} و آنیون بی‌کربنات (HCO_3^-) آزاد می‌نماید. در واقع همبستگی مثبت بین Ca-Mg ($r=0/98$)، Ca-Mn ($r=0/58$)، Mg-Mn ($r=0/54$) و Fe-Mn ($r=0/46$) می‌تواند دلیلی بر این سناریو باشد (بالیستریری^۲ و بوکستر، ۲۰۰۲).
- همبستگی معکوس و قوی ($r=-0/7$) بین pH و سولفات (SO_4^{2-})، مرتبط با اکسیداسیون سولفیدی و عمدتاً اکسایش پیریت است (اخی‌الدین و همکاران، ۲۰۱۰).
- همبستگی معکوس و قوی بین pH-Ca ($r=-0/7$)، pH-Mg ($r=-0/7$)، احتمالاً به دلیل افزایش تحرک کلسیم و منیزیم با کاهش pH می‌باشد (اخی‌الدین و همکاران، ۲۰۱۰).
- همبستگی معکوس کمتر بین pH-K ($r=-0/7$)، pH-Na ($r=-0/4$) در نتیجه افزایش تحرک سدیم و پتاسیم در نتیجه کاهش pH در نمونه‌ها می‌باشد (اخی‌الدین و همکاران، ۲۰۱۰).
- همبستگی معکوس بین pH و فلزات کبالت ($r=-0/5$)، مس ($r=-0/32$)، منگنز ($r=-0/7$)، نیکل ($r=-0/6$) و روی ($r=-0/59$) به دلیل افزایش تحرک کاتیون‌های فلزی در نتیجه کاهش pH می‌باشد (اخی‌الدین و همکاران، ۲۰۱۰)، همان‌طور که در شکل ۴-۲۱ به وضوح

¹ Pearson's Correlation

² Balistrieri



شکل ۴-۱۹. بررسی توزیع pH، TDS، EC و آنیون‌های اصلی CO_3^{2-} و HCO_3^- ، SO_4^{2-} در آب‌های منطقه مورد مطالعه.



شکل ۴-۲۰. بررسی توزیع یون‌های اصلی Cl^- ، Mg^{+2} ، Ca^{+2} ، Na^+ و K^+ در آب‌های منطقه مورد مطالعه.

می‌توان این همبستگی را بین تمام نمونه‌های آبی دید.

- همبستگی مثبت بین سولفات و آهن در تمام ۲۱ نمونه آب ($r=0/48$)، ارتباط مثبت بین آهن و سولفات به عنوان محصولات اکسایش پیریت در نمونه‌های آب می‌باشد (اخی الدین و همکاران، ۲۰۱۰). همبستگی بین سولفات و آهن در هر یک از محیط‌ها به طور مجزا محاسبه شد، مقادیر همبستگی بین Fe و SO_4^{2-} در ۱۱ نمونه رودخانه ۰/۲۰۶، در ۶ نمونه حوضچه ۰/۲۷۶ و در ۴ نمونه زهاب ۰/۷۶۴ است (شکل ۴-۲۱). از طرفی همبستگی معکوس بین سولفات و آلومینیم ($r=-0/29$) نیز ممکن است به علت عدم حضور این فلز در فاز سولفات باشد.
- همبستگی معکوس بین pH-EC ($r=-0/7$)، زیرا با کاهش pH اکثر عناصر به حالت محلول در می‌آیند، از طرفی همبستگی مثبت و قوی بین هدایت الکتریکی و اکثر فلزات و عناصر به دلیل افزایش کل جامدات محلول (TDS) می‌باشد که افزایش هدایت الکتریکی را به دنبال دارد (شکل ۴-۲۱).
- همبستگی مثبت بین فلزات احتمالاً ناشی از هم منشا بودن آنها است (اخی الدین و همکاران، ۲۰۱۰). مثلاً $Cu-Fe$ ($r=0/59$)، $Cu-Mn$ ($r=0/56$)، $Cu-Pb$ ($r=0/76$) و $Cu-Zn$ ($r=0/98$).

۴-۱۰- مدل موازنه ژئوشیمیایی^۱

این مدل در محیط‌های آبی مرتبط با زهاب اسیدی به صورت پیوسته با مدل موازنه جرم^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرد. مدل‌های موازنه ژئوشیمیایی از ثابت‌های تعادل برای محاسبه فعالیت^۳ در شرایط دمایی داده شده استفاده می‌کنند. در محاسبه غلظت گونه‌های حاصل از فعالیت‌ها، ضرایب

^۱ Geochemical equilibrium model

^۲ Mass balance Model

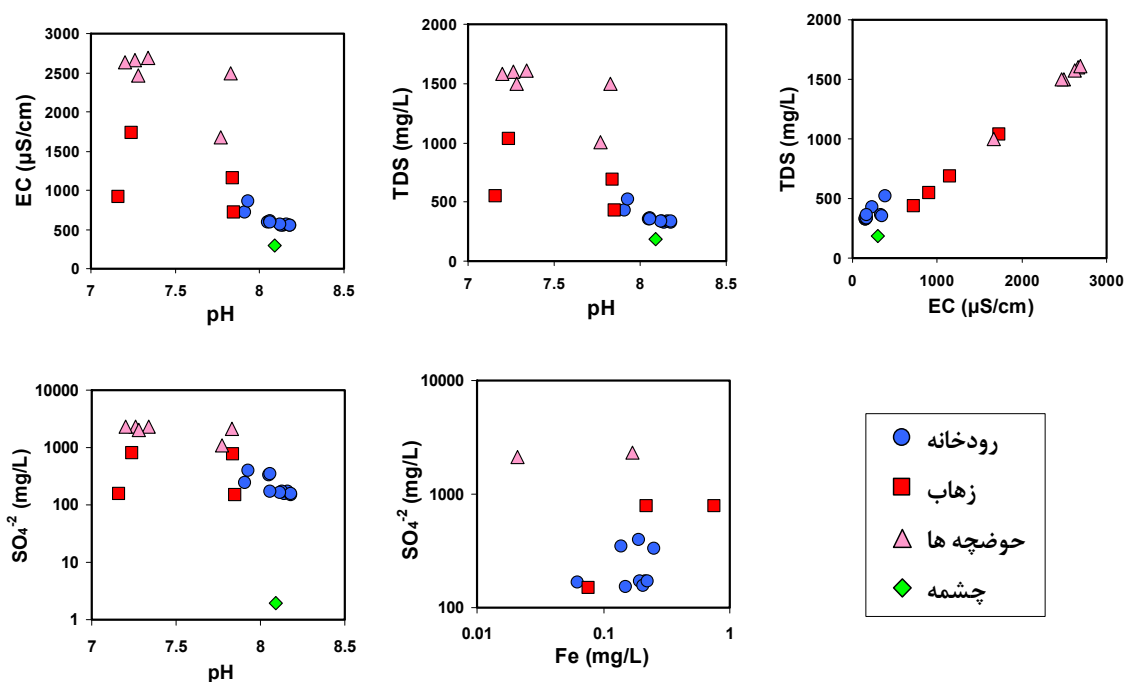
^۳ Activity

جدول ۴-۶. همبستگی پیرسون بین یون‌های اصلی، پارامترهای فیزیکی-شیمیایی و فلزات محلول در نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه.

	pH	EC	Ca	K	Mg	Na	SO ₄ ⁻²	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
pH	1														
EC	-.7**	1													
Ca	-.7**	.98**	1												
K	-.7**	.94**	.95**	1											
Mg	-.7**	.97**	.98**	.94**	1										
Na	-.4*	.39	.23	.24	.22	1									
SO ₄ ⁻²	-.7**	.98**	.97**	.93**	.98**	.28	1								
Al	.53*	-.37	-.38	-.30	-.35	-.10	-.29	1							
Co	-.5**	.85**	.85**	.84**	.87**	.18	.88**	-.1	1						
Cu	-.32	.19	.07	.18	.08	.6**	.07	-.1	.04	1					
Fe	-.04	-.10	-.23	-.22	-.24	.7**	.48	.36	-.20	.59**	1				
Mn	-.7**	.67**	.58**	.52*	.54**	.7**	.55**	-.3	.51*	.56**	.46*	1			
Ni	-.6**	.88**	.89**	.84**	.94**	.09	.92**	-.2	.86**	-.04	-.30	.43*	1		
Pb	-.01	-.04	-.14	-.01	-.15	.53*	-.11	.42*	-.13	.76**	.7**	.27	-.24	1	
Zn	-.59*	.54**	.44*	.50*	.48*	.5**	.46*	-.2	.32	.84**	.38	.6**	.41	.5*	1

** اعتبار همبستگی در سطح اعتماد ۹۹٪.

* اعتبار همبستگی در سطح اعتماد ۹۵٪.



شکل ۴-۲۱. رابطه بین پارامترهای فیزیکی-شیمیایی، Fe و SO_4^{2-} در نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه.

فعالیت^۱ میزان غیر ایده‌الی بودن محلول را نشان می‌دهند. از میزان فعالیت محاسبه شده گونه‌های شیمیایی برای تخمین شاخص اشباع کانی^۲ استفاده می‌شود. معمول‌ترین روش‌ها برای تخمین ضرایب فعالیت ترمودینامیکی، مدل تجمع یونی، بر اساس معادله دیویس^۳ یا معادله گسترش یافته دبی هاکل^۴ می‌باشد (پرکینز^۵ و همکاران، ۱۹۹۵). مدل‌سازی بر اساس نظریه موازنه یا تعادل ترمودینامیکی در بعضی موارد دچار کاستی می‌گردد، چون تعداد کمی از سیستم‌های طبیعی به‌طور کامل در موازنه هستند، دلیل آن امکان وقوع واکنش‌های برگشت ناپذیر شیمیایی و بیولوژیکی و خصوصاً واکنش‌هایی که شامل فاز جامد و تغییرات در پدیده اکسایش-احیا است. روش ترمودینامیک محدودیت‌های سرعت یا سینتیک واکنش را نادیده می‌گیرد، که می‌تواند باعث جلوگیری از رسیدن سیستم به تعادل شود. مشکلات دیگر، شامل از دست دادن اطلاعات ترمودینامیک، داده‌های آنالیزی

¹ Activity coefficient

² Saturation index

³ Davies equation

⁴ The extended Debye-Hückel equation

⁵ Perkins

غیر دقیق و محاسبات در مقاومت بالای یونی یا دماهای بیش از حد می‌باشد (دولتی ارده‌جانی و شفائی تنکابنی، ۱۳۸۹).

۴-۱۰-۱- فعالیت یونی

روابط زیر برای تمامی گونه‌های آب‌پوش برقرار است (به جز الکترون‌های آب‌پوش و خود آب). با فرض اینکه تمامی گونه‌های محلول و در فاز آب‌پوش در تعادل ترمودینامیکی می‌باشند. در یک مدل تجمع یونی، تعادل بین گونه‌های محلول نیازمند این نکته است که معادلات عمل جرم برای همه گونه‌های آب‌پوش برقرار باشد.

۴-۱۰-۲- قدرت یونی

قدرت یونی محلول آب‌پوش، مجهول به شمار آمده و از رابطه (۴-۱۳) به دست می‌آید:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (4-13)$$

که در آن:

μ : قدرت یونی محلول،

m_i : غلظت مولی (مولال) گونه آب‌پوش i ،

z_i : بار الکتریکی گونه آب‌پوش i (به عنوان مثال ۲ برای Ca^{+2}).

۴-۱۰-۳- ضرایب فعالیت

ضریب فعالیت بر اساس معادله دیویس^۱ به صورت رابطه ۴-۱۴ تعریف می‌شود (پارخوست^۲ و آپلو، ۱۹۹۹):

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right) \quad (4-14)$$

معادله گسترش یافته دبای هوکل یا WATEQ-دبای هوکل در رابطه ۴-۱۵ آمده است:

¹ Davies equation

² Parkhurst

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^o \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad (15-4)$$

که در روابط فوق،

z_i : بار الکتریکی گونه آب‌پوش i ،

γ_i : ضریب فعالیت گونه آب‌پوش i ،

A و B ثابت‌هایی هستند که در فشار ثابت تنها به دما وابسته می‌باشند و مطابق روابط ۴-۱۶ و ۴-۱۷ قابل محاسبه می‌باشند. در این روابط دما (T) بر حسب درجه سانتیگراد است.

$$0.4922 + 0.0003714T + 1.083 \times 10^{-5} T^2 - 4.821 \times 10^{-8} T^3 + 1.208 \times 10^{-10} T^4 \quad (16-4)$$

$$: 0.3247 + 0.0001224T + 7.658 \times 10^{-7} T^2 - 2.908 \times 10^{-9} T^3 + 5.507 \times 10^{-12} T^4 \quad (17-4)$$

در رابطه (۴-۱۵) اگر $b_i = 0$ ، معادله حاصل را، معادله گسترش یافته دبای هوکل و اگر b_i مخالف صفر باشد، معادله WATEQ-دبای هوکل نامیده می‌شود (تروسدل^۱ و جونز، ۱۹۷۴). در معادله گسترش یافته دبای، a_i^o پارامتر مربوط به اندازه یون می‌باشد و در معادله WATEQ-دبای هوکل b_i و a_i^o پارامترهای مخصوص یون هستند که از روی داده‌های ضریب‌فعالیت نمک میانگین اندازه‌گیری می‌شوند. برای گونه‌های غیر یونی بخش اول معادله ضریب‌فعالیت صفر شده و معادله WATEQ-دبای هوکل به معادله سچنو^۲ تبدیل می‌گردد (لانگمویر^۳، ۱۹۹۷).

$$\ln \gamma_i = b_i \mu \quad (18-4)$$

در غیر این صورت برای گونه‌های غیر یونی $b_i = 0/1$ در نظر گرفته می‌شود.

مشتقات جزئی معادلات ضریب‌فعالیت فوق با توجه به قدرت‌یونی محلول، به‌ترتیب برای معادله دیویس (رابطه ۴-۱۹) و معادله گسترش یافته دبای هوکل یا WATEQ-دبای هوکل (رابطه ۴-۲۰) محاسبه می‌شوند (پارخوست و آپلو، ۱۹۹۹):

¹ Truesdell

² Setchenow

³ Langmuir

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \gamma_i = -\ln(10) \left[Az_i^2 \left(\frac{1}{2\sqrt{\mu}(\sqrt{\mu}+1)^2} - 0.3 \right) \right] \quad (19-4)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \gamma_i = -\ln(10) \left(\frac{Az_i^2}{2\sqrt{\mu}(Ba_i^o \sqrt{\mu} + 1)^2} + b_i \right) \quad (20-4)$$

با توجه به قدرت یونی محلول (رابطه ۴-۱۳) یکی از معادلات (۴-۱۹) یا (۴-۲۰) به وسیله روش‌های عددی با استفاده از نرم افزار PHREEQC حل شده و ضریب فعالیت گونه مورد نظر در محلول مشخص می‌شود. در محلول‌های رقیق، ضریب فعالیت هر یون (گونه آب‌پوش) به مقدار ۱ نزدیک می‌شود و با توجه به رابطه ۴-۲۱، فعالیت (a_i) با مولالیت یون مرتبط می‌شود.

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (21-4)$$

۴-۱۰-۴- شاخص اشباع

بستگی ثابت تعادل به دما با استفاده از معادله وانت هاف^۱ به صورت رابطه ۴-۲۲ بیان می‌گردد:

$$\log_{10} K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log_{10} T + \frac{A_5}{T^2} \quad (22-4)$$

که در آن:

T : درجه حرارت بر حسب کلون،

A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 : عبارات تحلیلی،

به عنوان مثال واکنش رسوب و تشکیل کانی کلسیت در محیط‌های آبی یک واکنش تعادلی است

(رابطه ۴-۲۳):



همچنین ثابت تعادل این واکنش به صورت ترمودینامیکی به دما وابسته است (رابطه ۴-۲۴):

^۱ Van't Hoff

$$\log K = -8.539 - 0.001499T - 0.0001263T^2 + 4.477 \times 10^{-7}T^3 - 6.883 \times 10^{-10}T^4 \quad (24-4)$$

در رابطه ۴-۲۴، دما (T) بر حسب درجه سانتیگراد (°C) و ثابت تعادل واکنش مذکور به صورت زیر بیان می‌شود:

$$K_{calcite} = a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (25-4)$$

در حالت کلی ثابت تعادل در واکنش‌های تشکیل رسوب با در نظر گرفتن قانون عمل جرم^۱ و این نکته که فعالیت یونی جامد خالص ۱ است ($a_i=1$) از رابطه زیر حاصل می‌شود (پارخوست و آپلو، ۱۹۹۹):

$$K_i = \prod_m^{Maq} a_m^{-c_{m,i}} \quad (26-4)$$

که در آن:

K_i : ثابت تعادل وابسته به دما،

$c_{m,i}$: ضریب استوکیومتری گونه اصلی m در گونه‌های آب پوش i ،

Maq : کل تعداد گونه‌های اصلی آب پوش،

مقدار $c_{m,i}$ ممکن است مثبت یا منفی باشد که در نرم افزار PHEERQC، عبارت‌های بخش راست همه واکنش‌ها ضرایب منفی و عبارت‌های بخش چپ همه واکنش‌ها $c_{m,i}$ مثبت دارند. رابطه ۴-۲۶ را، حاصل ضرب فعالیت یونی محصول^۲ (IAP) می‌نامند. شاخص اشباع عبارت است از لگاریتم نسبت فعالیت یونی محصول به ثابت تعادل کانی در دمای مشخص، رابطه محاسبه شاخص اشباع در زیر آورده شده است:

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad (27-4)$$

▪ اگر $SI > 0$ ، محلول در حالت فوق اشباع قرار داشته و کانی تمایل به تشکیل رسوب دارد.

▪ اگر $SI = 0$ ، کانی و محلول در حالت تعادل هستند.

¹ Mass action law

² Ion Activity Product (IAP)

- اگر $SI < 0$ ، محلول در حالت زیر اشباع قرار داشته و کانی تمایل به حل شدن دارد.
- به دلیل عدم قطعیت در ثابت‌های تحلیلی و ترمودینامیکی، آب و کانی با شاخص اشباع بین ۰/۱- تا ۰/۱+، در حالت تعادل فرض می‌شوند (اسوانکر^۱ و هاتکینسون، ۱۹۹۲).
- ۴-۱۰-۵- محاسبه شاخص اشباع با استفاده از نرم افزار PHREEQC
- نرم افزار PHREEQC، نسخه ۲ به زبان برنامه‌نویسی C و به منظور اجرای مجموعه وسیعی از محاسبات ژئوشیمیایی در فاز آبی و در درجه حرارت‌های پایین طراحی شده است. این برنامه توانایی
- محاسبات شاخص اشباع و تشخیص گونه،
- مدل سازی انتقال یک بعدی به همراه واکنش‌های درگیر در انتقال،
- مدل سازی معکوس^۲،
- را دارد (پارخوست و آپلو، ۱۹۹۹). شاخص اشباع بر اساس برقراری تعادل ترمودینامیکی بین آب و کانی‌های انتخاب شده محاسبه شد. مقادیر شاخص‌های اشباع برخی از کانی‌ها، مربوط به نمونه‌های آبی منطقه مورد مطالعه در جدول ۴-۷ آورده شده است. با توجه به جدول ۴-۷ و شکل ۴-۲۱ نتایج زیر حاصل شد:
- گیبسیت ($Al(OH)_3$) و آلونیت ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) در هیچ نمونه‌ای از منطقه در حالت فوق اشباع یافت نشد، که می‌تواند به علت پایین بودن غلظت آلومینیم باشد و شرایط محیطی نامناسب باشد. پس امکان هیدرولیز آلومینیم و تولید اسید در نتیجه واکنش (۵-۱) پایین است.
- کانی‌های پیرولوژیت^۳ (MnO_2) و منگانیت^۴ ($MnOOH$) حاصل از هیدرولیز منگنز مطابق رابطه ۴-۲ در اکثر نمونه‌های منطقه در حالت فوق اشباع قرار دارند.

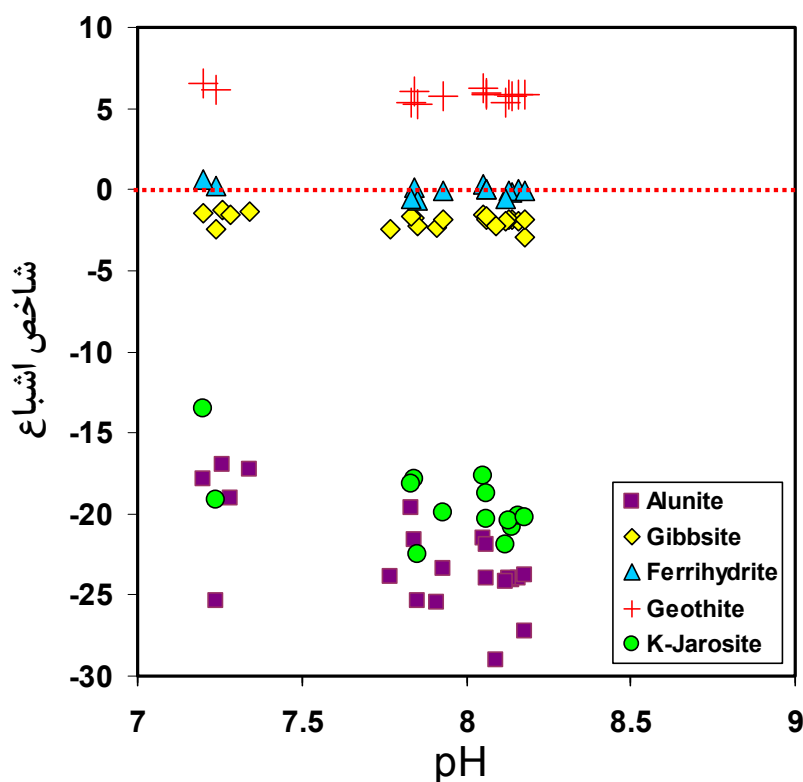
¹ Swancar

² Inverse modeling

³ Pyrolusite

⁴ Manganite

- کانی‌های فری‌هیدریت ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) در بعضی از نمونه‌ها و گوئیتیت^۱ (FeOOH) در تمامی نمونه‌های منطقه در حالت فوق اشباع قرار دارد. هیدرولیز آهن و تولید اسید مطابق واکنش ۴-۲ و تشکیل گوئیتیت بر اساس واکنش ۶-۲ در آب‌های منطقه محتمل است.
- سولفات‌های آهن از جمله کانی ملانتریت ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و کانی ژاروسیت پتاسیم‌دار^۲ ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) در هیچ نمونه‌ای در حالت فوق اشباع نمی‌باشد.
- رسوبات و لجن‌های قرمز و پرتقالی رنگ که در مشاهدات صحرایی روئیت شد (شکل ۳-۹) در نتیجه تشکیل کانی‌های ثانویه هیدروکسید آهن و احتمالاً گوئیتیت می‌باشد.



شکل ۴-۲۲. شاخص اشباع محاسبه شده در نمونه‌های آب منطقه در مقابل pH.

¹ Goethite

² K-Jarosite

جدول ۴-۷. شاخص اشباع محاسبه شده برخی از کانی‌ها در نمونه‌های آب رودخانه، زهاب‌ها و حوضچه‌های منطقه.

کانی	ترکیب شیمیایی	W1	W8	W9	W11	Leach	H1	H2	H3	A	B	C	I	J	P0	SPR
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	-۶/۷۹	-۵/۵۴	-۶/۶۲	-۵/۶۲	-۶/۷۶	-۶/۱۹	-۶/۶۱	-	-۴/۵۸	-۴/۸۲	-۴/۶۷	-۵/۷۱	-۵/۲۷	-۶/۸۲	-۷/۹۴
Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-۲۴/۰۶	-۲۱/۵۵	-۲۳/۳۵	-۲۱/۸۹	-۲۵/۳۱	-۲۱/۶۴	-۲۵/۳۳	-	-۱۷/۰۱	-۱۷/۸۲	-۱۷/۲۵	-۱۹/۶۴	-۱۹/۰۱	-۲۳/۸۶	-۲۹/۰۴
Anhydrite	CaSO ₄	-۱/۵۶	-۱/۵۴	-۱/۰۹	-۱/۴۸	-۰/۸	-۰/۷۳	-۱/۵۹	-۱/۳۹	-۰/۲۶	-۰/۲۸	-۰/۲۴	-۰/۲۹	-۰/۳۱	-۰/۶۳	-۳/۳۹
Calcite	CaCO ₃	۱/۳۵	۱	۱/۴۱	۱/۰۵	۱/۴۵	۱/۳۳	۱/۳۶	۰/۰۴	۱/۱۴	۰/۶۴	۰/۹۵	۱/۱۶	۱/۳۷	۱/۶۹	۱/۳۲
Chlorite	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	۲۴/۰۲	۲۲/۷۹	۲۵/۱۲	۲۱/۶۳	۲۶/۱	۲۳/۶۹	۲۶/۰۳	-	۲۱/۵۲	۲۲/۰۷	۲۱/۵۹	۲۳/۵	۲۳/۳۴	۲۴/۸۶	۲۰/۷۲
Chrysotile	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	۱۴/۶۳	۱۳/۶	۱۵/۳۲	۱۲/۹۷	۱۶/۵۸	۱۴/۳۳	۱۶/۲۷	۱۶/۶۲	۱۲/۵۵	۱۳/۰۵	۱۲/۶۶	۱۴/۱۸	۱۳/۹۳	۱۵/۸۲	۱۳/۰۲
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	۲/۴۴	۲/۱۳	۲/۵۹	۱/۹۵	۲/۶۳	۲/۳۱	۲/۶۲	-۰/۲۸	۲/۳۲	۱/۳۲	۱/۹۲	۲/۲۹	۲/۷۳	۳/۲۸	۱/۹۹
Fe(OH)3	Fe(OH) ₃	۲۴/۰۲	۲۲/۷۹	۲۵/۱۲	۲۱/۶۳	۲۶/۱	۲۳/۶۹	۲۶/۰۳	-	۲۱/۵۲	۲۲/۰۷	۲۱/۵۹	۲۳/۵	۲۳/۳۴	۲۴/۸۶	-
Gibbsite	Al(OH) ₃	-۱/۸۷	-۱/۵۷	-۱/۸۹	-۱/۶۳	-۲/۴۷	-۱/۷۶	-۲/۲۲	-	-۱/۲۵	-۱/۴۱	-۱/۳۱	-۱/۶۹	-۱/۵۴	-۲/۴۳	-۲/۲
Goethite	FeOOH	۵/۷۱	۶/۲۳	۵/۷۷	۵/۹۲	۶/۱	۶/۰۲	۵/۳۴	-	-	۶/۵۳	-	۵/۳۲	-	-	-
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-۱/۳۴	-۱/۳۲	-۰/۸۷	-۱/۲۶	-۰/۵۸	-۰/۵۱	-۱/۳۷	-۱/۱۷	-۰/۰۴	-۰/۰۶	-۰/۰۲	-۰/۰۷	-۰/۰۹	-۰/۴۱	-۳/۱۷
Halite	NaCl	-۷/۶۹	-۷/۳۵	-۷/۵۲	-۷/۴۴	-۶/۵۸	-۷/۴۱	-۷/۵۶	-۷/۵۴	-۷/۲۵	-۷/۱۷	-۷/۲۹	-۷/۲۲	-۷/۱۶	-۷/۲۴	-۸/۳
Hausmannite	Mn ₃ O ₄	۱۶/۶۸	۱۴/۸۱	۱۷/۸۴	۱۵/۱۸	۲۱/۹۵	۱۵/۴۶	۱۶/۹۶	۲۱/۲۳	۱۲/۳۳	۱۳/۶۸	۱۲/۲۳	۱۵/۹	۱۵/۲۷	۱۷/۶۸	۱۰/۶۴
Hematite	Fe ₂ O ₃	۱۳/۴۳	۱۴/۴۷	۱۳/۵۴	۱۳/۸۵	۱۴/۲۱	۱۴/۰۵	۱۲/۴۹	-	-	۱۵/۰۷	-	۱۲/۶۵	-	-	-
K-Jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-۲۰/۸۶	-۱۷/۶۷	-۱۹/۹	-۱۸/۷۵	-۱۹/۱۱	-۱۷/۸۲	-۲۲/۴۶	-	-	-۱۳/۵۴	-	-۱۸/۱۳	-	-	۲/۸۳
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-۶/۱۵	-۴/۹۳	-۶/۱۶	-۵/۱۴	-۷/۵۸	-۵/۶۴	-۶/۷۱	-	-۳/۳۴	-۳/۸۴	-۳/۴۵	-۴/۹۹	-۴/۴۸	-۷/۰۸	-۷/۰۴
Manganite	MnOOH	۵/۶۶	۴/۹۳	۶/۰۵	۵/۰۷	۷/۵۱	۵/۱۹	۵/۸۱	۷/۲۷	۳/۸۹	۴/۳۸	۳/۸۶	۵/۲۲	۴/۹۹	۵/۹۷	۳/۶۳
Melanterite	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-۲۰/۹۸	-۱۹/۲	-۲۰/۶۷	-۱۹/۶	-۲۰/۸۵	-۱۹/۵۷	-۲۲	-	-	-۱۶/۷۶	-	-۱۸/۹۴	-	-	-
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	۰/۵۲	۰/۱	۰/۸۹	۰/۱۹	۲/۰۹	۰/۲۳	۰/۵	۱/۸۴	-۰/۳	۰/۰۷	-۰/۳۴	۰/۶	۰/۴۴	۰/۸۸	-۱/۴۷
Pyrolusite	MnO ₂	۴/۸۹	۳/۸۷	۵/۳۲	۴/۰۵	۷/۰۳	۴/۲۶	۵/۲۱	۶/۸	۲/۱۷	۲/۷۸	۲/۱۶	۳/۹۴	۳/۶۳	۵/۱۷	۲/۸۳
Sepiolite	Mg ₂ Si ₃ O ₇ ·5OH·3H ₂ O	۶/۱۲	۵/۹۶	۶/۶۱	۵/۴۷	۷/۲۴	۶/۱۷	۷/۳۵	۷/۳۴	۶/۰۶	۶/۲۳	۶/۱۳	۶/۴۹	۶/۵۱	۷/۰۸	۴/۸۷
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	۱۴/۲۲	۱۳/۸۳	۱۴/۹۵	۱۳/۱۱	۱۵/۹۵	۱۴/۲۳	۱۶/۰۳	۱۶/۰۸	۱۳/۷۳	۱۴/۰۴	۱۳/۸۴	۱۴/۸۵	۱۴/۵۵	۱۵/۶۲	۱۲/۴



اثرات زیست محیطی کارخانه

انجیر تنگه زیر آب بر رسوبات

منطقه

۵-۱- مقدمه

رسوبات سطحی موجود در محیط‌های آبی شاخصه‌های حساسی برای شناسایی آلودگی‌ها در محیط‌های آبی به‌شمار می‌آیند. مطالعات بسیاری بر روی رسوبات محیط‌های مختلف آبی مانند خلیج‌ها (پکی^۱ و همکاران، ۲۰۰۴؛ کریستوفریدیس^۲ و همکاران، ۲۰۰۹)، دلتاها و نواحی ساحلی (بالز^۳، ۱۹۹۷؛ گارسیا و همکاران، ۲۰۱۰)، دریاها (ژو^۴ و همکاران، ۲۰۱۰) و رودخانه‌ها (موریو^۵ و همکاران، ۲۰۰۲؛ سوتهار و همکاران^۶، ۲۰۰۹؛ هونگی^۷ و همکاران، ۲۰۰۹) انجام گرفته است. انباشت عناصر کمیاب در رسوبات یکی از موارد آلوده کننده رسوب می‌باشد. عناصر کمیاب به چند طریق در رسوبات محیط‌های آبی انباشته می‌شوند که عبارتند از: خروج فاضلاب‌ها، روان آب‌هایی^۸ که خاک را می‌شویند، بارش‌های جوی و شیرابه‌هایی که مواد شیمیایی منشاء گرفته از فعالیت‌های شهری، صنعتی و یا کشاورزی را حمل می‌کنند (سالمونز^۹ و فرستتر، ۱۹۸۴؛ ریویل داسیلوا^{۱۰} و همکاران، ۱۹۹۶؛ کاراچئرجیس^{۱۱} و همکاران، ۲۰۰۲). زهاب اسیدی مهم‌ترین مسئله زیست محیطی مرتبط با فعالیت‌های معدن کاری ذغال بوده و به دلیل پایین بودن pH در زهاب اسیدی، سنگ‌های در مسیر جریان زهاب حل شده و فلزات موجود در آن‌ها شسته و به محیط‌های آبی وارد می‌شوند. (تاباکسبلات^{۱۲}، ۲۰۰۲). حضور فلزات، اثرات منفی بر محیط آبی و گیاهان موجود در محدوده فعالیت‌های معدنی دارد (چری و همکاران، ۲۰۰۱). اندازه دانه‌های رسوب یکی از عامل‌های کنترل کننده غلظت عناصر موجود در رسوب می‌باشد (اسزفرو^{۱۳} همکاران، ۱۹۹۶). رسوبات دانه‌ریز به علت داشتن سطح موثر بیشتر، جذب سطحی و جذب یونی، غلظت بالاتری از عناصر کمیاب دارند

¹ Pekey

² Christophoridis

³ Balls

⁴ Zhu

⁵ Morillo

⁶ Suthar

⁷ Hongyi

⁸ Runoff

⁹ Salomons

¹⁰ Rivail Da Silva

¹¹ Karageorgis

¹² Tabaksblat

¹³ Szefer

(مک کیو^۱، ۱۹۸۴؛ هورویتز^۲ و الریک، ۱۹۸۷). رسوبات به لحاظ ساختاری، فوق العاده هتروژن بوده و انتخاب دانه بندی مناسب برای آنالیز عناصر موجود در رسوب اولین مسئله می باشد. رسوبات با اندازه دانه های کمتر از ۶۳ میکرومتر ($63\mu\text{m}$)، رسوبات با ابعاد کمتر از ۱۵۰ میکرومتر ($150\mu\text{m}$)، رسوبات با ابعاد دانه های کمتر از ۲ میلیمتر (2mm) و یا کل رسوب برای تعیین غلظت عناصر موجود در آن ها آنالیز شده اند (روئیز^۳، ۲۰۰۱؛ پکی و همکاران، ۲۰۰۴). از آنجایی که انتقال مواد به شکل معلق^۴، مهم ترین سیستم انتقال رسوبات است که هم ارز با ابعاد کمتر از ۶۳ میکرومتر است، برای غلبه بر اثر دانه بندی در مقدار فلز محتوی رسوب، بهتر است تنها عناصر این محدوده از دانه بندی آنالیز شوند (سالمونز و فرسترن، ۱۹۸۴).

۵-۲- غلظت عناصر در رسوبات رودخانه ای منطقه

غلظت عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلیم از بالادست تا پایین دست کارخانه ذغال شویی مطابق جدول ۵-۱ می باشد. توزیع عناصر در فاز رسوب، در طول رودخانه و بر حسب فواصل بین نقاط نمونه برداری از نقطه S1 (مبدا) تا نقطه S10 در شکل ۵-۱ نشان داده شده است. همچنین توزیع غلظت عناصر موجود در نمونه های آب که از همان نقاط رسوبات برداشت شده اند نیز بر حسب فاصله در طول رودخانه در شکل ۵-۲ مشاهده می شود. نمونه آب W7 در نمودار آورده نشده است، زیرا نمونه رسوب برای این نقطه موجود نبود و از طرفی دو نمونه آب W8 و W9 با فواصل خیلی کمی از یکدیگر برداشت شده اند که نمونه رسوب S8 متناظر با آن ها می باشد. با مقایسه شکل های ۵-۱ و ۵-۲ مشاهده می شود که غلظت فلزات در فاز رسوب (بر حسب ppm) بسیار بیشتر از غلظت فلزات متناظر در فاز محلول در آب (بر حسب ppb) است. در حالت کلی غلظت عناصر در رسوبات بیشتر از آب بالای رسوب است. عناصر به دو صورت محلول در آب و نیز توسط ذرات ریز معلق در آب منتقل می شوند. ذرات ریز معلق حاوی فلزات بیشتر در محدوده کف رودخانه قرار داشته که در نمونه برداری

¹ McCave

² Horowitz

³ Ruiz

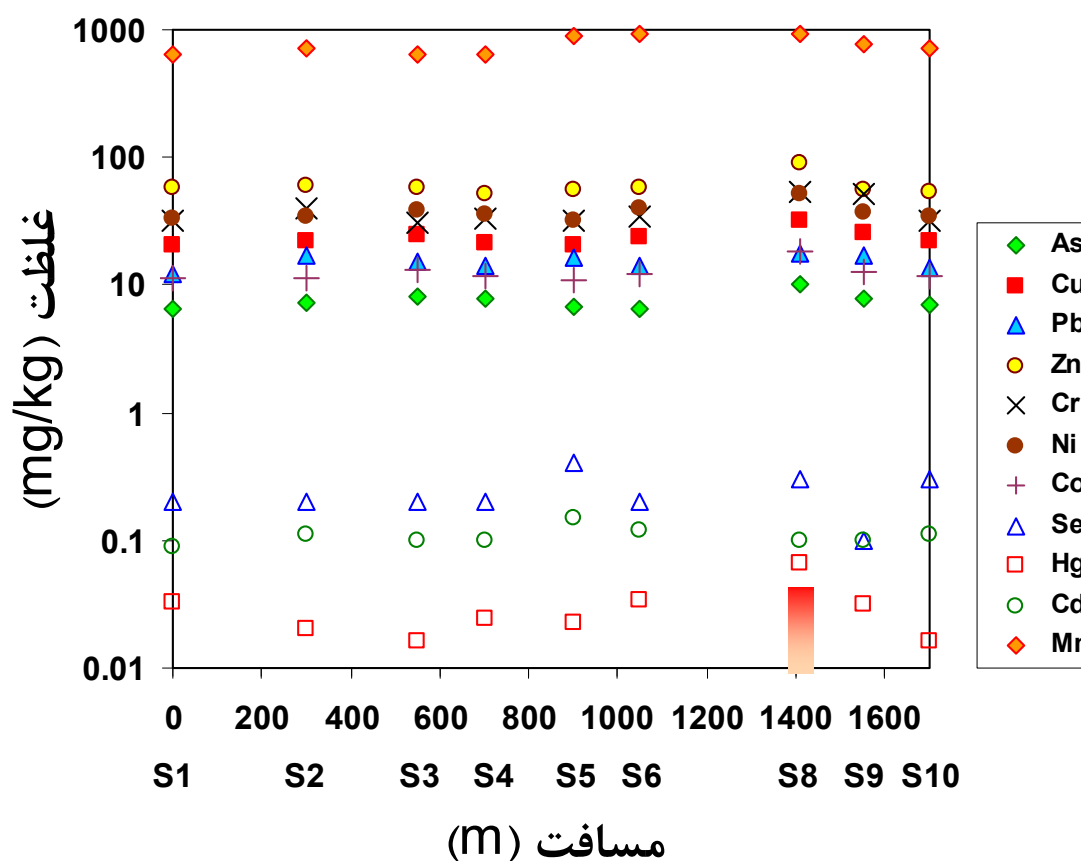
⁴ Suspension

جدول ۵-۱. غلظت عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال شویی انجیرتنگه و مقایسه با غلظت زمینه محلی و جهانی عناصر.

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sc	Zn
S1	۸۲۰۰	۶/۶	۰/۰۹	۱۱/۵	۳۲/۵	۲۰/۲۳	۲۹۴۰۰	۰/۰۳۳	۶۴۳	۰/۹۹	۳۲/۷	۱۲/۳۲	۰/۲	۲/۹	۵۸/۲
S2	۸۷۰۰	۷/۳	۰/۱۱	۱۱/۳	۳۹/۷	۲۱/۷۳	۳۱۸۰۰	۰/۰۲	۷۰۶	۱/۴۲	۳۴	۱۶/۸۵	۰/۲	۳/۱	۵۹/۳
S3	۱۰۰۰۰	۸/۱	۰/۱	۱۳/۳	۳۰/۵	۲۴/۳۷	۲۷۴۰۰	۰/۰۱۶	۶۴۲	۰/۶۲	۳۸/۹	۱۵/۲۲	۰/۲	۳/۳	۵۷/۷
S4	۸۶۰۰	۷/۸	۰/۱	۱۱/۸	۳۳/۵	۲۱/۳۸	۲۷۱۰۰	۰/۰۲۴	۶۳۳	۱/۱۷	۳۵/۲	۱۴/۳۳	۰/۲	۳/۱	۵۱/۵
S5	۷۸۰۰	۶/۷	۰/۱۵	۱۱	۳۲/۲	۲۰/۷۶	۳۵۵۰۰	۰/۰۲۳	۸۸۴	۱/۲۴	۳۲/۳	۱۶/۱۴	۰/۴	۳/۳	۵۶/۳
S6	۱۰۱۰۰	۶/۶	۰/۱۲	۱۲/۲	۳۳/۹	۲۳/۹۴	۴۰۸۰۰	۰/۰۳۴	۹۱۹	۰/۹	۴۰/۴	۱۴/۱۶	۰/۲	۳/۶	۵۷/۲
S8	۱۴۵۰۰۰	۱۰/۲	۰/۱	۱۸/۵	۵۳	۳۲/۳۹	۴۴۲۰۰	۰/۰۶۵	۹۲۷	۱/۴۷	۵۲/۲	۱۷/۴۱	۰/۳	۳/۳	۹۱/۶
S9	۱۰۱۰۰	۷/۷	۰/۱	۱۲/۶	۵۰/۹	۲۵/۳۹	۳۱۹۰۰	۰/۰۳۲	۷۶۱	۱/۸۵	۳۷/۷	۱۷/۲۸	۰/۱	۳/۱	۵۵/۵
S10	۹۳۰۰	۷/۱	۰/۱۱	۱۱/۶	۳۱/۸	۲۲/۴۸	۳۰۷۰۰	۰/۰۱۶	۷۰۴	۰/۶	۳۴/۸	۱۳/۶۸	۰/۳	۳/۳	۵۴/۶
Min	۸۲۰۰	۶/۶	۰/۰۹	۱۱	۳۰/۵	۲۰/۲۳	۲۷۱۰۰	۰/۰۱۶	۶۳۳	۰/۶	۳۲/۳	۱۲/۳۲	۰/۱	۲/۹	۵۱/۵
Mean	۹۷۰۰	۷/۵۶	۰/۱۰۸	۱۲/۶۴	۳۷/۵	۲۳/۶۳	۳۳۲۰۰	۰/۰۲۹	۷۸۸/۳۳	۱/۱۴	۳۷/۵۷	۱۵/۲۶	۰/۲۳	۳/۲۲	۶۰/۲۱
Max	۱۴۵۰۰۰	۱۰/۲	۰/۱۵	۱۸/۵	۵۳	۳۲/۳۹	۴۴۲۰۰	۰/۰۶۵	۹۲۷	۱/۸۵	۵۲/۲	۱۷/۴۱	۰/۴	۳/۶	۹۱/۶
S.d	۱۹۸۹/۹	۱/۱۲	۰/۰۱۷	۲/۳	۸/۵۷	۳/۷۱	۵۹۰۸	۰/۰۱۵	۱۲۳/۸۴	۰/۴	۶/۱۳	۱/۷۷	۰/۰۸۶	۰/۱۹۸	۱۱/۹۹
زمینه محلی رسوبات منطقه	۷۵۵۶	۶/۳۷۱	۰/۰۹	۱/۱۸۵	۲۸/۲۱	۱/۶۸۹	۲۶۸۵۷	۰/۰۱۱	۶۲۷/۶	۰/۶۶۱	۱/۰۵۱	۱/۳۹۶	۰/۱۳۲	۳/۰۱۸	۱/۳۸۱
Taylor and McLennan	۸۰۴۰۰	-	۰/۰۹۸	-	۳۵	۲۵	-	-	۶۰۰	-	۲۰	۲۰	-	۱۱	۷۱
Rudnick and Gao	۱۵۴۰۰۰	۴/۸	۰/۰۹	۱۷/۳	۹۲	۲۸	۵۰۴۰۰	۰/۰۵	۱۰۰۰	۱/۱	۴۷	۱۷	۰/۰۹	۱۴	۶۷
Turekian and Wedepohl	۸۰۰۰۰	-	۰/۳	۱۹	۹۰	۴۵	۴۷۲۰۰	-	۸۵۰	۲/۶	۶۸	۲۰	۰/۵	۱۳	۹۵

غلظت همه عناصر برحسب mg/kg می باشد.

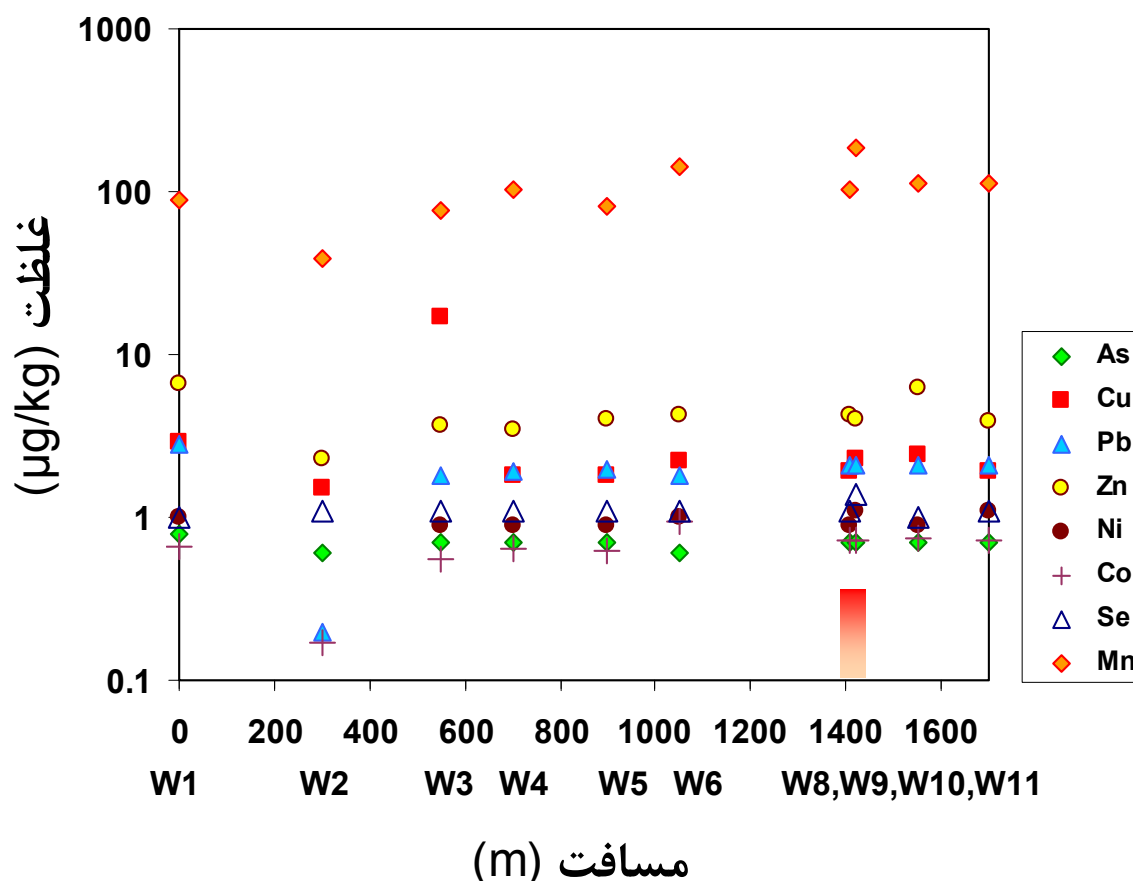
- مقادیر غلظت یافت نشد.



شکل ۵-۱. تغییرات غلظت عناصر نمونه‌های رسوب بر حسب فواصل نمونه‌برداری در طول رودخانه دلیم از بالادست (چپ) تا پایین‌دست کارخانه (راست).

همراه با رسوب کف رودخانه برداشت می‌شوند. ذرات ریز معلق حاوی فلزات در کف رودخانه به مرور چگال‌تر شده و وقتی جریان رودخانه توانایی شناورسازی آن‌ها را نداشته باشد، ته‌نشین و در رسوبات کف رودخانه ذخیره می‌شوند (گاربارینو^۱ و همکاران، ۱۹۹۵). غلظت آلومینیم در نمونه‌های رسوب از 8200 mg/kg در نمونه S1 تا بیشترین مقدار 145000 mg/kg در نمونه S8 تغییر می‌کند. غلظت آلومینیم در محیط‌های آبی احتمالاً ناشی از هوازدگی کانی‌های آلومینوسیلیکاته می‌باشد. غلظت آرسنیک از $6/6 \text{ mg/kg}$ در نقطه S1 تا $10/2 \text{ mg/kg}$ در نقطه S8 متغیر است. میزان غلظت آرسنیک در فاز آب و رسوب می‌تواند در نتیجه هوازدگی کانی‌های آرسنیک دار مانند آرسنوپیریت باشد. کادمیم از $0/09 \text{ mg/kg}$ در نقطه S1 تا بیشترین مقدار $0/15 \text{ mg/kg}$ در نقطه S5 تغییر می‌نماید. در رسوبات رودخانه، بیشترین غلظت عناصر کبالت ($18/5 \text{ mg/kg}$)، کروم (53 mg/kg)، مس

¹ Garbarino



شکل ۵-۲. تغییرات غلظت عناصر نمونه‌های آب بر حسب فواصل نمونه‌برداری در طول رودخانه دلیلم از بالادست (چپ) تا پایین دست کارخانه (راست).

(۳۲/۳۹ mg/kg)، آهن (۴۴۲۰۰ mg/kg)، جیوه (۰/۰۶۵ mg/kg)، منگنز (۹۲۷ mg/kg)، نیکل (۵۲/۲ mg/kg)، سرب (۱۷/۴۱ mg/kg) و روی (۹۱/۶ mg/kg) در نقطه S8 مشاهده شد (شکل ۶-۱). ورود زهاب قلیایی معدن ناشی از اکسایش پیریت در نزدیکی نقطه S8 به رودخانه که حاوی غلظت‌های بالای عناصر می‌باشد، علت افزایش غلظت عناصر فوق در این نقطه است.

۵-۳- عامل آلودگی^۱ و درجه آلودگی^۲

برای تعیین میزان آلودگی عناصر سنگین در رسوبات از عامل آلودگی استفاده می‌شود. این عامل از تقسیم غلظت عنصر در نمونه رسوب سطحی اندازه‌گیری شده به غلظت آن در نمونه زمینه حاصل می‌شود (هاکanson^۳، ۱۹۸۰).

^۱ Contamination Factor

^۲ Degree of Contamination

^۳ Håkanson

$$C_f^i = \frac{\bar{C}_{0-1}^i}{C_n^i} \quad (1-5)$$

که در آن:

C_f^i : بیانگر عامل آلودگی،

C_{0-1}^i : غلظت میانگین عنصر در رسوب سطحی (۰ تا ۱ سانتیمتری)،

C_n^i : غلظت عنصر i در زمینه،

عامل آلودگی بیانگر میزان آلودگی رسوبات به عناصر سنگین نسبت به حد زمینه آن می باشد. میزان عامل آلودگی هر نمونه به صورت زیر توضیح داده می شود (هاکانسون، ۱۹۸۰).

▪ $C_f^i < 1$ ، عامل آلودگی پایین،

▪ $1 \leq C_f^i < 3$ ، عامل آلودگی متوسط،

▪ $3 \leq C_f^i < 6$ ، عامل آلودگی قابل توجه،

▪ $C_f^i \geq 6$ ، عامل آلودگی بسیار بالا،

از مجموع عوامل آلودگی عناصر برای هر نمونه، درجه آلودگی در نمونه به دست می آید (هاکانسون، ۱۹۸۰).

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_f^i = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{C}_{0-1}^i}{C_n^i} \quad (2-5)$$

که در آن:

C_f^i : عامل آلودگی عنصر i در هر نمونه،

n : تعداد عناصر اندازه گیری شده در هر نمونه از رسوبات،

درجه آلودگی هر نمونه به صورت زیر دسته بندی می شود (هاکانسون، ۱۹۸۰):

▪ $C_d < 7$ ، درجه آلودگی پایین،

▪ $7 \leq C_d < 14$ ، درجه آلودگی متوسط،

▪ $14 \leq C_d < 28$ ، درجه آلودگی قابل توجه،

▪ $C_d \geq 28$ ، درجه آلودگی بسیار بالا،

مقادیر زمینه، عامل آلودگی هر عنصر و درجه آلودگی محاسبه شده هر نمونه در جدول ۵-۲ آورده شده است. در محاسبه این عوامل غلظت زمینه عناصر بر حسب mg/kg عبارت است از (رادنیک و گائو^۱، ۲۰۰۳): $Cu=28$ ، $Zn=67$ ، $Pb=17$ ، $Cd=0/09$ ، $Cr=92$ ، $Co=17/3$ ، $Ni=47$ ، $Hg=0/05$ ، $Sb=0/4$ ، $Sn=2/1$ ، $As=4/8$ ، $Mn=1000$ ، $Se=0/09$ ، $Mo=1/1$ ، $Al=154000$ ، $Fe=50400$ ، $Ti=6400$. با توجه به جدول ۵-۲، برای عناصر Cr و Sn ، Sb ، Ti ، Mn ، Fe ، Al ، As و Cd نمونه‌ها پایین است (شکل ۵-۳، ج و د). در همه نمونه‌های رسوب عامل آلودگی برای عناصر As و Cd متوسط است (شکل ۵-۳، الف). عامل آلودگی برای عنصر Cd در محدوده کمترین مقدار $C_f=1$ در نمونه S1 تا بیشترین مقدار $C_f=1/66$ در نمونه S5 متغیر است. عامل آلودگی برای عنصر As در محدوده کمترین مقدار $C_f=1/375$ در نمونه S1 تا بیشترین مقدار $C_f=2/12$ در نمونه S8 متغیر است. بیشترین عامل آلودگی عناصر سرب با $C_f=1/024$ ، روی با $C_f=1/36$ ، مس با $C_f=1/15$ ، جیوه با $C_f=1/3$ ، نیکل با $C_f=1/11$ ، کبالت با $C_f=1/069$ ، برای نمونه رسوب نزدیک به محل تخلیه شیرابه دمپ به رودخانه (S8) محاسبه شد (شکل ۵-۳، ب و ج). عناصر کبالت، مس، جیوه، نیکل و روی تنها در نمونه S8 عامل آلودگی متوسط داشته و در سایر نمونه‌ها عامل آلودگی این عناصر پایین است. عنصر سرب (Pb) در دو نمونه رسوب S8 و S9 عامل آلودگی متوسط، به ترتیب $C_f=1/024$ و $C_f=1/016$ و در سایر نمونه‌ها عامل آلودگی پایین دارند. عنصر مولیبدن عامل آلودگی متغیری داشته و در نمونه‌های S2، S4، S5، S8 و S9 عامل آلودگی متوسط و در سایر نمونه‌ها عامل آلودگی پایین دارد. بیشترین عامل آلودگی Mo در نمونه S8 با مقدار $C_f=1/68$ است (شکل ۵-۳، الف). عنصر سلنیم (Se) در نمونه‌های S5، S8 و S10 به ترتیب با داشتن مقادیر $C_f=4/44$ ، $C_f=3/33$ و $C_f=3/33$ عوامل آلودگی قابل توجه دارد. بیشترین عامل آلودگی در بین همه عناصر و در تمامی نمونه‌های رسوب متعلق به عنصر سلنیم و در نمونه S5 با مقدار $C_f=4/44$ می‌باشد (شکل ۵-۳، الف).

¹ Rudnick

جدول ۵-۲. عامل آلودگی، درجه آلودگی و شاخص بار آلودگی رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال شویی.

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Zn	Cd	PLI
زمینه (mg/Kg)	۱۵۴۰۰۰	۴/۸	۰/۰۹	۱۷/۳	۹۲	۲۸	۵۰۴۰۰	۰/۰۵	۱۰۰۰	۱/۱	۴۷	۱۷	۰/۴	۰/۰۹	۲/۱	۶۴۰۰	۶۷	-	-
S1	۰/۰۵۳	۱/۳۷	۱	۰/۶۶	۰/۳۵	۰/۷۲	۰/۵۸	۰/۶۶	۰/۶۴	۰/۹	۰/۶۹	۰/۷۲	۰/۳۲	۲/۲۲	۰/۱۴	۰/۰۲	۰/۸۶	۱۱/۹	۰/۹
S2	۰/۰۵۶	۱/۵۲	۱/۲۲	۰/۶۵	۰/۴۳	۰/۷۷	۰/۶۳	۰/۴	۰/۷	۱/۲۹	۰/۷۲	۰/۹۹	۰/۴	۲/۲۲	۰/۲۳	۰/۰۲	۰/۸۸	۱۳/۱	۰/۹۶
S3	۰/۰۶۴	۱/۶۸	۱/۱۱	۰/۷۶	۰/۳۳	۰/۸۷	۰/۵۴	۰/۳۲	۰/۶۴	۰/۵۶	۰/۸۲	۰/۸۹	۰/۲۵	۲/۲۲	۰/۱۹	۰/۰۱	۰/۸۶	۱۲/۱	۰/۸۹
S4	۰/۰۵۵	۱/۶۲	۱/۱۱	۰/۶۸	۰/۳۶	۰/۷۶	۰/۵۳	۰/۴۸	۰/۶۳	۱/۰۶	۰/۷۴	۰/۸۴	۰/۳	۲/۲۲	۰/۱۹	۰/۰۱	۰/۷۶	۱۲/۴	۰/۹۳
S5	۰/۰۵	۱/۳۹	۱/۶۶	۰/۶۳	۰/۳۵	۰/۷۴	۰/۷	۰/۴۶	۰/۸۸	۱/۱۲	۰/۶۸	۰/۹۴	۰/۴	۴/۴۴	۰/۱۹	۰/۰۲	۰/۸۴	۱۵/۵	۱
S6	۰/۰۶۵	۱/۳۷	۱/۳۳	۰/۷	۰/۳۶	۰/۸۵	۰/۸	۰/۶۸	۰/۹۱	۰/۸۱	۰/۸۵	۰/۸۳	۰/۴۲	۲/۲۲	۰/۲۳	۰/۰۳	۰/۸۵	۱۳/۳	۰/۹۸
S8	۰/۰۹۴	۲/۱۲	۱/۱۱	۱/۰۶	۰/۵۷	۱/۱۵	۰/۸۷	۱/۳	۰/۹۲	۱/۳۳	۱/۱۱	۱/۰۲	۰/۴	۳/۳۳	۰/۲۳	۰/۰۱	۱/۳۶	۱۸	۱/۳
S9	۰/۰۶۵	۱/۶	۱/۱۱	۰/۷۲	۰/۵۵	۰/۹	۰/۶۳	۰/۶۴	۰/۷۶	۱/۶۸	۰/۸	۱/۰۱	۰/۳۷	۱/۱۱	۰/۲۳	۰/۰۲	۰/۸۲	۱۳	۰/۹۹
S10	۰/۰۶	۱/۴۷	۱/۲۲	۰/۶۷	۰/۳۴	۰/۸	۰/۶	۰/۳۲	۰/۷	۰/۵۴	۰/۷۴	۰/۸	۰/۳۵	۳/۳۳	۰/۱۹	۰/۰۲	۰/۸۱	۱۳	۰/۸۷

برای عناصر Zn و Ti, Sn, Se, Sb, Pb, Ni, Mo, Mn, Hg, Fe, Cu, Cr, Co, Cd, As, Al نمونه‌های S1 با درجه آلودگی $C_d = 11/95$ ، S2 با $C_d = 13/17$ ، S3 با $C_d = 12/16$ ، S4 با $C_d = 12/4$ ، S6 با $C_d = 13/39$ ، S9 با $C_d = 13/07$ و S10 با $C_d = 13/01$ درجه آلودگی متوسط دارند. نمونه‌های S5 با $C_d = 15/55$ و S8 با $C_d = 18/05$ درجه آلودگی قابل توجه دارند (شکل ۳-۵، ه). بیشترین درجه آلودگی متعلق به نمونه S8 بوده و نمونه‌ای با درجه آلودگی بسیار بالا موجود نیست. همچنین درجه آلودگی پایین در این محدوده از رسوبات رودخانه مشاهده نشد که می‌تواند دلیلی بر وجود عامل آلودگی دیگری در بالادست رودخانه باشد. با افزایش درجه آلودگی از S1 تا S8 به خوبی می‌توان محل ورود شیرابه دمپ (Leach) به رودخانه در نقطه S8 را تشخیص داد (شکل ۳-۵، ه).

۴-۵- شاخص بار آلودگی^۱

شاخص بار آلودگی، میانگین هندسی عوامل آلودگی است که با استفاده از رابطه ۳-۵ محاسبه می‌شود (تاملینسن^۲ و همکاران، ۱۹۸۰).

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n} \quad (3-5)$$

که در آن:

CF_i ضریب آلودگی عناصر سنگین در هر نمونه i ،

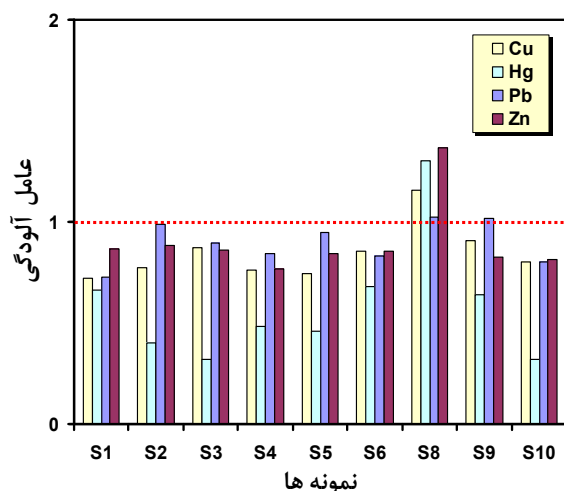
n : تعداد عناصر اندازه‌گیری شده در هر نمونه i از رسوبات،

اگر شاخص بار آلودگی (PLI) کمتر از یک باشد، غلظت عناصر موجود در رسوب نزدیک به غلظت زمینه است و اگر غلظت عناصر بیشتر از غلظت زمینه باشد رسوب آلوده به عناصر و شاخص بار آلودگی بیش از یک است (آدماکو^۳ و همکاران، ۲۰۰۸). پس از محاسبه عامل آلودگی برای عناصر سنگین، می‌توان میزان بار آلودگی را برای عناصر آلوده کننده به دست آورد.

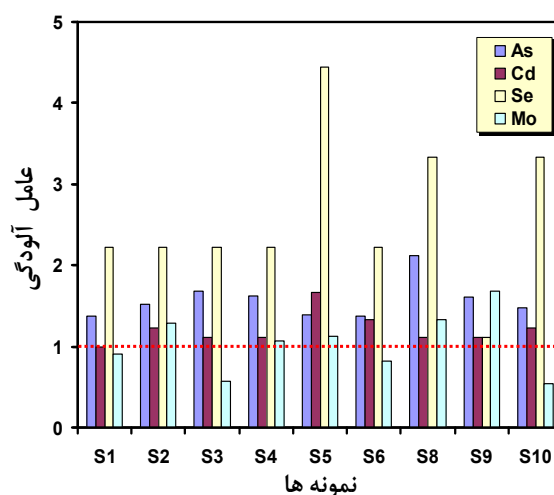
¹ Pollution Load Index

² Tomlinson

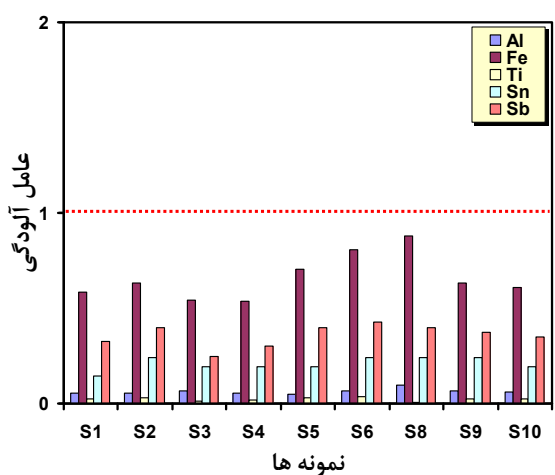
³ Adomako



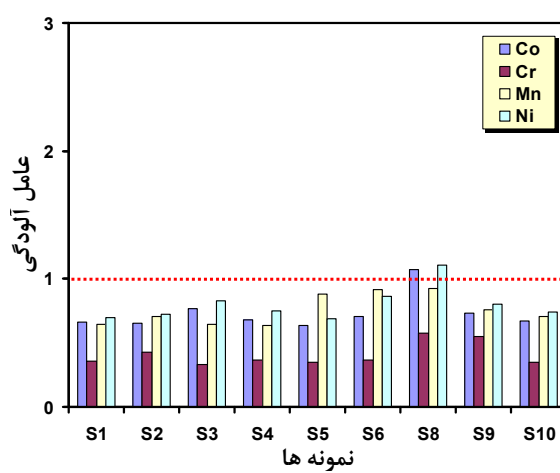
(ب)



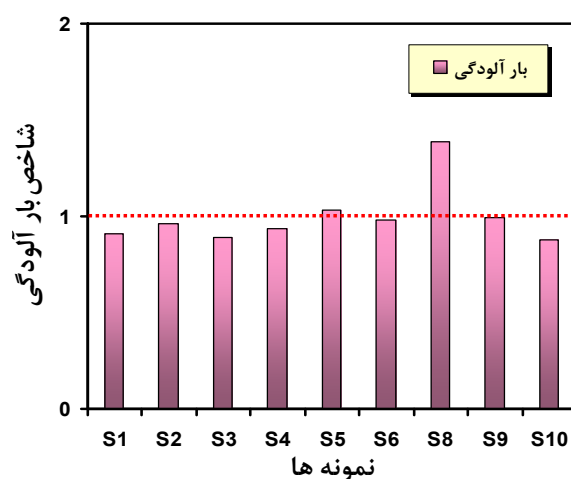
(الف)



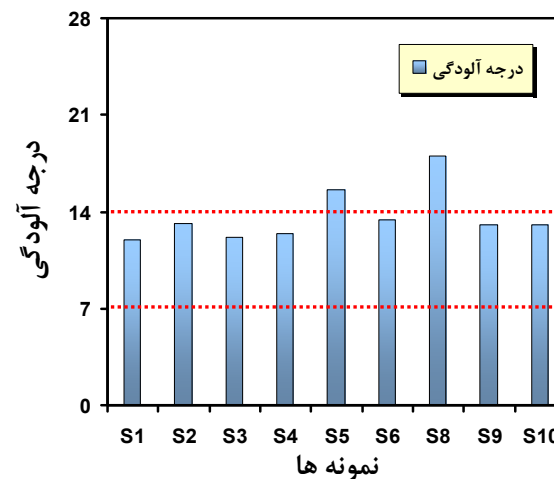
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۳-۵. الف) مقادیر عامل آلودگی عناصر As، Cd، Se و Mo، ب) مقادیر عامل آلودگی عناصر Cu، Hg، Pb و Zn، ج) مقادیر عامل آلودگی عناصر Co، Cr، Mn و Ni، د) مقادیر عامل آلودگی عناصر Al، Fe، Ti، Sn و Sb، ه) مقادیر درجه آلودگی رسوبات رودخانه در منطقه، و) شاخص بار آلودگی برای رسوبات رودخانه در مجاورت کارخانه.

بر اساس عامل آلودگی (CF)، نمونه‌ها برای عناصر Zn و Pb، Cu، Ni، Co، Mo، Cd، Hg، Se، As، نمونه‌ها برای عناصر آلوده هستند (شکل ۳-۵، الف تا د). شاخص بار آلودگی (PLI) برای این عناصر در نمونه‌های منطقه مطابق جدول ۲-۵ محاسبه شده است. بیشترین مقادیر شاخص بار آلودگی در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی برای عناصر Zn، Pb، Cu، Ni، Co، Mo، Cd، Hg، Se، As به ترتیب در نمونه S8 با مقدار شاخص بار آلودگی $PLI = 1/38$ و نمونه S5 با مقدار $PLI = 1/0.3$ می‌باشند (شکل ۳-۵، و). همان طور که از این شکل پیداست بیشترین میزان بار آلودگی برای نمونه S8 در مجاورت محل تخلیه زهاب کارخانه به رودخانه دلیلم محاسبه شد.

۵-۵- عامل غنی‌شدگی^۱

از دیگر معیارهای ارزیابی آلودگی عناصر در رسوبات عامل غنی‌شدگی می‌باشد. عامل غنی‌شدگی بیانگر تاثیر عوامل آلوده کننده خارجی بر افزایش غلظت عناصر در رسوبات می‌باشد (ژنگ^۲ ۲۰۰۹). عامل غنی‌شدگی به صورت ریاضی در رابطه ۴-۵ آمده است (اصلاح شده از، سالمونز و فرستتر، ۱۹۸۴؛ سینکس^۳ و رایت، ۱۹۸۸).

$$EF = \frac{\left(\frac{X}{Sc}\right)_{sample}}{\left(\frac{X}{Sc}\right)_{Background}} \quad (4-5)$$

که در آن:

EF : عامل غنی‌شدگی،

X : غلظت عنصر در نمونه،

Sc : غلظت عنصر اسکاندیم (Sc) در نمونه به عنوان عنصر مرجع،

با توجه به فرمول عامل غنی‌شدگی، برای تعیین میزان غنی‌شدگی عناصر در رسوبات نیاز به مقادیر

¹ Enrichment Factor

² Zhang

³ Sinex

غلظت استاندارد عناصر داریم. در مطالعات مختلف از مقادیر متفاوت غلظت استاندارد عناصر استفاده شده است که عبارتند از: غلظت عناصر در پوسته زمین ارائه شده توسط تیلور و مک لنان^۱ (ژنگ، ۲۰۰۹؛ ژو، ۲۰۱۰)، غلظت عناصر در پوسته زمین ارائه شده توسط رادنیک و گائو^۲ (حاجی زاده و همکاران، ۲۰۱۰)، غلظت عناصر در میانگین شیل های پوسته قاره ای (کریستوفریدیس و همکاران، ۲۰۰۹). نرمال سازی ژئوشیمیایی غلظت فلزات نسبت به عنصری پایدار به منظور شناسایی آنومالی های احتمالی غلظت فلزات استفاده می شود. در مطالعات مختلف از عناصر متفاوتی مانند، اسکاندیم (شومیلین^۳ و همکاران، ۲۰۰۲؛ شوچنکو^۴ و همکاران، ۲۰۰۳؛ لی^۵ و همکاران، ۲۰۰۹؛ ژو و همکاران، ۲۰۱۰؛ حاجی زاده و همکاران، ۲۰۱۰)، آلومینیم (ژنگ، ۲۰۰۹)، آهن (کریستوفریدیس و همکاران، ۲۰۰۹؛ سرکار^۶ و همکاران، ۲۰۱۰؛ مر و همکاران، ۱۳۸۸)، استفاده شده است. در این پژوهش اسکاندیم (Sc) به عنوان عنصر پایدار انتخاب شد. برای بررسی کیفیت عامل غنی شدگی طبقه بندی های مختلفی ارائه شده است. در برخی مطالعات مقدار عامل غنی شدگی، $EF=1/5$ (ژنگ^۷ و لیو، ۲۰۰۲) و یا $EF=2$ (هن^۸ و همکاران، ۲۰۰۶) به عنوان حد بحرانی شناخته شده و عامل غنی شدگی بیشتر از این مقادیر نشان دهنده آلودگی رسوبات است. در جدول ۳-۵ کیفیت رسوب بر اساس ضریب غنی شدگی طبقه بندی شده است (هن و همکاران، ۲۰۰۶).

۵-۱-۵-۱- غنی شدگی عناصر نسبت به زمینه جهانی^۹

در این پژوهش عامل غنی شدگی عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلم با استفاده از سه استاندارد متداول، محاسبه شد (جدول ۴-۵). با توجه به مقدار زمینه عناصر در پوسته قاره ای بر اساس رادنیک و گائو نتایج زیر حاصل شده است: عامل غنی شدگی آرسنیک از $EF=5/6$ در نمونه S6 تا بیشترین

¹ Taylor and MaLennan

² Rudnick and Gao

³ Shumilin

⁴ Shevchenko

⁵ Lee

⁶ Sarkar

⁷ Zhang

⁸ Han

⁹ Global Background

جدول ۵-۳. طبقه‌بندی کیفیت رسوب بر اساس مقادیر محاسبه شده عامل غنی‌شدگی.

کیفیت	عامل غنی‌شدگی
غنی‌شدگی کم	$EF < 2$
غنی‌شدگی متوسط	$2 \leq EF < 5$
غنی‌شدگی شدید	$5 \leq EF < 20$
غنی‌شدگی خیلی شدید	$20 \leq EF < 40$
غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید	$EF > 40$

مقدار $EF=9$ در نمونه S8، کادمیم از $EF=4/7$ در نمونه S3 و S8 تا بیشترین مقدار $EF=7$ در نمونه S5، کروم از $EF=1/4$ تا بیشترین مقدار $EF=2/4$ در نمونه S8 و S9، مس از $EF=3/1$ در نمونه S5 تا $EF=4/9$ در نمونه S8، جیوه از $EF=1/3$ در نمونه S3 و S10 تا $EF=5/5$ در نمونه S8، منگنز از کمترین مقدار $EF=2/7$ در نمونه S3 تا $EF=3/9$ در نمونه S8، نیکل از $EF=2/9$ در نمونه S5 تا $EF=4/7$ در نمونه S8، سرب از $EF=3/2$ در نمونه S6 تا $EF=4/6$ در نمونه S9، سلنیم از کمترین مقدار $EF=8/6$ در نمونه S6 تا بیشترین مقدار $EF=18/8$ در نمونه S5 و عنصر روی از $EF=3/3$ در نمونه S6 تا بیشترین مقدار $EF=5/8$ در نمونه S8 تغییر می‌نماید. بیشترین مقدار عامل غنی‌شدگی در نقاط S8 (۷ عنصر)، نقطه S5 (۲ عنصر) و نقطه S9 (۱ عنصر) می‌باشد که نزدیک‌ترین نقاط به محل ورود زهاب‌ها به رودخانه می‌باشند. بر اساس طبقه‌بندی ارائه شده در جدول ۵-۳، عناصر نیکل (Ni)، مس (Cu)، منگنز (Mn)، سرب (Pb) از کمترین مقدار عامل غنی‌شدگی تا بیشترین مقدار، غنی‌شدگی متوسط دارند. عناصر آرسنیک (As) و سلنیم (Se) از کمترین تا بیشترین مقدار عامل غنی‌شدگی در محدوده غنی‌شدگی شدید قرار دارند. بیشترین مقدار عامل غنی‌شدگی عنصر کادمیم (Cd) در نقطه S5 است که غنی‌شدگی شدید نشان می‌دهد. بیشترین مقدار عامل غنی‌شدگی عناصر کروم (Cr) و روی (Zn) در نقطه S8 و S9 است که غنی‌شدگی متوسط نشان می‌دهند. بیشترین مقدار عامل غنی‌شدگی برای عنصر جیوه (Hg) در نقطه S8 است که غنی‌شدگی شدید نشان می‌دهد.

جدول ۴-۵. مقایسه مقادیر عوامل غنی‌شدگی عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلم نسبت به غلظت زمینه جهانی متفاوت عناصر.

	S1			S2			S3			S4			S5			S6			S8			S9			S10		
	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³	EF ¹	EF ²	EF ³
As	-	۶/۶	-	-	۶/۹	-	-	۷/۱	-	-	۷/۳	-	-	۵/۹	-	-	۵/۳	-	-	۹	-	-	۷/۲	-	-	۶/۲	-
Cd	۳/۴	۴/۸	۱/۳	۳/۹	۵/۵	۱/۵	۳/۴	۴/۷	۱/۳	۳/۶	۵	۱/۳	۵/۱	۷	۱/۹	۳/۷	۵/۱	۱/۴	۳/۴	۴/۷	۱/۳	۳/۶	۵	۱/۳	۳/۷	۵/۱	۱/۴
Cr	۳/۵	۱/۷	۱/۶	۴	۱/۹	۱/۸	۲/۹	۱/۴	۱/۳	۳/۴	۱/۶	۱/۵	۳	۱/۴	۱/۴	۲/۹	۱/۴	۱/۳	۵	۲/۴	۲/۳	۵/۱	۲/۴	۲/۳	۳	۱/۴	۱/۳
Cu	۳	۳/۴	۲	۳	۳/۵	۲	۳/۲	۳/۷	۲/۱	۳	۳/۴	۱/۹	۲/۷	۳/۱	۱/۸	۲/۹	۳/۳	۱/۹	۴/۳	۴/۹	۲/۸	۳/۶	۴/۱	۲/۳	۳	۳/۴	۱/۹
Hg	-	۳/۲	-	-	۱/۸	-	-	۱/۳	-	-	۲/۲	-	-	۲	-	-	۲/۶	-	-	۵/۵	-	-	۲/۹	-	-	۱/۳	-
Mn	۴	۳/۱	۳/۳	۴/۱	۳/۱	۳/۴	۳/۵	۲/۷	۲/۹	۳/۷	۲/۸	۳/۱	۴/۹	۳/۷	۴	۴/۷	۳/۵	۳/۹	۵/۱	۳/۹	۴/۲	۴/۵	۳/۴	۳/۷	۳/۹	۲/۹	۳/۲
Ni	۶/۲	۳/۳	۲/۱	۶	۳/۳	۲	۶/۵	۳/۵	۲/۲	۶/۲	۳/۴	۲/۱	۵/۴	۲/۹	۱/۸	۶/۱	۳/۳	۲/۱	۸/۷	۴/۷	۳	۶/۷	۳/۶	۲/۳	۵/۸	۳/۱	۲
Pb	۲/۳	۳/۵	۲/۷	۳	۴/۵	۳/۵	۲/۵	۳/۸	۲/۹	۲/۵	۳/۸	۳	۲/۷	۴	۳/۱	۲/۱	۳/۲	۲/۵	۲/۹	۳/۳	۳/۴	۳	۴/۶	۳/۶	۲/۳	۳/۴	۲/۶
Se	-	۱۰/۷	۱/۷	-	۱۰	۱/۶	-	۹/۴	۱/۵	-	۱۰	۱/۶	-	۱۸/۸	۳/۱	-	۸/۶	۱/۴	-	۱۴/۱	۲/۳	-	۵/۰۱	۰/۸	-	۱۴/۱	۲/۳
Zn	۳/۱	۴/۲	۲/۷	۲/۹	۴	۲/۶	۲/۷	۳/۶	۲/۳	۲/۶	۳/۵	۲/۲	۲/۶	۳/۶	۲/۳	۲/۴	۳/۳	۲/۱	۴/۳	۵/۸	۳/۷	۲/۷	۳/۷	۲/۴	۲/۵	۳/۴	۲/۲

^۱. غلظت عناصر در پوسته زمین به عنوان زمینه انتخاب شده است (Taylor and McLennan, 1995).

^۲. غلظت عناصر در پوسته زمین به عنوان زمینه انتخاب شده است (Rudnick and Gao, 2003).

^۳. غلظت عناصر در شیل میانگین به عنوان زمینه انتخاب شده است (Turekian and Wedepohl, 1961).

۵-۵-۲- غنی‌شدگی عناصر نسبت به زمینه محلی^۱

درصد قابل ملاحظه‌ای از افزایش غلظت عناصر در رسوبات محیط‌های آبی و از جمله رودخانه ناشی از فرآیندهای هوازدگی است که در طی سالیان زیاد در اثر جاری بودن رودخانه در منطقه حاصل شده است. تنها بخشی از افزایش غلظت عناصر در رسوبات در نتیجه منابع آلوده کننده می‌باشد. با تعریف غلظت زمینه محلی عناصر به خوبی می‌توان افزایش غلظت در نتیجه فعالیت‌های انسانزاد را از غلظت طبیعی عناصر و ناشی از هوازدگی جدا نمود.

۵-۵-۲-الف- عامل غنی‌شدگی بر اساس زمینه محلی

برای محاسبه عامل غنی‌شدگی نیاز به تعیین غلظت زمینه‌ای عناصر به صورت محلی داریم که با فرض لاگ‌نرمال بودن توزیع عناصر در رسوبات، غلظت زمینه محلی از رابطه ۵-۵ محاسبه شد (گونسالوز^۲ و همکاران، ۱۹۹۴).

$$B_l = M_{gm} - S_D \quad (5-5)$$

که در آن:

B_l : غلظت زمینه محلی عنصر،

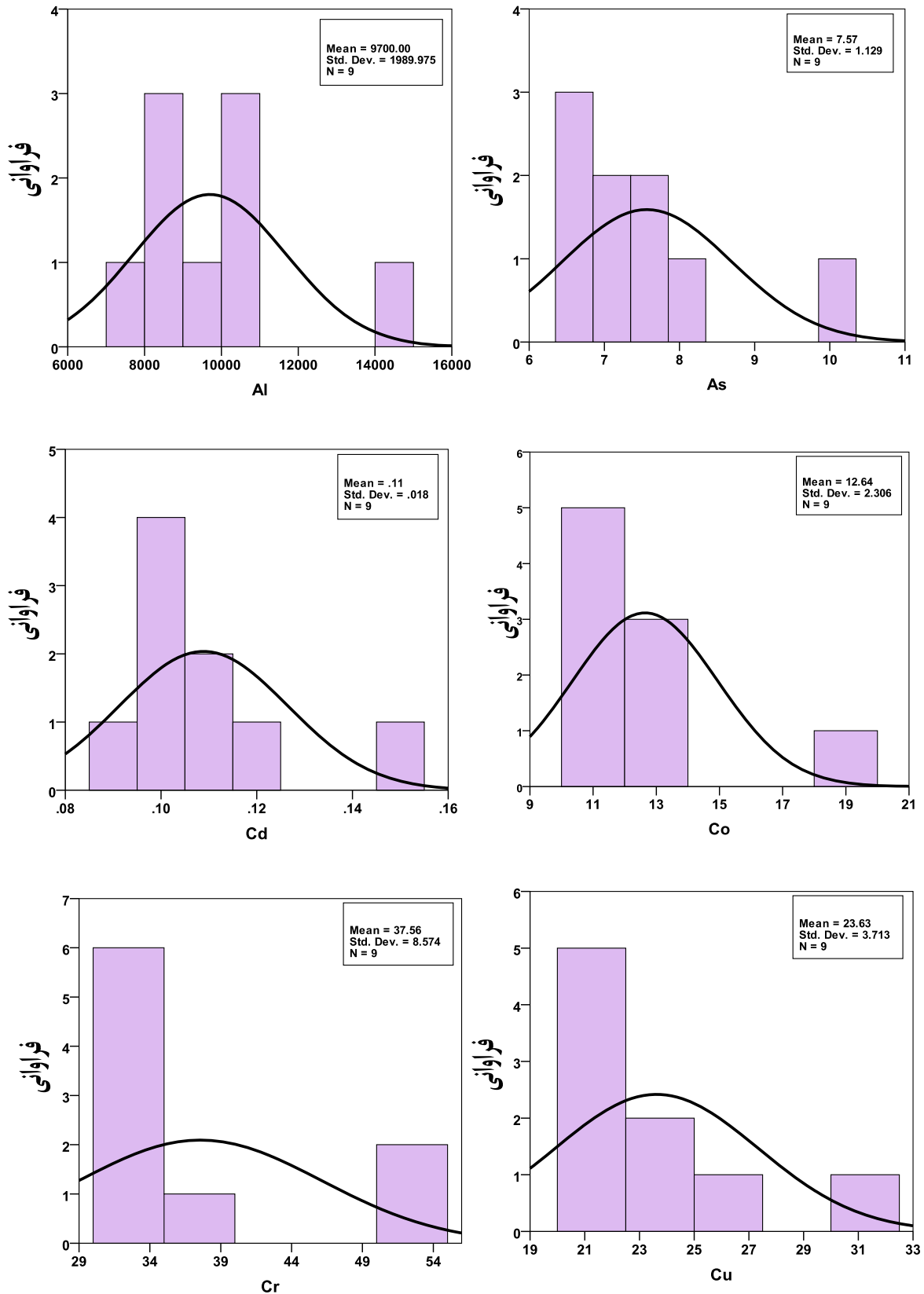
M_{gm} : میانگین هندسی غلظت عنصر در نمونه‌ها،

S_D : انحراف استاندارد غلظت عنصر در نمونه‌ها،

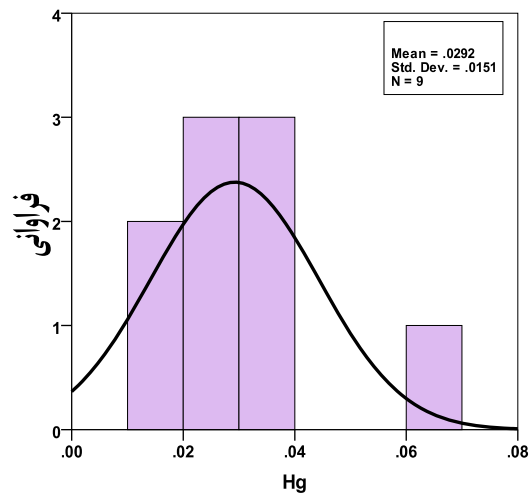
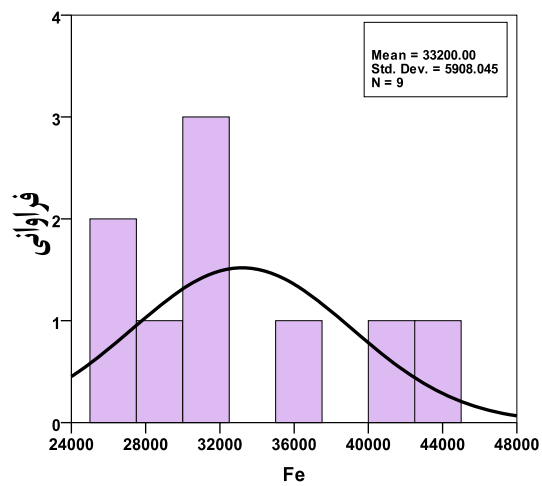
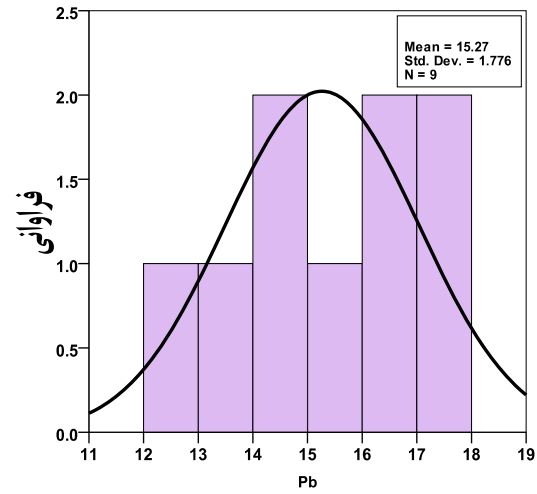
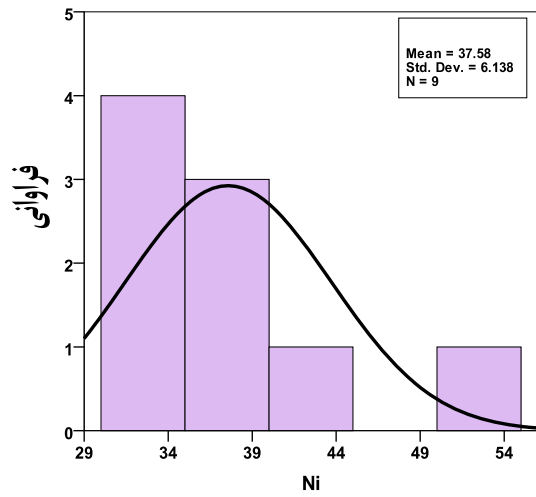
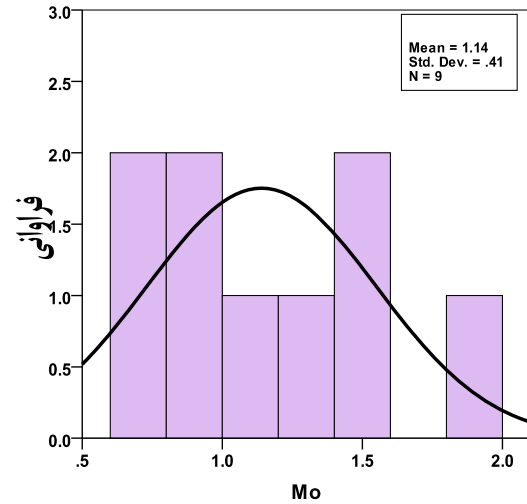
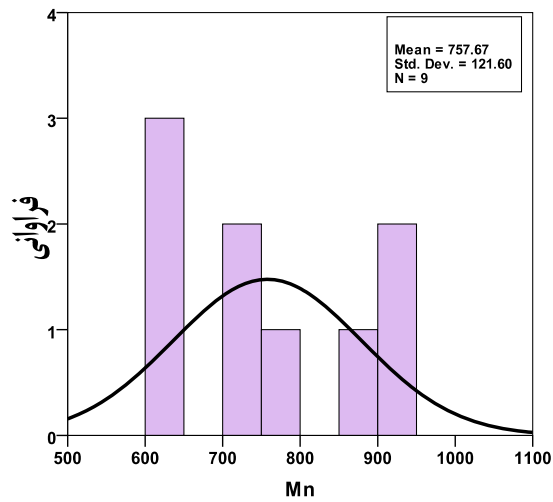
فرض لاگ‌نرمال بودن توزیع عناصر با توجه به شکل‌های ۵-۴، ۵-۵ و ۶-۵ نسبتاً صحیح می‌باشد. مقادیر غلظت زمینه‌ای محلی برای عناصر موجود در رسوبات منطقه در جدول ۵-۱ محاسبه شد. مقادیر عامل غنی‌شدگی بر اساس زمینه محلی در جدول ۵-۵ آورده شده است. مقادیر عامل غنی‌شدگی بر اساس زمینه محلی در مقایسه با مقادیر عامل غنی‌شدگی بر اساس زمینه جهانی (جدول ۴-۵) به $EF=1$ نزدیک شده است.

¹ Local Background

² Goncalves

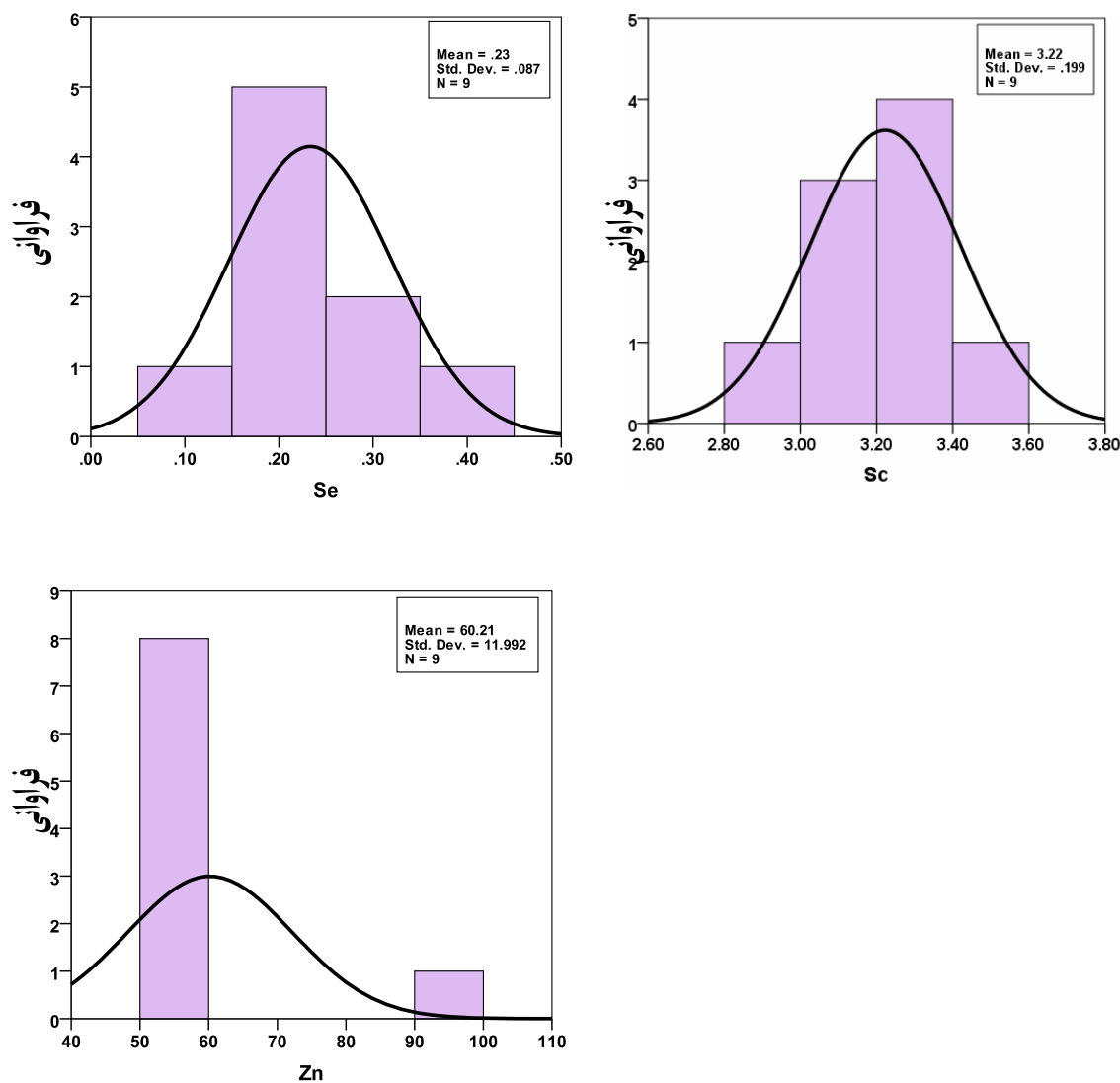


شکل ۴-۵. بررسی توزیع عناصر Al، As، Cd، Co، Cr و Cu در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال شویی.



شکل ۵-۵. بررسی توزیع عناصر Fe, Hg, Mn, Mo, Ni و Pb در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه

ذغال شویی.



شکل ۵-۶. بررسی توزیع عناصر Se, Sc و Zn در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال شویی.

بیشترین عامل غنی‌شدگی کادمیم $EF=1/52$ و سلنیم $EF=2/77$ در نقطه S5 می‌باشد. بیشترین عامل غنی‌شدگی آرسنیک $EF=1/46$ ، مس $EF=1/5$ ، جیوه $EF=5/4$ ، منگنز $EF=1/35$ ، نیکل $EF=1/53$ و روی $EF=1/75$ در نقطه S8 می‌باشد. بیشترین عامل غنی‌شدگی کروم $EF=1/75$ و سرب $EF=1/25$ در نقطه S9 می‌باشد. عوامل غنی‌شدگی بر اساس زمینه محلی به خوبی نقاط با حداکثر آلودگی ناشی از زهاب‌های کارخانه ذغال‌شویی در طول رسوبات رودخانه را مشخص می‌نماید.

جدول ۵-۵. مقادیر محاسبه شده عامل غنی‌شدگی عناصر بر اساس زمینه محلی و درصد غنی‌شدگی عناصر برای نمونه‌های رسوب منطقه.

	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S8		S9		S10	
	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*	EF (%)	EF*
As	۰	۱/۰۷	۱۹/۴۴	۱/۱۱	۴۱/۶۶	۱/۱۶	۳۳/۳۳	۱/۱۹	۲/۷۷	۰/۹۶	۰	۰/۸۶	۱۰۰	۱/۴۶	۳۰/۵۵	۱/۱۷	۱۳/۸۸	۱/۰۱
Cd	۰	۱/۰۴	۳۳/۳۳	۱/۱۸	۱۶/۶۶	۱/۰۱	۱۶/۶۶	۱/۰۸	۱۰۰	۱/۵۲	۵۰	۱/۱۱	۱۶/۶۶	۱/۰۱	۱۶/۶۶	۱/۰۸	۳۳/۳۳	۱/۱۱
Cr	۸/۸۸	۱/۱۹	۴۰/۸۸	۱/۳۶	۰	۰/۹۸	۱۳/۳۳	۱/۱۵	۷/۵۵	۱/۰۴	۱۵/۱۱	۱	۱۰۰	۱/۷۱	۹۰/۶۶	۱/۷۵	۵/۷۷	۱/۰۳
Cu	۰	۱/۰۶	۱۲/۳۳	۱/۰۷	۳۴/۰۴	۱/۱۳	۹/۴۵	۱/۰۵	۴/۳۵	۰/۹۶	۳۰/۵	۱/۰۱	۱۰۰	۱/۵	۴۲/۴۳	۱/۲۵	۱۸/۵	۱/۰۴
Hg	۳۴/۶۹	۳/۱۲	۸/۱۶	۱/۷۷	۰	۱/۳۳	۱۶/۳۲	۲/۱۲	۱۴/۲۸	۱/۹۱	۳۶/۷۳	۲/۵۹	۱۰۰	۵/۴	۳۲/۶۵	۲/۸۳	۰	۱/۳۳
Mn	۳/۴	۱/۰۶	۲۴/۸۲	۱/۰۹	۳/۰۶	۰/۹۳	۰	۰/۹۸	۸۵/۳۷	۱/۲۸	۹۷/۲۷	۱/۲۲	۱۰۰	۱/۳۵	۴۳/۵۳	۱/۱۸	۲۴/۱۲	۱/۰۲
Ni	۲/۰۱	۱/۰۹	۸/۵۴	۱/۰۶	۳۳/۱۶	۱/۱۴	۱۴/۵۷	۱/۱	۰	۰/۹۵	۴۰/۷	۱/۰۹	۱۰۰	۱/۵۳	۲۷/۱۳	۱/۱۸	۱۲/۵۶	۱/۰۲
Pb	۰	۰/۹۵	۸۸/۹۹	۱/۲۲	۵۶/۹۷	۱/۰۳	۳۹/۴۸	۱/۰۴	۷۵/۰۴	۱/۱	۳۶/۱۴	۰/۸۸	۱۰۰	۱/۱۸	۹۷/۴۴	۱/۲۵	۲۶/۷۱	۰/۹۳
Se	۳۳/۳۳	۱/۵۷	۳۳/۳۳	۱/۴۷	۳۳/۳۳	۱/۳۸	۳۳/۳۳	۱/۴۷	۱۰۰	۲/۷۷	۳۳/۳۳	۱/۲۷	۶۶/۶۶	۲/۰۷	۰	۰/۷۳	۶۶/۶۶	۲/۰۷
Zn	۱۶/۷	۱/۲۷	۱۹/۴۵	۱/۲۱	۱۵/۴۶	۱/۱۱	۰	۱/۰۵	۱۱/۷۹	۱/۰۸	۱۴/۲۱	۱/۰۱	۱۰۰	۱/۷۶	۹/۹۷	۱/۱۴	۷/۷۳	۱/۰۵

* غلظت محلی عناصر به عنوان زمینه انتخاب شده است.

بیشترین مقادیر عامل غنی‌شدگی برای هر عنصر به صورت پررنگ مشخص شده است.

۵-۵-۲-ب- درصد غنی‌شدگی

اگر هدف مشخص کردن نمونه‌های با بیشترین میزان غلظت عناصر نسبت به سایر نمونه‌ها باشد می‌توان از درصد غنی‌شدگی استفاده کرد که از رابطه ساده ۵-۵ محاسبه می‌شود (زونتاً^۱ و همکاران، ۱۹۹۴؛ لوسکا^۲ و ویچولا، ۲۰۰۳؛ سوتهار و همکاران، ۲۰۰۹).

$$EF(\%) = \frac{C - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \times 100 \quad (5-5)$$

که در آن:

C : میانگین غلظت هر عنصر در نمونه (اگر چند نمونه از یک نقطه موجود باشد)،

C_{\min} و C_{\max} : به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار برای عنصر مورد نظر در تمام نمونه‌ها،

درصد عامل غنی‌شدگی برای عناصر آرسنیک، کروم، مس، جیوه، منگنز، نیکل، سرب و روی در نمونه S8 بیشترین مقدار $EF=100\%$ را نشان می‌دهد. عناصر کادمیم و سلنیم در نمونه S5 بیشترین مقدار $EF=100\%$ را دارند. درصد عامل غنی‌شدگی در مقایسه با عامل غنی‌شدگی حاصل از زمینه محلی در عناصر کروم و سرب تفاوت دارند.

۶-۵-۲-ج- عامل غنی‌شدگی بر اساس رگرسیون خطی^۳

نمودارهای غلظت عناصر در مقابل غلظت عناصر مرجع آلومینیم (Al) و اسکاندیم (Sc) را رسم و خط رگرسیون عناصر تشکیل گردید. با استفاده از معادله خط رگرسیون و غلظت آلومینیم و اسکاندیم باند پیش‌بینی ۹۵٪ حول خط رگرسیون ایجاد گردید (لرینگ^۴، ۱۹۹۱؛ دین^۵، ۱۹۹۲؛ سامرز^۶، ۱۹۹۶؛ بدر^۷ و همکاران، ۲۰۰۹؛ گارسیا و همکاران، ۲۰۱۰). این باند تغییر غلظت فلزات در نتیجه هوازدگی را

¹ Zonta

² Loska

³ Linear Regression

⁴ Loring

⁵ Din

⁶ Summers

⁷ Badr

از فعالیت‌های انسانزاد جدا می‌کند، نقاطی که بالاتر از این باند قرار می‌گیرند نسبت به زمینه محلی غنی‌شدگی دارند که در نتیجه فعالیت‌های انسانزاد است (اسزفر^۱ و همکاران، ۱۹۹۶؛ کوولی^۲ و فونتولان، ۱۹۹۷). برای تصحیح واریانس غیر ثابت، غیرنرمال بودن توزیع عناصر و تکمیل فرضیات آنالیز رگرسیون خطی، لگاریتم غلظت عناصر در مقابل لگاریتم غلظت عناصر مرجع آلومینیم و اسکاندیم رسم می‌گردد (سامرز، ۱۹۹۶؛ ژنگ، ۲۰۰۹). برای محاسبه عامل غنی‌شدگی و نیز بررسی اثر عنصر مرجع مناسب بر عامل غنی‌شدگی، تحلیل رگرسیون خطی عناصر نسبت به هر دو عنصر آلومینیم و اسکاندیم صورت گرفت (شکل ۵-۷ تا ۵-۹). همچنین همبستگی عناصر موجود در رسوبات منطقه نیز مطابق جدول ۵-۶ محاسبه شد. عامل غنی‌شدگی در رسوبات غنی‌شده رودخانه (ناشی از فعالیت کارخانه ذغال‌شویی) محاسبه و نتایج تحلیل رگرسیونی آلومینیم و اسکاندیم و ضرایب همبستگی عناصر مقایسه و نتایج زیر حاصل شد:

آرسنیک:

عنصر آرسنیک نسبت به Al همبستگی مثبت $r=0/877$ با احتمال بالا ($p < 0/01$) داشته و هیچ نمونه رسوبی در ناحیه غنی‌شدگی قرار ندارد (شکل ۵-۷، الف). آرسنیک نسبت به Sc همبستگی پایینی داشته $r=0/043$ و نمونه رسوب S8 در ناحیه غنی‌شدگی قرار دارد (شکل ۵-۷، ب).

کادمیم:

عنصر کادمیم نسبت به Al، همبستگی منفی $r=-0/306$ و نسبت به Sc، $r=0/507$ همبستگی مثبت پایینی داشته و نسبت به هر دو عنصر، نمونه S5 در ناحیه غنی‌شدگی قرار دارد (شکل ۵-۷، ج، د).

کروم:

عنصر کروم نسبت به Al همبستگی مثبت $r=0/72$ با احتمال ($p < 0/05$) داشته و نمونه رسوب S9 در ناحیه غنی‌شدگی قرار دارد (شکل ۵-۷، ه). عنصر کروم نسبت به Sc همبستگی منفی $r=-0/1$ داشته و نمونه رسوب S8 و S9 در ناحیه غنی‌شدگی قرار دارد (شکل ۵-۷، و).

¹ Szefer

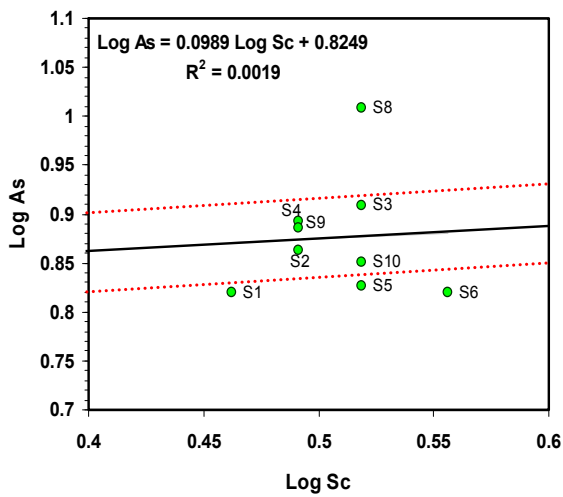
² Covelli

جدول ۵-۶. همبستگی بین عناصر موجود در رسوبات رودخانه دلیلم از بالادست تا پایین دست کارخانه ذغال شویی.

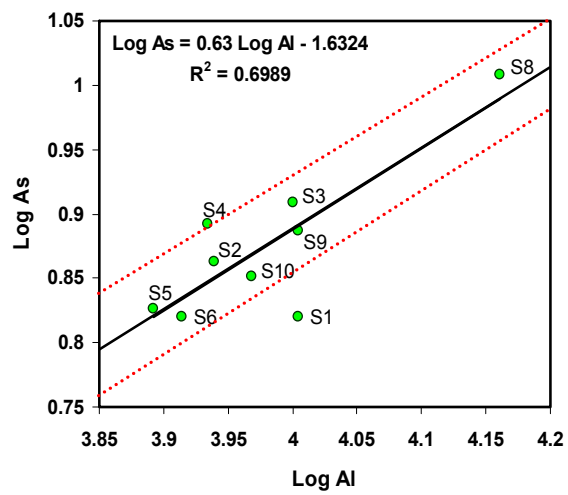
	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sc	Zn
Al	۱														
As	۰/۸۷۷**	۱													
Cd	-۰/۳۰۶	-۰/۳۷۹	۱												
Co	۰/۹۷۱**	۰/۹۳**	-۰/۳۱۸	۱											
Cr	۰/۷۲*	۰/۶۸۳*	-۰/۲۷	۰/۶۸۳*	۱										
Cu	۰/۹۹**	۰/۸۵۵**	-۰/۲۵۵	۰/۹۶۱**	۰/۷۷۲*	۱									
Fe	۰/۶۸۱*	۰/۳۷۸	۰/۳۱۹	۰/۶۱۹	۰/۵۱۵	۰/۶۷۱*	۱								
Hg	۰/۸۲**	۰/۶۷۵*	-۰/۲۲۴	۰/۸۴۴**	۰/۷۳۱*	-۰/۸۰۱**	۰/۷۷۳*	۱							
Mn	۰/۵۰۹	۰/۲۱۸	۰/۵۶۲	۰/۴۴۵	۰/۴۱۹	۰/۵۳۲	۰/۹۴۸**	۰/۶۱۱	۱						
Mo	۰/۲۳۸	۰/۳۱۴	-۰/۰۱۶	۰/۲۴۳	۰/۸۱۵**	۰/۳۲۲	۰/۲۸۳	۰/۴۵۹	۰/۳۰۲	۱					
Ni	۰/۹۸۷**	۰/۸۵۶**	-۰/۲۵۷	۰/۹۶۵**	۰/۶۶۲	-۰/۹۷۲**	۰/۷۱۵*	۰/۸۳۱**	۰/۵۵۳	۰/۲۰۸	۱				
Pb	۰/۴۷۷	۰/۵۷	۰/۲۰۴	۰/۴۶۳	۰/۷۴۶*	۰/۵۷۶	۰/۳۹۹	۰/۳۳۷	۰/۴۴۳	۰/۷۲۶*	۰/۴۴۹	۱			
Se	۰/۰۱۵	۰/۰۳۸	۰/۶۸۲*	۰/۰۹۸	-۰/۲۴۲	۰/۰۰۴	۰/۳۵۲	۰/۰۷	۰/۴۳۳	-۰/۲۵	۰/۰۲۷	۰/۰۲۴	۱		
Sc	۰/۳۳۵	۰/۰۴۳	۰/۵۰۷	۰/۲۱	-۰/۱	۰/۳۲۷	۰/۵۹۲	۰/۰۹۴	۰/۶۶۷*	-۰/۳۳	۰/۴۰۷	۰/۱۱۱	۰/۳۱۵	۱	
Zn	۰/۸۹۱**	۰/۸۲۹**	-۰/۱۷۸	۰/۹۳۵**	۰/۶۶۶	۰/۸۷**	۰/۷۲۴*	۰/۸۷۹**	۰/۵۳۸	۰/۲۹۲	۰/۸۷۷**	۰/۴۶۶	۰/۲۷۳	۰/۱۴۵	۱

* همبستگی در سطح ۰/۰۵ معنی دار می باشد.

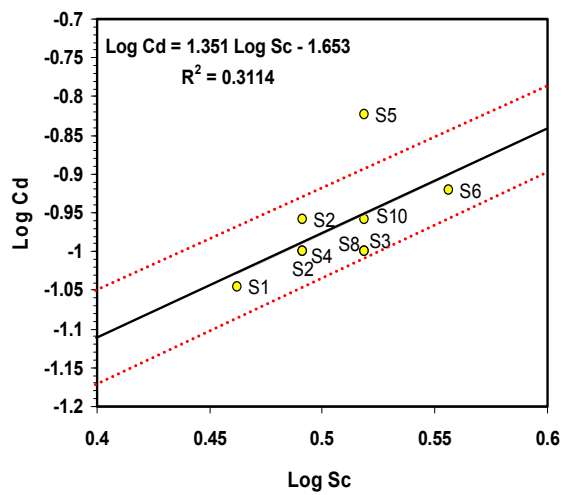
** همبستگی در سطح ۰/۰۱ معنی دار می باشد.



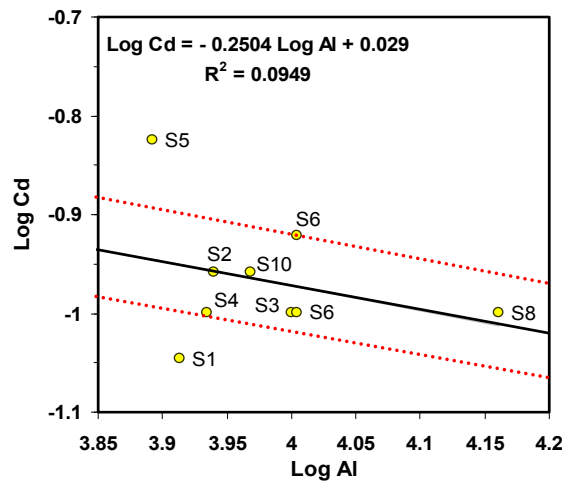
(ب)



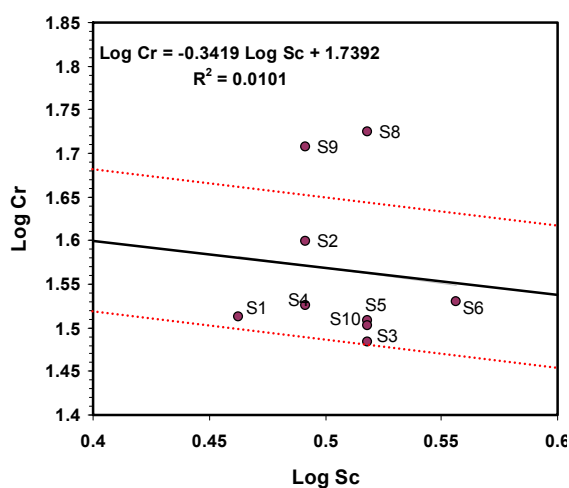
(الف)



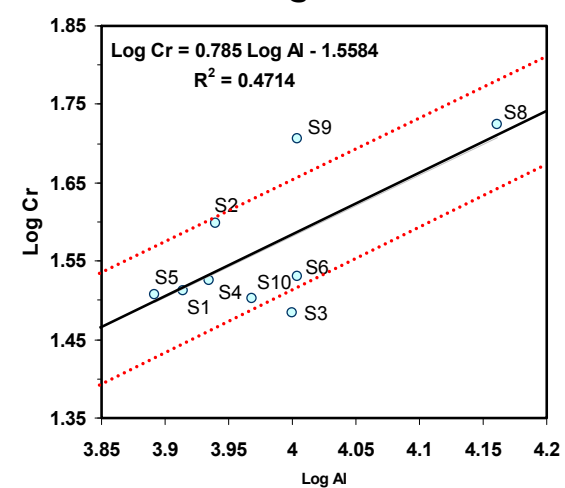
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۵-۷. مقایسه تحلیل رگرسیون خطی برای غنی‌شدگی عناصر As، Cd و Cr نسبت به دو عنصر مرجع Sc و Al در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی.

مس:

عنصر مس نسبت به AI همبستگی بسیار زیاد $r=0/99$ و با احتمال بالا ($p < 0/01$) داشته و هیچ نمونه رسوبی در ناحیه غنی شدگی قرار ندارد (شکل ۵-۸، الف). عنصر مس نسبت به SC همبستگی پایینی داشته $r=0/327$ و نمونه رسوب S8 در ناحیه غنی شدگی قرار دارد (شکل ۵-۸، ب).

جیوه:

عنصر جیوه نسبت به AI همبستگی مثبت $r=0/82$ با احتمال بالایی ($p < 0/01$) داشته و غنی شدگی قابل توجهی در هیچ یک از نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود (شکل ۵-۸، ج). عنصر جیوه نسبت به SC همبستگی پایینی داشته $r=0/094$ و نمونه رسوب S8 در ناحیه غنی شدگی قرار دارد (شکل ۵-۸، د).

نیکل:

عنصر نیکل نسبت به AI همبستگی مثبت و قوی $r=0/987$ با احتمال بالا ($p < 0/01$) داشته و هیچ نمونه رسوبی در ناحیه غنی شدگی قرار ندارد (شکل ۵-۸، ه). عنصر نیکل نسبت به SC همبستگی پایینی داشته $r=0/407$ و نمونه رسوب S8 در ناحیه غنی شدگی قرار دارد (شکل ۵-۸، و).

سرب:

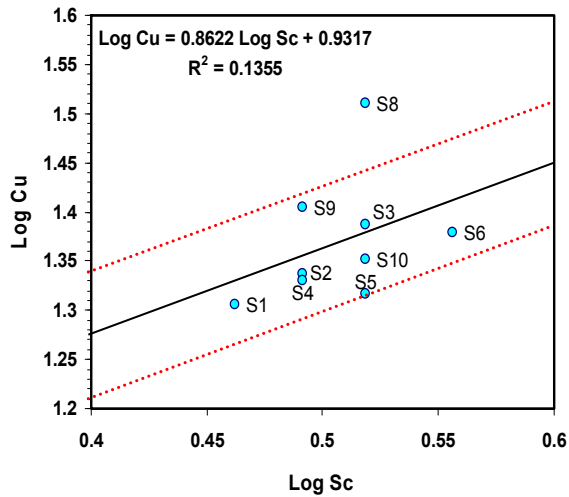
عنصر سرب نسبت به AI، $r=0/477$ و SC، $r=0/111$ همبستگی پایینی داشته و غنی شدگی قابل توجهی در هیچ یک از نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود (شکل ۵-۹، الف و ب).

سلنیم:

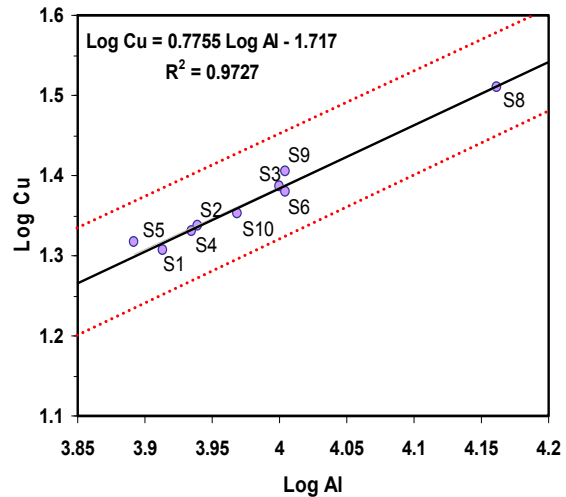
عنصر سلنیم نسبت به AI، $r=0/015$ و SC، $r=0/315$ همبستگی پایینی داشته و در نمودارهای رگرسیون سلنیم نسبت به هر دو عنصر AI و SC، نمونه‌های رسوب S5، S8 و S10 غنی شدگی قابل توجهی نشان می‌دهند (شکل ۵-۹، ج و د).

روی:

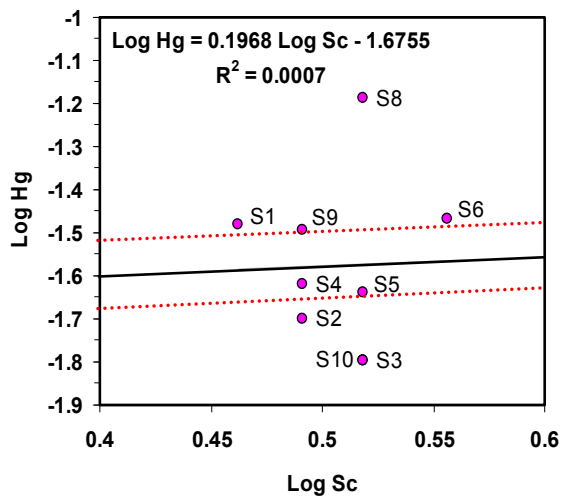
عنصر روی نسبت به AI همبستگی مثبت قوی بالایی $r=0/891$ با احتمال بالایی ($p < 0/01$) داشته و هیچ نمونه رسوبی در ناحیه غنی شدگی قرار ندارد (شکل ۵-۹، ه). عنصر روی نسبت به SC همبستگی



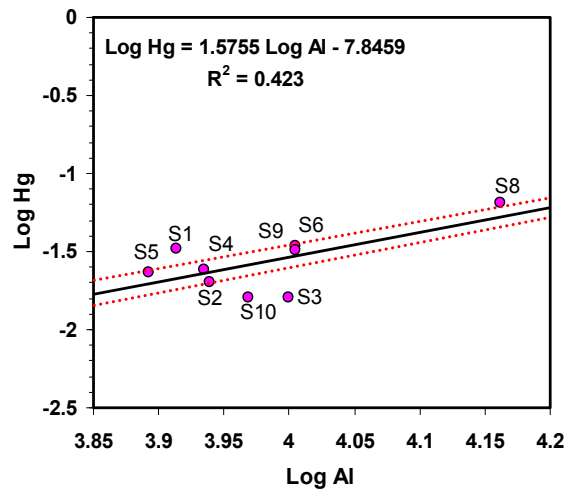
(ب)



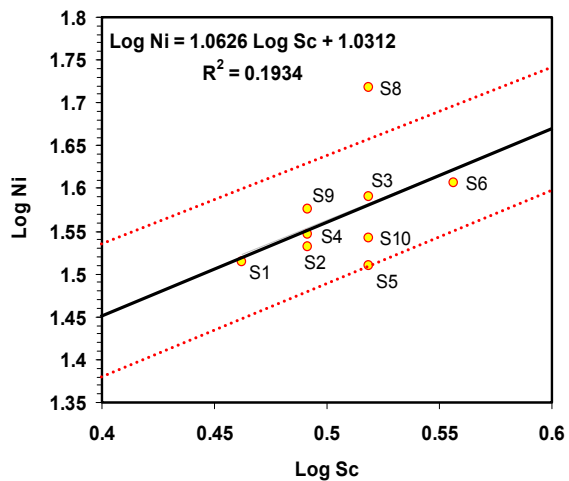
(الف)



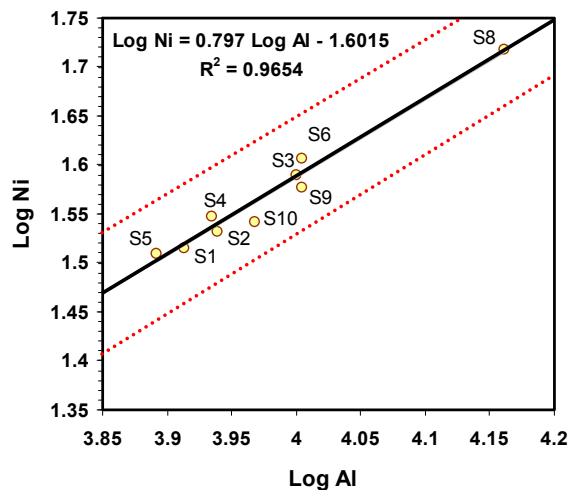
(د)



(ج)

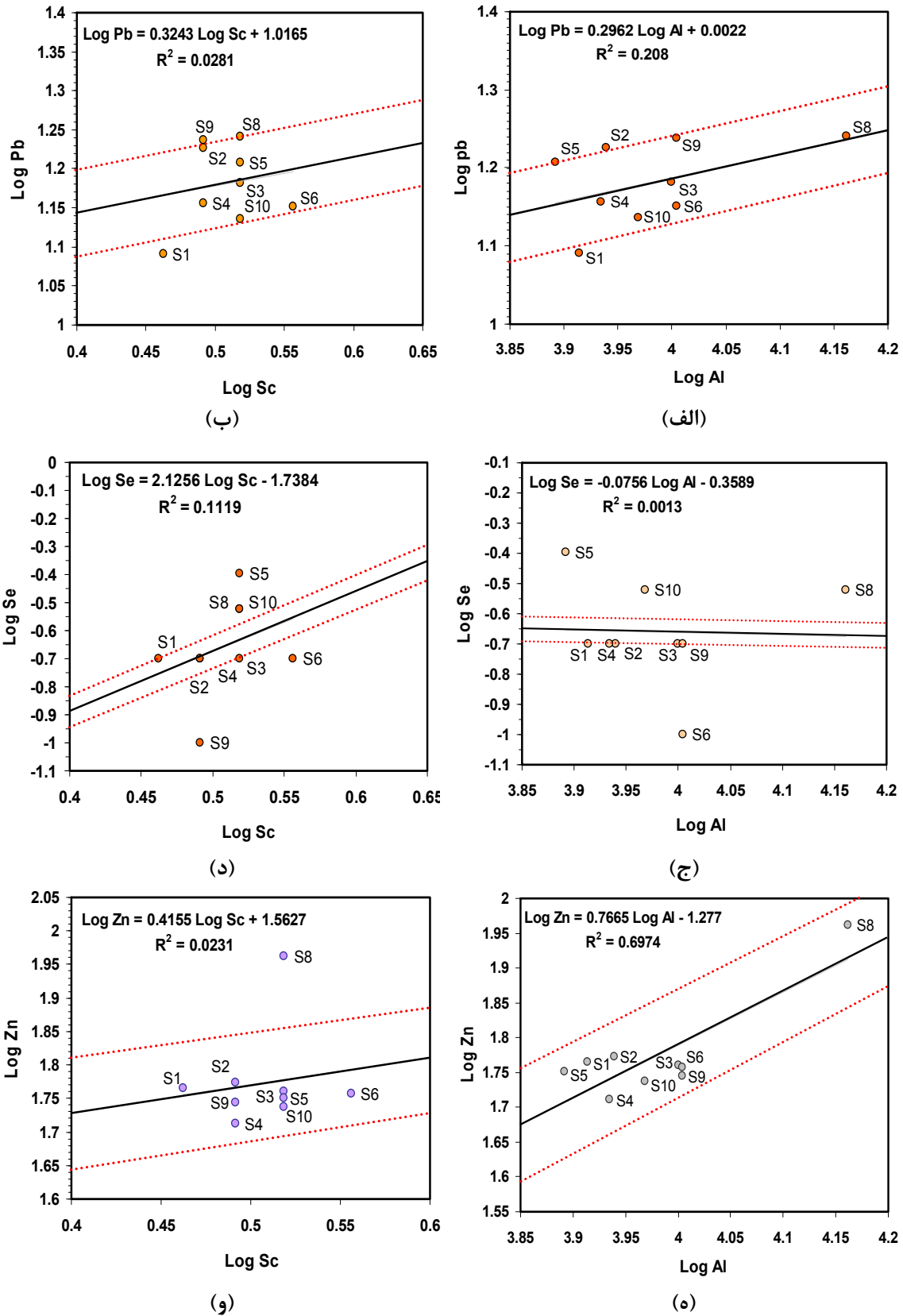


(و)



(ه)

شکل ۵-۸. مقایسه تحلیل رگرسیون خطی برای غنی‌شدگی عناصر Cu، Hg و Ni نسبت به دو عنصر مرجع Sc و Al در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی.



شکل ۵-۹. مقایسه تحلیل رگرسیون خطی برای غنی‌شدگی عناصر Pb، Se و Zn نسبت به دو عنصر مرجع Sc و Al در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال‌شویی.

همبستگی پایینی داشته $r=0/145$ و نمونه رسوب S8 در ناحیه غنی‌شدگی قرار دارد (شکل ۵-۹، و). همبستگی مثبت Al با عناصر As، Cr، Cu، Hg، Ni و Zn مانع از شناسایی غنی‌شدگی رسوب S8 نسبت به این عناصر شد در صورتی که همه عناصر فوق در مقایسه با عنصر Sc در نقطه S8 غنی‌شدگی نشان دادند. نمونه‌هایی که نسبت به عناصر Cd، Pb و Se در نمودار رگرسیون آلومینیم، در ناحیه غنی‌شده قرار دارند همان نمونه‌هایی هستند که در نمودار رگرسیون این عناصر نسبت به Sc نیز در ناحیه غنی‌شده قرار می‌گیرند. همبستگی پایین Al با این عناصر می‌تواند دلیل رفتار عناصر فوق باشد. با توجه به مجاورت نقطه S8 به زهاب‌های خروجی انتهای دمپ ذغال (نمونه Leach)، آلومینیم محلول در زهاب که ناشی از خنثی‌سازی زهاب به وسیله سیلیکات‌ها است در نقطه S8 راسب شده و رسوب نسبت به عنصر Al و سایر عناصر غنی شده است. عنصر Sc نسبت به سایر عناصر مرجع Al و Fe انحراف معیار^۱ کمتر (جدول ۵-۱) و توزیع نرمال‌تری دارد (شکل ۵-۴ تا ۵-۶) که نشان از پایداری بیشتر عنصر نسبت به شرایط فیزیکی و شیمیایی منطقه دارد. با توجه به نمودارهای رگرسیون غلظت عناصر نسبت به عنصر مرجع Sc، میزان عامل غنی‌شدگی برای نقاطی که در محدوده غنی‌شدگی قرار دارند در جدول ۵-۷ محاسبه شده است. در این جدول مقادیر مقایسه‌ای^۲ (C.V) مربوط به خط بالایی پیش‌بینی ۹۵ درصد می‌باشد و برای نقاطی که بالاتر از این محدوده قرار گرفته و غنی شده‌اند، مقدار عامل غنی‌شدگی (EF) بیشتر از مقدار مقایسه‌ای (C.V) می‌باشد (گارسیا و همکاران، ۲۰۱۰). نقاطی که در داخل باند قرار می‌گیرند فاقد غنی‌شدگی در نتیجه فعالیت‌های انسانی بوده و غلظت عناصر تابع هوازدگی است (ژنگ، ۲۰۰۹). نمونه S5 نسبت به عنصر کادمیم $EF=1/34$ و سلنیم $EF=1/73$ غنی‌شدگی نشان می‌دهد. نمونه رسوب S8 نسبت به عناصر آرسنیک $EF=1/35$ ، کروم $EF=1/45$ ، مس $EF=1/35$ ، جیوه $EF=2/43$ ، نیکل $EF=1/36$ ، سلنیم $EF=1/29$ و روی $EF=1/52$ غنی شده است. نمونه S9 نسبت به کروم $EF=1/36$ و نمونه S10 نسبت به سلنیم $EF=1/29$ غنی شده‌اند (جدول ۵-۷ و شکل‌های ۵-۷ تا ۵-۹). مقادیر عامل غنی‌شدگی به

¹ Standard Deviation² Comparison Value

جدول ۵-۷. مقادیر عامل غنی‌شدگی رسوبات رودخانه دلیلم براساس تحلیل رگرسیون خطی.

		S5	S8	S9	S10
As	EF		۱/۳۵		
	C.V		۱/۱		
Cd	EF	۱/۳۴			
	C.V	۱/۱۳			
Cr	EF		۱/۴۵	۱/۳۶	
	C.V		۱/۲	۱/۲	
Cu	EF		۱/۳۵		
	C.V		۱/۱۵		
Hg	EF		۲/۴۳		
	C.V		۱/۱۹		
Ni	EF		۱/۳۶		
	C.V		۱/۱۹		
Se	EF	۱/۷۳	۱/۲۹		۱/۲۹
	C.V	۱/۱	۱/۱		۱/۱
Zn	EF		۱/۵۲		
	C.V		۱/۲۲		

روش تحلیل رگرسیون خطی بسیار نزدیک به مقادیر عامل غنی‌شدگی محاسبه شده بر اساس غلظت زمینه محلی می‌باشد (مقایسه جداول ۵-۵ و ۷-۵).

۵-۶- شاخص زمین‌انباشت^۱

شاخص زمین‌انباشت یکی دیگر از معیارهای ارزیابی آلودگی عناصر سنگین در رسوبات می‌باشد. این معیار که اولین بار در سال ۱۹۷۹ توسط مولر^۲ مطرح گردید (اندیس مولر) به منظور بررسی آلودگی عناصر سنگین در رسوبات منطقه نسبت به میزان زمینه استفاده شد. فرمول محاسبه شاخص زمین‌انباشت به صورت رابطه ۷-۵ می‌باشد (مولر، ۱۹۷۹).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (7-5)$$

که در آن:

I_{geo} : شاخص زمین‌انباشت،

^۱ Geoaccumulation Index

^۲ Muller

C_n : غلظت عنصر اندازه گیری شده n در نمونه،

B_n : غلظت زمینه ژئوشیمیایی عنصر n ،

در این فرمول ضریب $1/5$ جهت حذف اثرات احتمالی زمین شناختی زمینه می باشد. شاخص زمین انباشت به 7 کلاس از کلاس 0 (بدون آلودگی) تا کلاس 6 (به شدت آلوده) طبقه بندی شده است (مولر، ۱۹۸۱). اگر نمونه رسوبی در بالاترین کلاس (کلاس 6) قرار گیرد بیان کننده غنی شدگی حداقل 100 برابری نسبت به مقدار زمینه است (ژنگ و همکاران، ۲۰۰۹). طبقه بندی شاخص زمین انباشت در جدول ۵-۸ آورده شده است.

جدول ۵-۸. طبقه بندی کیفیت رسوب بر اساس شاخص زمین انباشت (ژنگ و همکاران، ۲۰۰۹).

شاخص زمین انباشت	کیفیت
≤ 0	بدون آلودگی
۰-۱	بدون آلودگی تا آلودگی متوسط
۱-۲	آلودگی متوسط
۲-۳	آلودگی متوسط تا شدید
۳-۴	آلودگی شدید
۴-۵	آلودگی شدید تا وسیع
> 5	آلودگی وسیع

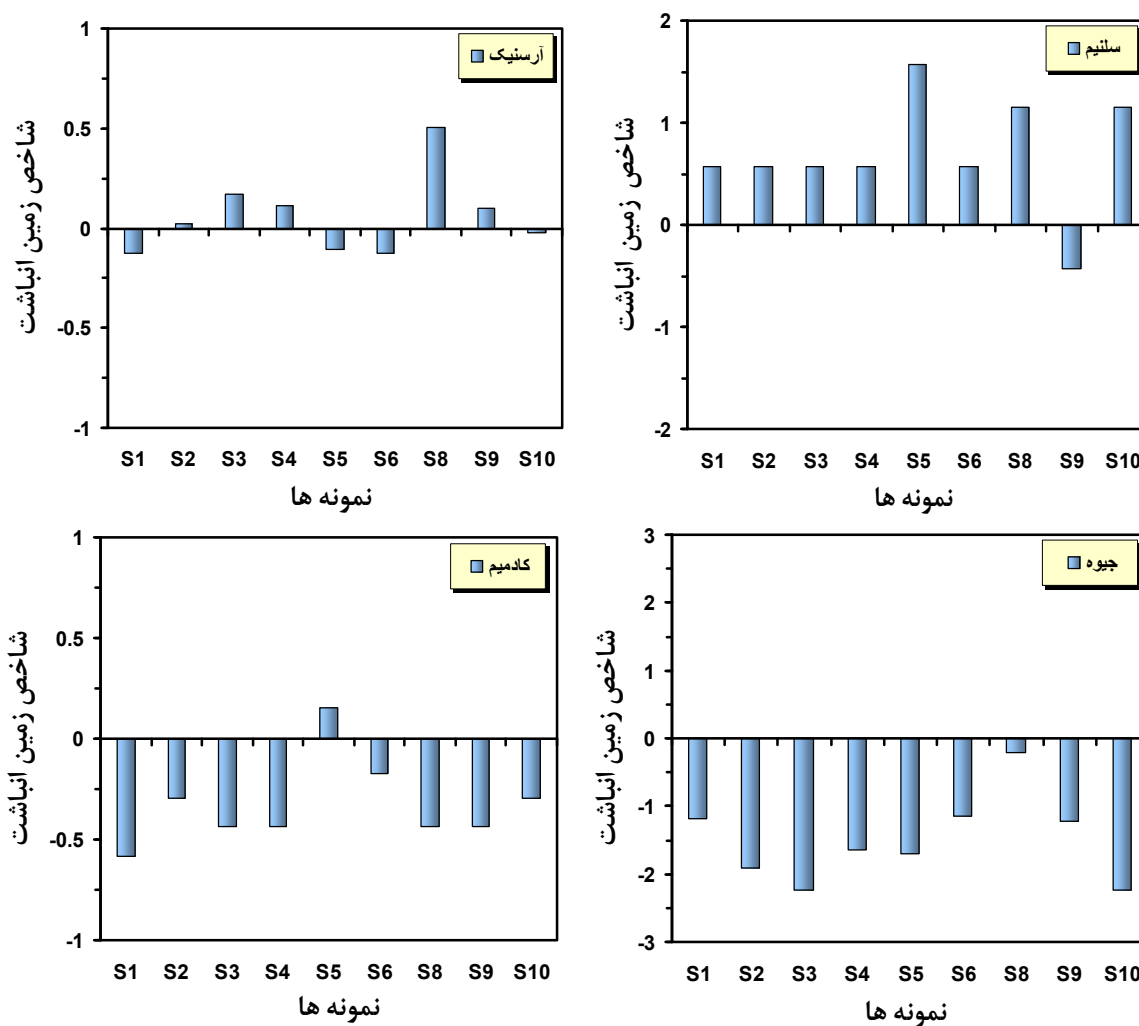
شاخص زمین انباشت برای رسوبات رودخانه دلیلیم در مجاورت کارخانه ذغال شویی مطابق جدول ۵-۹ محاسبه شد. در محاسبه شاخص زمین انباشت از مقدار زمینه تعیین شده توسط رادنیک و گائو، ۲۰۰۳ استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده، شاخص زمین انباشت برای عناصر آرسنیک از $0/02$ - در نقطه S10 تا $0/5$ در نقطه S8، کادمیم از $0/58$ - در نقطه S1 تا $0/15$ در نقطه S5، کروم از $2/17$ - در نقطه S3 تا $1/38$ - در نقطه S8، مس از $1/05$ - در نقطه S1 تا $0/37$ - در نقطه S8، جیوه از $2/22$ - در نقطه S3 و S10 تا $0/2$ - در نقطه S8، نیکل از $1/108$ - در نقطه S1 تا $0/43$ - در نقطه S8، سرب از $1/04$ - در نقطه S1 تا $0/55$ - در نقطه S8، سلنیم از $0/43$ - در نقطه S9 تا $1/56$ در نقطه S5 و روی

جدول ۵-۹. شاخص زمین‌انباشت محاسبه شده برای رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه ذغال شویی.

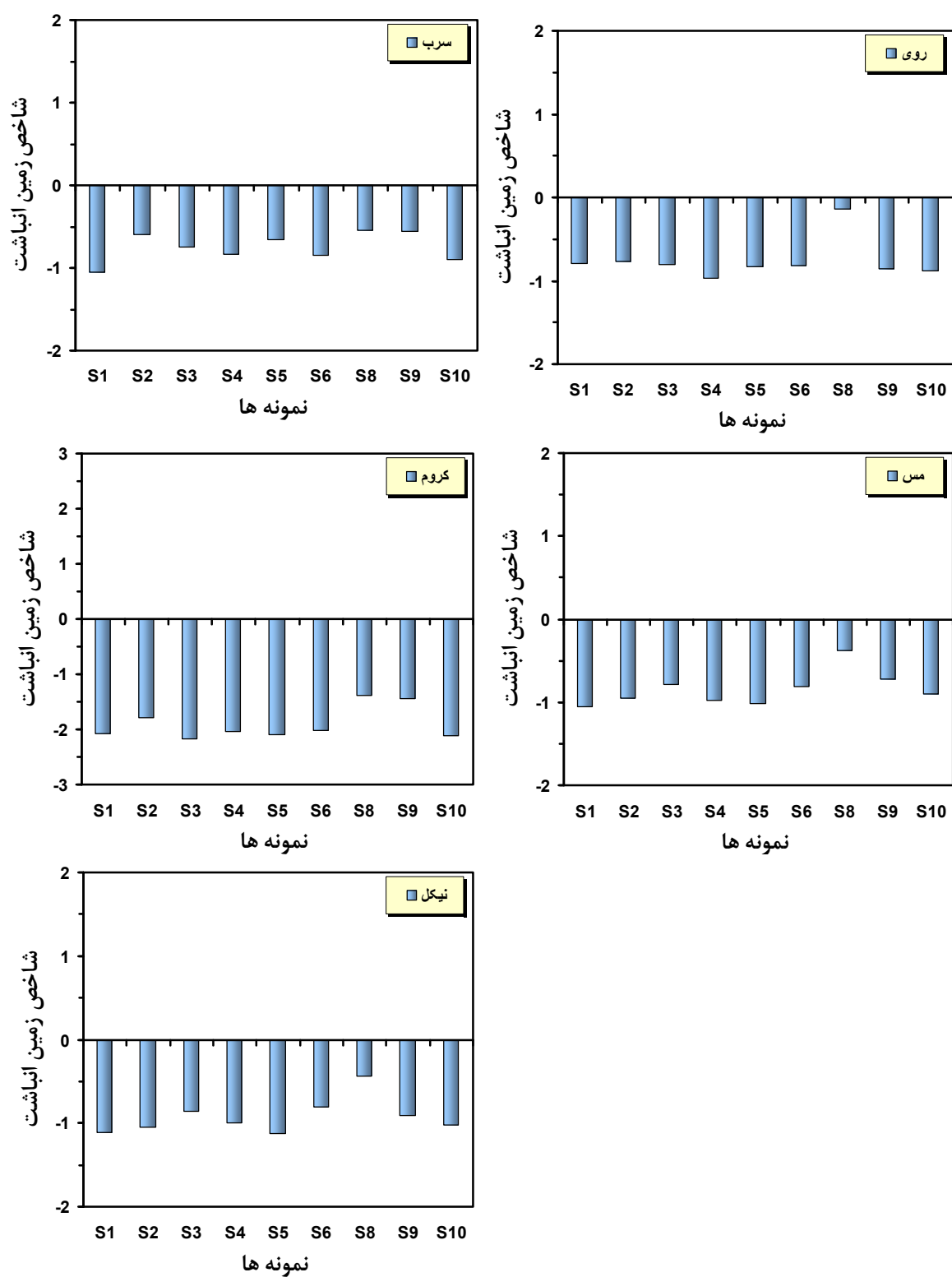
	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Zn
زمینه (mg/Kg)	۱۵۴۰۰۰	۴/۸	۰/۰۹	۱۷/۳	۹۲	۲۸	۵۰۴۰۰	۰/۰۵	۱۰۰۰	۱/۱	۴۷	۱۷	۰/۴	۰/۰۹	۲/۱	۶۴۰۰	۶۷
S1	-۴/۸۱	-۰/۱۲	-۰/۵۸	-۱/۱۷	-۲/۰۸	-۱/۰۵	-۱/۳۶	-۱/۱۸	-۱/۲۲	-۰/۷۳	-۱/۱۰۸	-۱/۰۴	-۲/۲	۰/۵۶	-۳/۳	-۶/۰۹	-۰/۷۸
S2	-۴/۷۳	۰/۰۱*	-۰/۲۹	-۱/۱۹	-۱/۷۹	-۰/۹۵	-۱/۲۴	-۱/۹	-۱/۰۸	-۰/۲۱	-۱/۰۵	-۰/۵۹	-۱/۹	۰/۵۶	-۲/۶	-۵/۷۳	-۰/۷۶
S3	-۴/۵۲	۰/۱۶	-۰/۴۳	-۰/۹۶	-۲/۱۷	-۰/۷۸	-۱/۴۶	-۲/۲۲	-۱/۲۲	-۱/۴۱	-۰/۸۵	-۰/۷۴	-۲/۵۸	۰/۵۶	-۲/۹	-۶/۷۳	-۰/۱۸
S4	-۴/۷۴	۰/۱۱	-۰/۴۳	-۱/۱۳	-۲/۰۴	-۰/۹۷	-۱/۴۸	-۱/۶۴	-۱/۲۴	-۰/۴۹	-۱/۰۲۲	-۰/۸۳	-۲/۳۲	۰/۵۶	-۲/۹	-۶/۵۸	-۰/۹۶
S5	-۴/۸۸	-۰/۱	۰/۱۵	-۱/۲۳	-۲/۰۹	-۱/۰۱	-۱/۰۹	-۱/۷	-۰/۷۶	-۰/۴۱	-۱/۱۲	-۰/۶۵	-۱/۹	۱/۵۶	-۲/۹	-۵/۷۳	-۰/۸۳
S6	-۴/۵۱	-۰/۱۲	-۰/۱۶	-۱/۰۸	-۲/۰۲	-۰/۸۱	-۰/۸۸	-۱/۱۴	-۰/۷	-۰/۸۷	-۰/۸	-۰/۸۴	-۱/۸۱	۰/۵۶	-۲/۶	-۵/۳۲	-۰/۸۱
S8	-۳/۹۹	۰/۵	-۰/۴۳	-۰/۴۸	-۱/۳۸	-۰/۳۷	-۰/۷۷	-۰/۲	-۰/۶۹	-۰/۱۶	-۰/۴۳	-۰/۵۵	-۱/۹	۱/۱۵	-۲/۶	-۷/۹	-۰/۱۳
S9	-۴/۵۱	۰/۰۹	-۰/۴۳	-۱/۰۴	-۱/۴۳	-۰/۷۲	-۱/۲۴	-۱/۲۲	-۰/۹۷	۰/۱۶	-۰/۹	-۰/۵۶	-۲	-۰/۴۳	-۲/۶	-۶/۰۹	-۰/۸۵
S10	-۴/۶۳	-۰/۰۲	-۰/۲۹	-۱/۱۶	-۲/۱۱	-۰/۹	-۱/۳	-۲/۲۲	-۱/۰۹	-۱/۴۵	-۱/۰۱	-۰/۸۹	-۲/۰۹	۱/۱۵	-۲/۹	-۶	-۰/۸۸

* مقادیر مثبت شاخص زمین‌انباشت به صورت پررنگ مشخص شده است.

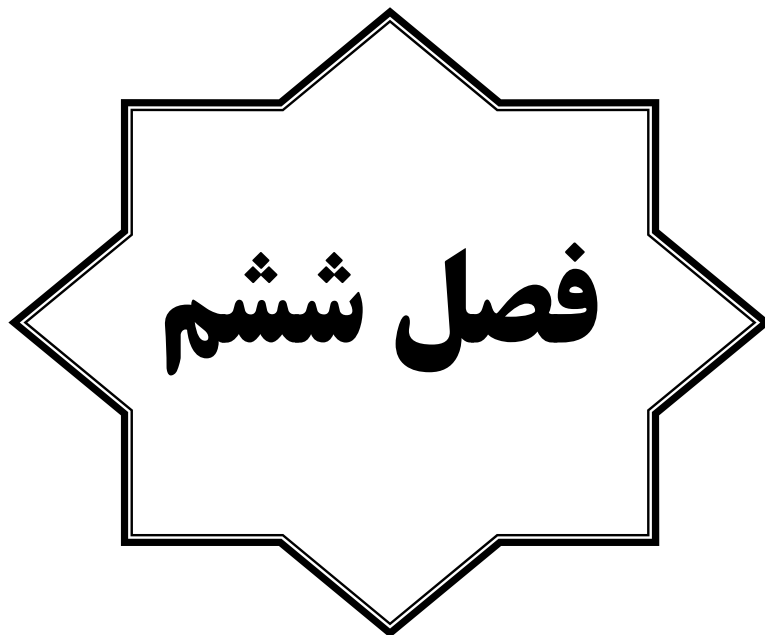
از ۰/۹۶- در نقطه S4 تا ۰/۱۳- در نقطه S8 متغیر است (شکل‌های ۵-۱۰ و ۵-۱۱). بر اساس طبقه‌بندی مولر (جدول ۵-۸) میزان انباشت عناصر کروم، مس، جیوه، نیکل، سرب و روی در نمونه‌های رسوبات رودخانه (S1 تا S10) فاقد آلودگی است. بر اساس مقادیر شاخص زمین‌انباشت، انباشت عنصر آرسنیک در نمونه‌های رسوب S2 (۰/۰۱)، S3 (۰/۱۶)، S4 (۰/۱۱)، S8 (۰/۵) و S9 (۰/۰۹) در کلاس بدون آلودگی تا آلودگی متوسط قرار دارد. کادمیم در نمونه S5 در کلاس بدون آلودگی تا آلودگی متوسط قرار دارد و در سایر نمونه‌ها آلودگی نشان نمی‌دهند. انباشت سلنیم در نمونه‌های S5 (۱/۵۶)، S8 (۱/۱۵) و S10 (۱/۱۵) آلودگی متوسط دارد و در سایر نمونه‌ها به جز نمونه S9، شاخص زمین‌انباشت ۰/۵۶ می‌باشد که در کلاس بدون آلودگی تا آلودگی متوسط قرار می‌گیرد.



شکل ۵-۱۰. شاخص زمین‌انباشت برای عناصر As, Se, Cd و Hg در رسوبات رودخانه دلیم در مجاورت کارخانه.



شکل ۵-۱۱. شاخص زمین انباشت برای عناصر Pb، Zn، Cr، Cu و Ni در رسوبات رودخانه دلیلم در مجاورت کارخانه.



بررسی ژئوشیمیایی دیوی باطله

و

مدل سازی اکسایش پیریت

۶-۱- مقدمه

در فصل حاضر، میزان عناصر جزئی آنالیز شده در پروفیل‌های عمودی D، E و F با عناصر جزئی شیل سیاه و میانگین ذغال‌های جهان مقایسه شد. به منظور تشخیص منشا احتمالی عناصر جزئی در ذغال‌های دپو، توزیع و همبستگی این عناصر در نمونه‌ها بررسی شد. با توجه به پارامترهای حاصل از آزمایشات مانند pH، سولفات و میزان پیریت باقی‌مانده در نمونه‌های عمقی دپوی باطله، عمق تقریبی زون‌های اکسید شده (هوازده) در هر یک از پروفیل‌های D، E و F روی دپوی باطله تعیین شد. در نهایت با انجام مدل‌سازی ریاضی، عمق نفوذ اکسیژن و نیز مقادیر پیریت باقی‌مانده دپو در اثر نفوذ اکسیژن در باطله‌های ذغال‌شویی که ۲۲ سال از عمر دپوی آن می‌گذرد، تعیین شد.

۶-۲- عناصر جزئی^۱ در ذغال

عناصر جزئی در حد ppb و گاهی تا حد ppm در ذغال یافت می‌شوند برخی از این عناصر به طور بالقوه سمی بوده و استخراج و فرآوری ذغال در مقیاس تناژهای بسیار زیاد باعث انباشت مقادیر قابل توجهی از این عناصر در محیط زیست می‌شود که تهدیدی برای سلامت انسان به شمار می‌آیند (واگنر^۲ و همکار، ۲۰۰۵). تاکنون لیست‌های متعددی به منظور معرفی عناصر جزئی دارای خطرات بالقوه سمی ارائه شده است. اصلاحیه قانون هوای پاک آمریکا^۳ در سال ۱۹۹۰ (فصل سوم) ۱۸۹ ماده خطرناک آلوده کننده هوا^۴ را لیست نمود که ۱۵ عنصر غیر آلی از این لیست شامل عناصر آنتیموان (Sb)، آرسنیک (As)، بریلیم (Be)، کادمیم (Cd)، کلر (Cl)، کروم (Cr)، کبالت (Co)، فلئور (F)، سرب (Pb)، منگنز (Mn)، جیوه (Hg)، نیکل (Ni)، سلنیم (Se)، توریم (Th) و اورانیوم (U) از زغال سرچشمه می‌گیرند (آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، ۱۹۹۰؛ فینکلمن^۵، ۱۹۹۴؛ هاگینز^۶، ۲۰۰۲). عناصر آرسنیک، بر، کادمیم، جیوه، مولیبدن، سرب و سلنیم خطر شدید، عناصر کروم و نیکل خطر

¹ Trace elements

² Wagner

³ USA Clean Air Act Amendment

⁴ Hazardous Air Pollution substances (HAPs)

⁵ Finkelman

⁶ Huggins

متوسط و عناصر لیتیم و آنتیموان خطر خفیف برای محیط زیست به شمار می‌آیند (بوث^۱ و همکاران، ۱۹۹۹). کمیته ملی ژئوشیمی آمریکا^۲ آرسنیک، بر، کادمیم، جیوه، مولیبدن، سرب و سلنیم را خطرات عمده زیست محیطی و عناصر کروم، مس، فلوئور، نیکل، وانادیم و روی را خطرات متوسط برای محیط زیست می‌داند (بوشل و ویلیامسون، ۱۹۹۵). قانون حمایت از محیط زیست کانادا^۳ عناصر آرسنیک، کادمیم، جیوه، نیکل و سرب را به عنوان عناصر خطرساز مهم برای محیط زیست عنوان کرده است. همچنین در تقسیم‌بندی دیگری عناصر آرسنیک، کادمیم، کروم، مس، جیوه، مولیبدن، سرب، سلنیم، وانادیم و روی به عنوان عناصر خطرساز با منشا ذغالی بیان شدند (گودرزی، ۲۰۰۲). در تحقیق حاضر عناصر جزئی آنالیز شده با توجه به اثرات زیست محیطی آن‌ها بر محیط زیست به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند (سواين^۴ و گودرزی، ۱۹۹۵؛ گوردال^۵، ۲۰۰۸):

- گروه اول، عناصر اصلی خطرناک برای محیط زیست^۶ یا مواد سمی که عبارتند از: آرسنیک (As)، کادمیم (Cd)، کروم (Cr)، جیوه (Hg)، سلنیم (Se).
- گروه دوم، عناصر فرعی خطرناک برای محیط زیست^۷ شامل: بر (B)، بریلیم (Be)، مس (Cu)، منگنز (Mn)، مولیبدن (Mo)، نیکل (Ni)، سرب (Pb)، توریم (Th)، اورانیوم (U)، وانادیم (V) و روی (Zn).
- گروه سوم عناصر با حداقل ضرر زیست محیطی^۸ شامل: باریم (Ba)، کبالت (Co)، آنتیموان (Sb)، قلع (Sn) و تالیوم (Tl).

بسیاری از محققان توزیع، منشا و عناصر جزئی همراه با پیریت را به عنوان مهم‌ترین عامل سولفوروی در ذغال بررسی کرده‌اند. علاوه بر گوگرد، بسیاری از عناصر جزئی سمی نیز ممکن است با پیریت

¹ Booth

² US National Committee for Geochemistry

³ Canadian Environmental Protection Act

⁴ Swaine

⁵ Gürdal

⁶ Prime environmental sensitive elements

⁷ Environmental interest elements

⁸ Least harmful elements

همراه باشد در نتیجه پیریت به لحاظ تعیین شکل و میزان بروز عناصر جزئی در ذغال نیز حائز اهمیت است (دایا^۱ و همکاران، ۲۰۰۳). افزایش نگرانی‌های همراه با معدن‌کاری ذغال، عاملی شد تا شیمی پیریت مورد آزمایش قرار گرفته و میزان آلودگی زیست محیطی توسط پیریت به عنوان عامل توزیع کننده عناصر جزئی سمی بررسی شود (زودرو^۲ و گودرزی، ۱۹۹۳). عناصر جزئی کبالت، مس، نیکل، سرب و روی در پیریت رگه‌ای و پیریت ندول شکل تعیین شد (اسپیرز^۳ و کسول، ۱۹۸۶). ۱۵ عنصر جزئی شامل آرسنیک، بریلیم، کادمیم، کروم، کبالت، مس، سرب، منگنز، جیوه، مولیبدن، نیکل، استرانسیم، اورانیوم، وانادیم و روی که اثرات قابل توجهی بر محیط زیست دارند در پیریت سین‌ژنتیک یافت شد (پیکهاردت^۴، ۱۹۸۹). مطالعات دیگری نشان داد که مس و نیکل همراه پیریت در ذغال یافت می‌شوند (اسپیرز و مارتینز، ۱۹۹۳؛ هو و همکاران، ۱۹۹۵). پیریت همچنین عامل اصلی فراوانی عناصر سرب و جیوه شناخته شده و فراوانی اورانیوم، کبالت و مولیبدن به کانی‌های رسی و فسفاتی مرتبط می‌شوند (سونگ^۵ و همکاران، ۲۰۰۷).

عناصر جزئی در ذغال‌های البرز مرکزی

مطالعات کانی شناسی و ژئوشیمی نسبتاً گسترده‌ای در ذغال‌سنگ‌های البرز مرکزی توسط استاسیک^۶ و همکاران (۲۰۰۳)، یزدی و شیروانی (۲۰۰۴) و گودرزی و همکاران (۲۰۰۵) صورت گرفته است. گودرزی و همکاران (۲۰۰۵) با جمع‌آوری و مطالعه بر روی چند نمونه ذغال برداشت شده از غرب، مرکز و شرق البرز مرکزی، کانی‌های کائولینیت (هالویسیت) و کربنات‌هایی مانند کلسیت، دولومیت، آنکرایت و سیدریت را کانی‌های غالب این ذغال‌سنگ‌ها معرفی نمودند و محیط دریاچه‌ای (به همراه فعالیت‌های آتشفشانی) تا دلتایی-آبرفتی را برای تشکیل ذغال‌های مورد بررسی خود در نظر گرفتند. آن‌ها دو نوع گوگرد اپی‌ژنتیک (سخت و درشت دانه) و سین‌ژنتیک (نرم و

¹ Daia

² Zodrow

³ Spears

⁴ Pickhardt

⁵ Song

⁶ Stasiuk

ریزدانه) را در منطقه مورد مطالعه خود تشخیص داده که به دلیل مقدار کم (۰/۷ تا ۰/۳۵ درصد) و تأثیر اندک در آلودگی محیط‌زیست، به مطالعه آن‌ها نپرداختند. محققین، حضور عناصری مثل Ca، Mg، Mn، Ba و Sr موجود در منطقه لوشان (البرز مرکزی) را به کانی‌های کربناته (کلسیت و دولومیت) و فسفات‌ها مرتبط می‌دانند. آنها Ni، Cd، Zn، As، Fe و S را به محتوای سولفیدی (پیریت) این منطقه وابسته دانسته و بیان نمودند Si و Al اندازه‌گیری شده، از سیلیکات‌های آلومینیوم موجود در لایه‌های ذغالی ناشی شده‌اند (یزدی و شیروانی، ۲۰۰۴).

۳-۶- عناصر اصلی و جزئی دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی البرز مرکزی

میانگین، حداکثر و حداقل غلظت‌های ۳۰ عنصر عمده و جزئی از سطح تا قاعده دپوی باطله، در سه پروفیل عمودی D، E و F، در جدول ۶-۱ آورده شده است. در این جدول غلظت عناصر عمده آلومینیوم، کلسیم، آهن، پتاسیم، منیزیم، سدیم و گوگرد بر حسب درصد وزنی و سایر عناصر جزئی (بر حسب ppm) می‌باشد. همچنین غلظت‌های پیریت سولفیدی باقی‌مانده (FeS₂) بر حسب درصد وزنی حاصل از آنالیز جذب اتمی و pH گل اشباع و سولفات (بر حسب mg/l) نیز در جدول قابل مشاهده است. ترکیب ژئوشیمیایی باطله‌های انباشت شده در کارخانه ذغال‌شویی با میانگین ترکیبات ذغال‌های جهان (سواين^۱، ۱۹۹۰) و مقادیر زمینه‌ای شیل سیاه (پالمر^۲ و همکاران، ۲۰۰۴؛ ریبیرو^۳ و همکاران، ۲۰۱۰) مقایسه شد (جدول ۶-۱). آهن با میانگین غلظت بیش از یک درصد (>۱٪) عنصر عمده غالب در دپوی باطله است و میانگین غلظت آهن در پروفیل‌های D، E و F به ترتیب ۱/۵۴، ۱/۲۲ و ۱/۸۸ درصد می‌باشد. سایر عناصر عمده دپوی باطله میانگین غلظت کمتر از یک درصد داشته (<۱٪) و به ترتیب عبارتند از آلومینیوم با میانگین غلظت ۰/۶۵، ۰/۶۳ و ۰/۶۸ درصد به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، گوگرد کل با میانگین غلظت ۰/۵۲، ۰/۴۸ و ۰/۸ درصد به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، کلسیم با میانگین غلظت ۰/۴۲، ۰/۵۳ و ۰/۴ درصد به ترتیب در پروفیل‌های

¹ Swaine

² Palmer

³ Ribeiro

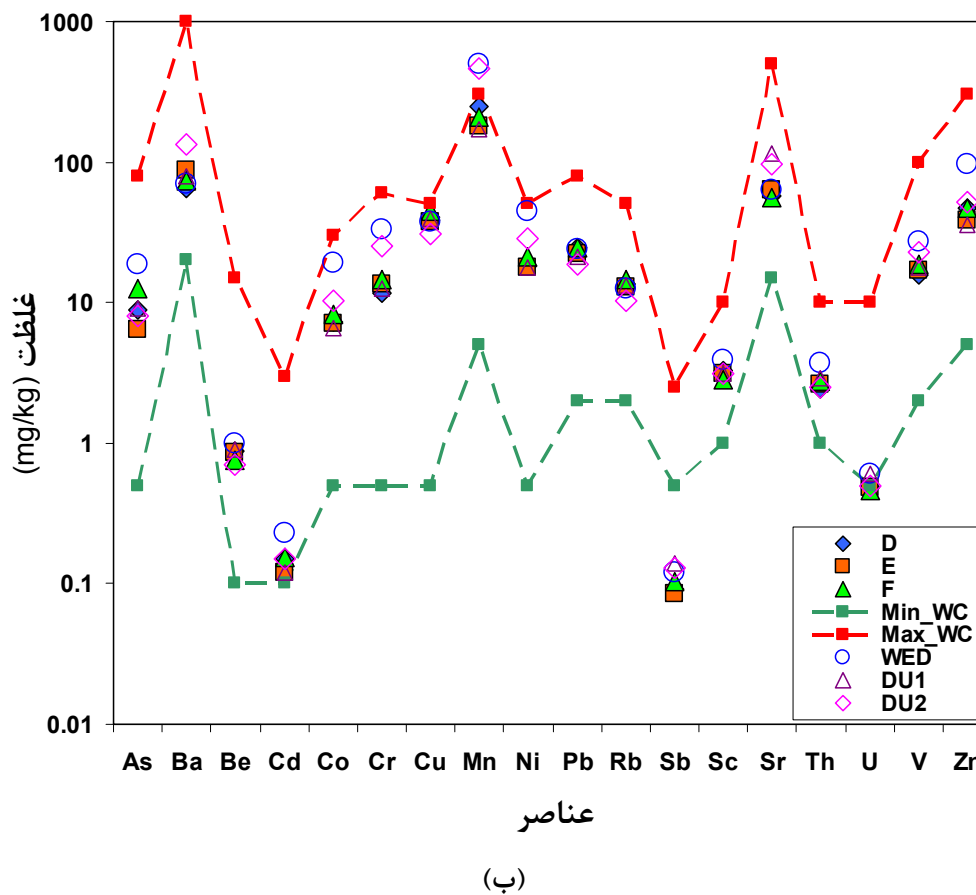
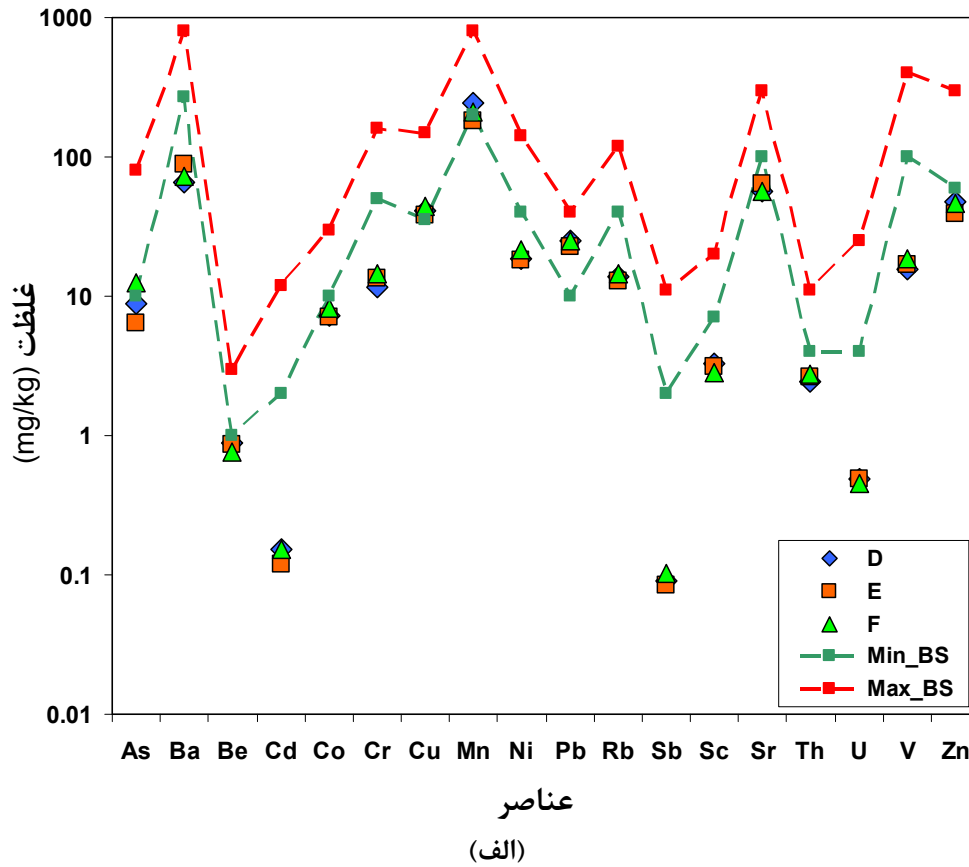
جدول ۶-۱. بیشترین، کمترین و میانگین غلظت عناصر اصلی و جزئی، پیریت باقی‌مانده، سولفات و pH در دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه زیرآب.

	D			E			F			شیل سیاه	میانگین ذغال‌های چپان
	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max		
	۹n=			۹n=			۷n=				
Al	۰/۳۳	۰/۶۵	۰/۸۱	۰/۴۶	۰/۶۳	۰/۷۵	۰/۵۵	۰/۶۸	۰/۸۱	-	-
Ca	۰/۲۸	۰/۴۲	۰/۵۵	۰/۲۳	۰/۵۳	۱/۲۳	۰/۲۹	۰/۴	۰/۶۲	-	-
Fe	۰/۵۲	۱/۵۴	۲/۳۲	۰/۸۶	۱/۲۲	۲/۲۹	۱/۳۶	۱/۸۸	۲/۵۲	-	-
K	۰/۰۸	۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۵	۰/۱۳	۰/۱۴	۰/۱۷	-	-
Mg	۰/۲۱	۰/۳۴	۰/۴	۰/۳	۰/۳۹	۰/۵۷	۰/۲۴	۰/۳۹	۰/۵۲	-	-
Na	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۷	۰/۲۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۶	-	-
S	۰/۱۹	۰/۵۲	۱/۳۱	۰/۱۵	۰/۴۸	۰/۹۴	۰/۴	۰/۸	۱/۴۶	-	-
As	۱/۴	۸/۹۳	۲۶/۹	۲	۶/۴۲	۲۲/۸	۵	۱۲/۴۷	۲۹/۱	۱۰-۸۰	۰/۵-۸۰
Ba	۵۳/۴	۶۵/۳۷	۸۳/۸	۵۴/۳	۸۷/۸	۱۲۴	۵۶/۳	۷۳/۱	۸۵/۳	۲۷۰-۸۰۰	۲۰-۱۰۰۰
Be	۰/۶	۰/۸۸	۱/۲	۰/۸	۰/۸۶	۱	۰/۶	۰/۷۵	۱	۱-۳	۰/۱-۱۵
Cd	۰/۱	۰/۱۵	۰/۲۴	۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۱۶	۰/۰۹	۰/۱۵	۰/۲۶	۲-۱۲	۰/۱-۳
Ce	۵/۴	۶/۸۷	۸/۷	۶/۱	۷/۳۷	۸/۸	۶/۱	۶/۶۵	۷/۵	-	-
Co	۴/۹	۷/۲۵	۸/۸	۵/۹	۷/۱۴	۸/۳	۷	۸/۱۷	۹/۶	۱۰-۳۰	۰/۵-۳۰
Cr	۶/۵	۱۱/۶۴	۱۴/۱	۱۰/۲	۱۳/۵۶	۱۸/۲	۱۰/۴	۱۴/۵۸	۱۷/۶	۵۰-۱۶۰	۰/۵-۶۰
Cu	۳۵/۸	۴۰/۷۳	۴۸/۹	۳۰	۳۷/۸	۴۸/۹	۴۰/۱	۴۴/۶	۴۷/۹	۳۵-۱۵۰	۰/۵-۵۰
Hg	۰/۰۸	۰/۲۱۴	۰/۴۳	۰/۰۸	۰/۱۳	۰/۲۶	۰/۱۱	۰/۲۰۴	۰/۳۱		۰/۰۲-۱
La	۲/۳	۲/۸۴	۳/۸	۲/۶	۳/۰۴	۳/۶	۲/۴	۲/۷۷	۳/۲		
Mn	۹۷	۲۴۶/۲	۳۶۲	۱۳۴	۱۸۰/۷	۲۶۶	۱۳۹	۲۱۰/۸	۲۹۶	۲۰۰-۸۰۰	۵-۳۰۰
Mo	۰/۳۵	۰/۵۸	۱/۲۳	۰/۳۶	۰/۵۶	۰/۹۷	۰/۵۲	۱/۰۸	۳/۷۹		۰/۱-۱۰
Ni	۱۰/۵	۱۸/۴۵	۲۱/۷	۱۴/۱	۱۷/۹	۲۰/۴	۱۷/۲	۲۱/۴	۲۶/۵	۴۰-۱۴۰	۰/۵-۵۰
Pb	۱۸/۱	۲۴/۸۵	۳۹/۳	۱۹/۷	۲۲/۴۷	۲۷/۱	۲۱/۶	۲۴/۷۶	۲۹/۵	۱۰-۴۰	۲-۸۰
Rb	۸/۵	۱۳/۶۷	۱۵/۶	۱۰/۴	۱۲/۸۲	۱۴/۲	۱۲/۹	۱۴/۵	۱۶/۳	۴۰-۱۲۰	۲-۵۰
Sb	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۰۴	۰/۰۸	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۱	۰/۱۳	۲-۱۱	۰/۵-۲/۵
Se	۰/۴	۰/۶۱۱	۰/۸	۰/۴	۰/۵۱	۰/۶	۰/۴	۰/۵۷۱	۰/۹		۰/۲-۱۰
Sc	۲/۶	۳/۳	۳/۸	۲/۷	۳/۱۲	۳/۸	۲/۶	۲/۸۲	۳/۲	۷-۲۰	۱-۱۰
Sr	۳۵	۵۶/۶	۹۳	۳۵/۵	۶۳/۸۲	۹۸/۸	۵۱/۴	۵۶/۱	۶۱/۱	۱۰۰-۳۰۰	۱۵-۵۰۰
Th	۱/۶	۲/۴۵	۲/۹	۲/۳	۲/۶۲	۳/۱	۲/۴	۲/۷۵	۳	۴-۱۱	۱-۱۰
U	۰/۴	۰/۴۸	۰/۶	۰/۴	۰/۴۸	۰/۵	۰/۴	۰/۴۵	۰/۶	۴-۲۵	۰/۵-۱۰
V	۱۲	۱۵/۵۵	۱۸	۱۴	۱۶/۷۷	۲۱	۱۵	۱۸/۵۷	۲۸	۱۰۰-۴۰۰	۲-۱۰۰
Zn	۲۸/۹	۴۷/۱۳	۷۶/۱	۲۸/۳	۳۸/۸۵	۴۸/۹	۳۳/۵	۴۶/۳۸	۶۷/۸	۶۰-۳۰۰	۵-۳۰۰
pH	۳/۲۴	۶/۳۸۱	۷/۵۶	۶/۶۱	۷/۲۲۲	۷/۹	۳/۴۷	۶/۱۶۲	۷/۴۶		
SO₄⁻²	۳۶/۸	۶۲/۰۳	۸۳/۳	۳۵/۲	۸۸/۸۸	۲۳۸	۳۲/۷	۷۳/۶۸	۱۰۰		
FeS₂	۰/۹۲	۰/۹۹	۱/۰۷	۱	۱/۱۳	۱/۲۱	۰/۸۹	۱/۱۷۹	۱/۳۱		

D، E و F، منیزیم با میانگین غلظت ۰/۳۴، ۰/۳۹ و ۰/۳۹ درصد به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، پتاسیم با میانگین غلظت ۰/۱۴ درصد در هر سه پروفیل D، E، F و سدیم با میانگین غلظت ۰/۰۴، ۰/۰۷ و ۰/۰۳ درصد به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F. عناصر جزئی موجود در نمونه‌های دپوی باطله به صورت گرافیکی با مقادیر شیل سیاه^۱ و میانگین ذغال‌های جهان^۲ مقایسه شده است (شکل ۱-۶). عناصر جزئی موجود در نمونه‌های دپو به ترتیب عبارتند از منگنز (Mn)، باریم (Ba)، استرانسیم (Sr)، روی (Zn)، مس (Cu)، سرب (Pb)، نیکل (Ni)، وانادیم (V)، روبیدیم (Rb)، کروم (Cr)، کبالت (Co)، آرسنیک (As)، اسکاندیم (Sc)، توریم (Th)، بریلیم (Be)، اورانیوم (U)، کادمیم (Cd) و آنتیموان (Sb) (شکل ۱-۶). میانگین عنصر سرب به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، ۲۴/۸۵، ۲۲/۴۷ و ۲۴/۷۶ (ppm)، میانگین عنصر منگنز به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، ۴۰/۷۳، ۳۷/۸ و ۴۴/۶ (ppm) نسبت به حداقل مقادیر سرب ۱۰ (ppm)، منگنز ۲۰۰ (ppm) و مس ۳۵ (ppm) در شیل سیاه غنی‌شدگی نشان می‌دهند و غلظت سایر عناصر کمتر از حداقل مقادیر عناصر جزئی در شیل سیاه می‌باشد (شکل ۱-۶، الف). میانگین تمام عناصر جزئی موجود در ترکیب شیمیایی نمونه‌های دپو، کمتر از حداکثر میانگین ذغال‌های جهان بوده و هیچ یک از عناصر غنی‌شدگی ندارند (شکل ۱-۶، ب). میانگین عنصر آنتیموان به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، ۰/۰۹، ۰/۰۸ و ۰/۱ (ppm) و کمتر از حداقل مقدار ذغال‌های جهان ۰/۵ (ppm) می‌باشد. میانگین عنصر کادمیم به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، ۰/۱۵، ۰/۱۲ و ۰/۱۵ (ppm) و میانگین عنصر اورانیوم به ترتیب در پروفیل‌های D، E و F، ۰/۴۸، ۰/۴۸ و ۰/۴۵ (ppm) که برابر با حداقل مقدار Cd (۰/۱) و U (۰/۵) در میانگین ذغال‌های جهان می‌باشند. تقریباً همه عناصر جزئی دپوی باطله در بازه حداقل تا حداکثر میانگین ذغال‌های جهان پراکنده‌اند در صورتی که تقریباً همه عناصر دپوی باطله کمتر از حداقل عناصر شیل سیاه می‌باشند که می‌توان نتیجه گرفت سهم ذغال در دپوی باطله در مقایسه با شیل‌های

¹ Black shale

² World coal average



شکل ۶-۱. مقایسه عناصر جزئی نمونه‌های دپوی باطله، الف) با عناصر شیل سیاه و ب) میانگین ذغال‌های جهان.

سیاه بیشتر است (شکل ۱-۶ الف و ب). عناصر جزئی در سه نمونه از خاک‌های اطراف دپوی باطله (DU1، WED، و DU2) با میانگین عناصر در پروفیل‌های D، E و F مقایسه شد (شکل ۱-۶، ب). همه عناصر جزئی، به جز سه عنصر Rb، Pb و Cu در نمونه‌های خاک اطراف محل دپو نسبت به میانگین غلظت عناصر در پروفیل‌های D، E و F غنی‌شدگی نشان می‌دهند. شستشوی سطح دمپ در اثر بارش‌های جوی و جاری شدن روان‌آب‌های^۱ حاصل در اطراف دمپ دلیل این غنی‌شدگی می‌باشد. در بسیاری از مطالعات، از ارتباط (همبستگی) بین برخی عناصر جزئی با میزان گوگرد کل، حدس زده می‌شود که این عناصر نزدیکی و خویشاوندی^۲ با گوگرد (پیریت) دارند. از طرفی همبستگی مثبت بین عناصر جزئی موجود در نمونه‌های ذغال با درصد وزنی خاکستر خشک بیانگر حضور عناصر جزئی در فاز غیرآلی می‌باشد (گوردال، ۲۰۰۸). مشابهت در پتانسیل یونی از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر در ایجاد همبستگی بین عناصر است، هر چه پتانسیل یونی دو عنصر به هم نزدیک‌تر باشد رفتار آنها نیز بیشتر مشابه یکدیگر خواهد بود. پتانسیل یونی عموماً برای فلزات تعریف شده (یون‌های با بار مثبت) و در بررسی عناصری مانند As، Se و Sb کاربرد چندانی ندارد. همبستگی مثبت فلزات با نافلزات و نافلزات با نافلزات را می‌توان به تمایل آنها نسبت به تشکیل ترکیبات یونی (مانند ZnS، PbS و ...) و یا ترکیبات کووالانسی (مانند Sb₂S₃ و یا SeS₂) مرتبط دانست (اتکینز^۳، ۱۹۹۳). در مطالعه حاضر با محاسبه مقادیر همبستگی بین عناصر جزئی در ۲۵ نمونه برداشت شده در سه پروفیل D، E و F و مقایسه آنها با مطالعات مشابه صورت گرفته، منشا پیریتی برخی از عناصر مشخص شد که نتایج آن در زیر آورده شده است (جدول ۲-۶).

۱-۳-۶- گروه اول (عناصر اصلی خطرناک برای محیط زیست)

همبستگی مثبت آرسنیک با گوگرد کل ($r=0/632$)، همبستگی مثبت قوی بین Fe و As ($r=0/578$)، همبستگی مثبت قوی بین Fe و S ($r=0/602$)، هر سه در سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0/01$)، احتمالاً به

¹ Runoff

² Affinity

³ Atkins

جدول ۶-۲. مقادیر همبستگی محاسبه شده برای ۲۵ عنصر جزئی و اصلی حاصل از آنالیز ICP-MS در ۲۵ نمونه برداشت شده از سه پروفیل D, E و F در دپوی باطله کارخانه ذغال شویی انجیر تنگه.

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	As	Ba	Cd	Ce	Co	Cu	Hg	La	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Zn
Al	۱																							
Ca	-۰/۱۵	۱																						
Fe	۰/۵*	-۰/۰۵	۱																					
K	۰/۷۵**	۰/۱۴	۰/۴۳*	۱																				
Mg	۰/۴۵*	۰/۰۶**	۰/۳	۰/۵*	۱																			
Na	-۰/۰۹	۰/۶۸**	-۰/۲۶	۰/۱۳	۰/۵*	۱																		
P	۰/۰۱	۰/۱۱	-۰/۰۷	-۰/۱	-۰/۲۵	-۰/۱۳	۱																	
S	-۰/۰۱	۰/۴۳*	۰/۶**	۰/۱۳	۰/۳۹	-۰/۱۸	-۰/۰۵	۱																
As	۰/۰۱	۰/۱۲	۰/۵**	۰/۱۲	۰/۰۶	-۰/۲۸	۰/۰۲	۰/۶۳**	۱															
Ba	-۰/۳۲	۰/۷۲**	-۰/۳	-۰/۳	۰/۳۱	۰/۵۸**	۰/۱۶	۰/۲۲	-۰/۰۲	۱														
Cd	۰/۲۹	-۰/۲۳	۰/۲۹	۰/۱۶	۰/۱	-۰/۱۲	-۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۰۱	-۰/۴*	۱													
Ce	۰/۳۱	۰/۴۱*	-۰/۱	۰/۳۳	۰/۲۹	۰/۳۸	۰/۴۱*	-۰/۲۲	-۰/۲۳	۰/۴۵*	-۰/۲۸	۱												
Co	۰/۴۶*	۰/۱۹	۰/۴۹*	۰/۴*	۰/۵۶**	۰/۰۴	-۰/۲۵	۰/۳۷	۰/۵۱**	-۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۲	۱											
Cu	۰/۳۷	-۰/۴*	۰/۵*	۰/۲۳	-۰/۰۵	-۰/۵**	-۰/۱۹	۰/۰۳	۰/۳۲	-۰/۵**	۰/۴*	-۰/۳۶	۰/۴۱*	۱										
Hg	۰/۱۲	-۰/۰۶	۰/۷**	۰/۱۴	-۰/۰۷	-۰/۳۱	۰/۱	۰/۶۶**	۰/۷۱**	-۰/۳۴	۰/۳	۰/۴*	۰/۲۳	۰/۳۱	۱									
La	۰/۲۱	۰/۳۷	-۰/۲۱	۰/۲۵	۰/۱۸	۰/۲۹	۰/۴۶*	-۰/۲۸	-۰/۲	۰/۴۵*	-۰/۳۳	۰/۹۶**	۰/۰۰۹	-۰/۳۲	-۰/۴*	۱								
Mn	۰/۶**	۰/۰۲	۰/۷**	۰/۶**	۰/۳۱	-۰/۱۸	۰/۰۵	۰/۲۹	۰/۳۷	-۰/۴*	۰/۴۱*	-۰/۰۸	۰/۴*	۰/۴۱*	۰/۵۵**	-۰/۱۱	۱							
Mo	۰/۰۷	۰/۲۴	۰/۴۲*	۰/۲۶	۰/۳	-۰/۱	-۰/۰۴	۰/۶۱**	۰/۷۶**	۰/۱۷	-۰/۰۹	-۰/۱۳	۰/۴۵*	۰/۲	۰/۴۲*	-۰/۱۴	۰/۲۷	۱						
Ni	۰/۶۵**	۰/۰۶	۰/۶**	۰/۵**	۰/۵۷**	-۰/۰۶	-۰/۲۵	۰/۳۸	۰/۵۶**	-۰/۱۹	۰/۲۱	-۰/۰۲	۰/۹**	۰/۵۴**	۰/۳۶	-۰/۰۶	۰/۵۵**	۰/۴۹*	۱					
Pb	۰/۵۲**	-۰/۲۲	۰/۵**	۰/۳*	۰/۱۷	-۰/۱۹	-۰/۰۹	۰/۲۵	۰/۱۶	-۰/۴*	۰/۷**	-۰/۲۲	۰/۱۱	۰/۴۱*	۰/۵۱**	-۰/۳۳	۰/۶۱**	۰/۲۲	۰/۳۲	۱				
Sb	-۰/۲۶	۰/۵۴**	۰/۲۵	-۰/۱	۰/۴۴*	۰/۲۱	-۰/۰۶	۰/۵۶**	۰/۴۶*	۰/۳۲	-۰/۱۵	-۰/۱۴	۰/۴۹*	-۰/۱	۰/۲۴	-۰/۱۲	۰/۰۲	۰/۴۲*	۰/۳۳	-۰/۲۱	۱			
Se	۰/۲۹	۰/۰۹	۰/۵**	۰/۴*	۰/۲	-۰/۱۳	۰/۱۹	۰/۴۶*	۰/۴۲*	-۰/۰۸	۰/۴*	-۰/۱۱	۰/۱۲	۰/۳۲	۰/۵۸**	-۰/۱۵	۰/۶۱**	۰/۵۴**	۰/۳۴	۰/۶۶**	۰/۰۵	۱		
Sr	-۰/۱۵	۰/۵۱**	-۰/۲	-۰/۰۵	۰/۲	۰/۴۷*	۰/۵۳**	۰/۱۲	-۰/۰۱	۰/۷۳**	-۰/۱۶	۰/۵۴**	۰/۰۳	-۰/۲	-۰/۲۴	۰/۵۶**	-۰/۲۶	۰/۰۹	-۰/۰۸	-۰/۳	۰/۲	۰/۰۹	۱	
Zn	۰/۵۴**	-۰/۱۸	۰/۵**	۰/۴۱*	۰/۲۶	-۰/۱۴	-۰/۱۶	۰/۱۳	۰/۰۵	-۰/۵**	۰/۸۳**	-۰/۲۵	۰/۲۱	۰/۵۲**	۰/۴۳*	-۰/۳۳	۰/۶۹**	-۰/۰۷	۰/۴۳*	۰/۷۳**	-۰/۱۷	۰/۴۹*	-۰/۳	۱

** اعتبار همبستگی در سطح اعتماد ۹۹٪.

* اعتبار همبستگی در سطح اعتماد ۹۵٪.

علت همراهی آرسنیک با پیریت است (فینکلمن، ۱۹۹۴؛ گوردال، ۲۰۰۸؛ ریبریو، ۲۰۱۰). کادمیم اکثراً همراه با پیریت و اسفالریت در ذغال یافت می‌شود (سواين، ۱۹۹۰؛ فینکلمن، ۱۹۹۴). همبستگی مثبت بین Cd و Zn با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0.01$)، ممکن است در تأیید همراهی کادمیم به فرم کانی با اسفالریت باشد (ریبریو، ۲۰۱۰).

همبستگی Hg با گوگرد کل ($r=0.662$)، Hg با As ($r=0.711$)، Hg با Se ($r=0.583$)، هر سه با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0.01$)، احتمالاً همراهی جیوه با فاز سولفیدی (پیریت) را بیان می‌دارد (گوردال، ۲۰۰۸). جیوه در اکثر ذغال‌ها با سولفید (پیریت) و سلنید (SeS_2) و نیز HgS همراه است. از طرفی، علاوه بر جیوه فلزی، اجزاء آلی-فلزی^۱ جیوه در ذغال نیز با کانی‌سازی جیوه همراه می‌باشند (گودرزی، ۲۰۰۲؛ گوردال، ۲۰۰۸).

عنصر سلنیم تمایل زیاد به ترکیب شدن با نافلزاتی مانند S (SeS_2) و Sb (Sb_2Se) دارد که ایجاد ترکیبات نامحلول می‌نماید (اتکینز، ۱۹۹۳). سلنیم به صورت کانی‌های سولفیدی و عمدتاً پیریت در ذغال رخ می‌دهد (سواين، ۱۹۹۰؛ گوردال^۲، ۲۰۰۸). همبستگی مثبت بین Se و S ($r=0.469$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p < 0.05$)، همبستگی مثبت بین Se و Fe ($r=0.527$) با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0.01$)، همبستگی کم بین Se و Sb ($r=0.05$) نشان از احتمال وجود سلنیم به شکل کانی به صورت SeS_2 یا همراهی با پیریت دارد.

۶-۳-۲- گروه دوم (عناصر فرعی خطرناک برای محیط زیست)

نیکل همراه با هر دو حالت آلی و غیرآلی در ذغال (فینکلمن^۳، ۱۹۹۹) و همچنین با سولفیدها گزارش شده است (گودرزی، ۲۰۰۲). همبستگی مثبت و قوی بین Ni و As ($r=0.564$)، بین Ni و Co ($r=0.09$) و بین Ni و Cu ($r=0.548$) هر سه با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0.01$)، همبستگی مثبت Ni و Zn ($r=0.432$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p < 0.05$) احتمالاً منشأ سولفیدی نیکل در ذغال‌های دپوی

¹ Organometallic compounds

² Gürdal

³ Finkelman

باطله را مشخص می‌کند (ریبیرو، ۲۰۱۰).

مولیبدن در ذغال به هر دو صورت آلی و سولفیدی گزارش شده است (گودرزی، ۲۰۰۲؛ گوردال، ۲۰۰۸). همبستگی مثبت Ni و Mo ($r=0/495$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p < 0/05$)، همبستگی مثبت بین Mo و گوگرد کل ($r=0/614$) با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0/01$)، می‌تواند دلیلی بر حضور مولیبدن به صورت سولفیدی باشد.

مس نیز عمدتاً با پیریت و کالکوپیریت در ذغال بروز می‌نماید (سواين، ۱۹۹۰؛ فینکلن، ۱۹۹۵؛ گوردال، ۲۰۰۸؛ ریبریرو، ۲۰۱۰). سرب عمدتاً به فرم سولفید و یا همراه با کانی‌های سولفیدی در ذغال یافت می‌شود (فینکلن، ۱۹۹۴)، درحالی که در ذغال‌های رتبه پایین^۱ سرب ممکن است به صورت آلی موجود باشد (سواين، ۱۹۹۰). همبستگی مثبت بین Pb و Hg ($r=0/519$) با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0/01$)، همبستگی مثبت بین Pb و Cu ($r=0/417$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p < 0/05$)، همبستگی مثبت بین Pb و Zn ($r=0/412$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p < 0/05$)، ممکن است دلایلی بر حضور مس و سرب با بخش سولفیدی ذغال (احتمالاً پیریت) در نمونه‌های دپو باطله باشد.

روی عمدتاً با پیریت و اسفالریت در ذغال همراه است (فینکلن، ۱۹۹۵؛ گوردال، ۲۰۰۸؛ ریبریرو، ۲۰۱۰). همبستگی مثبت بین Zn و Cd، بین Zn و Ni ($r=0/432$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p < 0/05$)، بین Zn و Cu ($r=0/524$) با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0/01$)، بین Zn و Hg ($r=0/439$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p < 0/05$)، همبستگی مثبت و قوی Zn و Pb ($r=0/732$) با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0/01$)، احتمالاً حضور روی در فاز سولفیدی را تائید می‌نماید.

۳-۳-۶- گروه سوم (عناصر با حداقل خطر برای محیط زیست)

باریم عموماً به فرم غیر آلی و به شکل کانی باریت ($BaSO_4$) یا سایر کانی‌های باریم‌دار در ذغال یافت می‌شود (فینکلن، ۱۹۹۵). همبستگی مثبت بین Ba و Sr ($r=0/733$)، Ba و Ca ($r=0/727$)، با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p < 0/01$) می‌تواند دلایلی بر حضور باریم همراه کانی‌های کربناته باشد.

¹ Lower rank

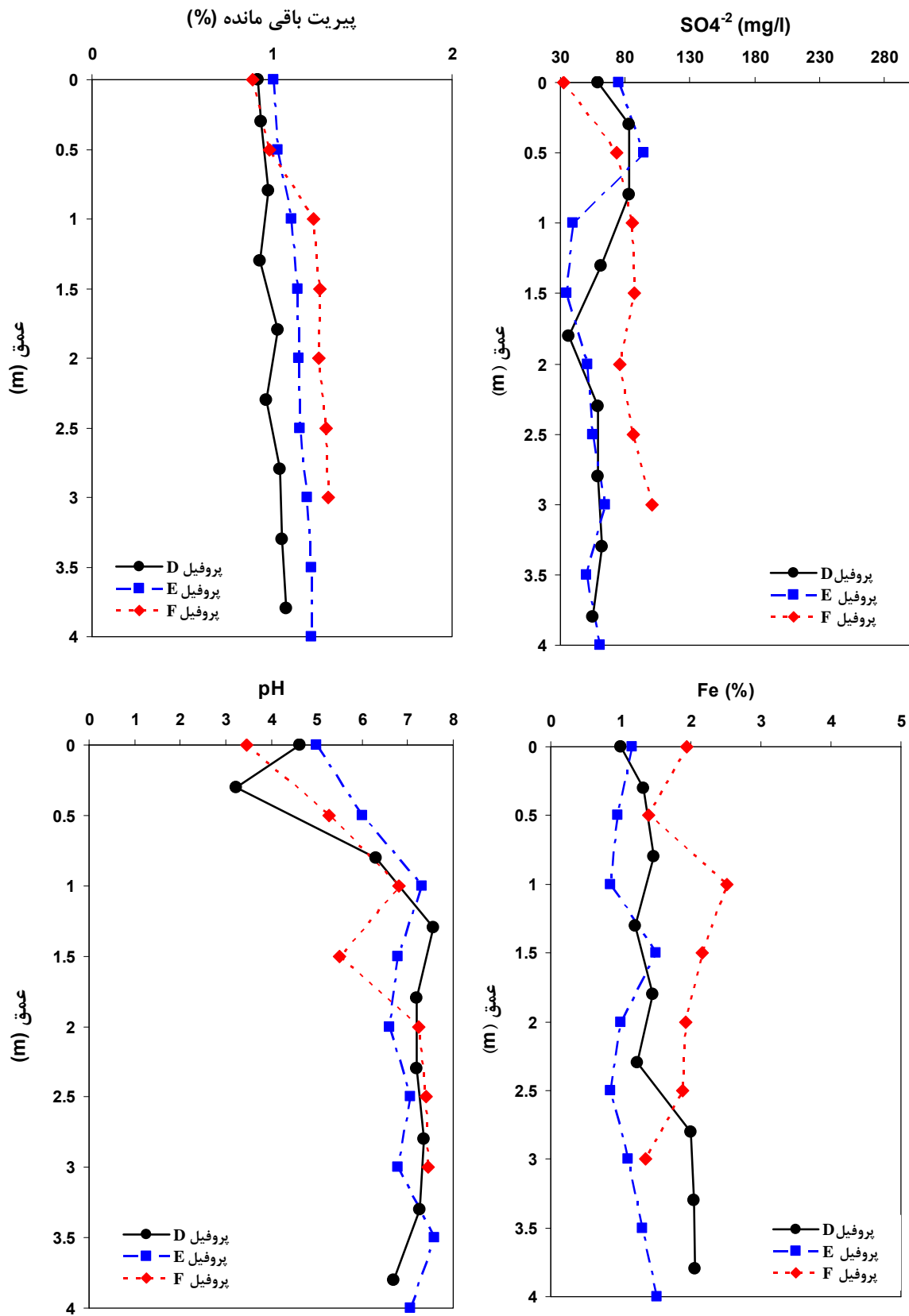
آنتیموان ممکن است به صورت محلول جامد^۱ در پیریت یافت شود (فینکلمن، ۱۹۹۴). همبستگی مثبت بین Sb و گوگرد کل ($r=0/561$) با سطح اعتماد ۹۹٪ ($p<0/01$)، همبستگی مثبت بین Sb و As ($r=0/461$) با سطح اعتماد ۹۵٪ ($p<0/05$) دلیل همراهی آنتیموان با پیریت می‌باشد.

۴-۶- شناسایی زون اکسید شده^۲ روی دپوی باطله

تغییرات مقادیر سولفات و میزان پیریت باقی‌مانده در نمونه‌های عمقی برداشت شده از پروفیل‌های D، E و F ملاکی برای شناسایی زون اکسیده از غیراکسیده در دپوی باطله می‌باشد (شکل ۶-۲). همچنین تصاویر مقاطع صیقلی تهیه شده از نمونه‌های عمقی پروفیل‌های E و F روی دپوی باطله در شکل ۶-۳ قابل مشاهده است. در پروفیل D بیشترین غلظت سولفات در نقطه D3 و در عمق ۸۰ سانتیمتری با غلظت $83/3 \text{ mg/L}$ می‌باشد و با افزایش عمق از میزان سولفات کاسته می‌شود. همچنین میزان محتوای پیریت باقی‌مانده در پروفیل D از کمترین مقدار خود در سطح زمین ($D1 = 0/921$ ٪) به صورت خطی تا عمق ۸۰ سانتیمتر (D3) افزایش و به میزان ۰/۹۷۸ درصد می‌رسد. از این رو به نظر می‌رسد نفوذ اکسیژن و زون اکسید شده در پروفیل D تا عمق ۸۰ سانتیمتری از سطح باطله می‌باشد. احتمالاً حضور سولفات‌های آهن باقی‌مانده در فاز جامد (کانی‌های سولفات‌آبدار) به عنوان محصولات اکسایش پیریت، موجب کاهش مقادیر pH در نقاط D1، D2 و D3 شده است و کمترین مقدار pH، $3/24$ در نقطه D2 می‌باشد (شکل ۶-۲). در پروفیل E بیشترین غلظت سولفات در نقطه E2 و در عمق ۵۰ سانتیمتری با غلظت $93/92 \text{ mg/L}$ می‌باشد و با افزایش عمق از میزان سولفات کاسته می‌شود. مقادیر pH در پروفیل E، از سطح تا عمق ۱ متری روند افزایشی داشته و به مقدار $7/31$ می‌رسد، سپس تا انتهای دپو روند تقریباً ثابتی دارد. کمترین مقادیر pH در پروفیل E، در نقاط E1 و E2 و به ترتیب ۵ و ۶ می‌باشد (شکل ۶-۲). همچنین میزان محتوای پیریت باقی‌مانده در پروفیل E از کمترین مقدار خود در سطح زمین $D1 = 1/006$ ٪ به صورت خطی تا عمق ۵۰ سانتیمتر (E2) افزایش و به میزان $1/032$ درصد می‌رسد. از این رو به نظر می‌رسد نفوذ

¹ Solid solution

² Oxidized Zone



شکل ۶-۲. بررسی روند تغییرات عمقی پیریت باقی‌مانده، سولفات، pH و آهن در پروفیل‌های D، E و F در دپوی باطله.

اکسیژن و زون اکسید شده در پروفیل E تا عمق ۵۰ سانتیمتری از سطح باطله باشد. در پروفیل F، غلظت سولفات از ۳۲/۷۹ mg/L در نقطه F1 تا بیشترین مقدار ۱۰۰/۹۵ mg/L در عمق ۳ متری و در نقطه F7 روند افزایشی نشان می‌دهد. رفتار سولفات در پروفیل F را می‌توان به این صورت توجیه کرد که سولفات فوق العاده انحلال پذیر و متحرک است از این رو با انحلال کانی‌های ثانویه در اعماق کم سولفات تولیدی در نتیجه اکسایش پیریت به فاز محلول تبدیل و به تدریج توسط نفوذ آب حاصل از بارش‌های جوی به اعماق منتقل می‌شود. نفوذپذیری نیز عامل بسیار مهمی است که به نظر می‌رسد در پروفیل F قطرات آب باران به خوبی جریان می‌یابند. از این رو تغییرات میزان پیریت باقی‌مانده در پروفیل F می‌تواند در شناسایی زون اکسید شده ما را یاری نماید. پیریت باقی‌مانده از ۰/۸۹۵ درصد در سطح تا عمق ۰/۵ متری و مقدار ۰/۹۸۷ درصد روند افزایشی ملایمی نشان داده ولی از عمق ۱ متر تا عمق ۳ متر به وضوح روند تقریباً ثابتی دارد (شکل ۶-۲). به نظر می‌رسد که زون اکسید شده در پروفیل F از سطح تا عمق ۵۰ سانتیمتر باشد. در پروفیل F کمترین مقادیر pH در سطح دپوی باطله و به میزان ۳/۴۷ می‌باشد. غلظت آهن نسبت به عمق در پروفیل D از سطح تا عمق ۲/۸ متری روند افزایشی داشته و به مقدار ۲ درصد می‌رسد، پس از این عمق غلظت آهن به مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین در پروفیل E بیشترین غلظت آهن در عمق ۱/۵ متری و به میزان ۱/۵ درصد است. بیشترین مقادیر آهن در پروفیل F در عمق ۱ متری و به میزان ۲/۵۲ درصد می‌باشد (شکل ۶-۲). افزایش غلظت آهن در این اعماق و با فاصله کمی از زون های هوازده ممکن است در نتیجه آزاد شدن آهن ناشی از اکسایش پیریت، در زون‌های اکسید شده باشد.



(ب)

(الف)

شکل ۶-۳. تصاویر میکروسکوپ نوری از حضور پیریت در (الف) پروفیل عمقی E، از بالا به پایین به ترتیب E1، E2، E3 و E4، (ب) پروفیل عمقی F، از بالا به پایین به ترتیب F2، F3، F4، در دپوی باطله کارخانه.

۵-۶- انواع مدل‌ها^۱

مدل‌ها به عنوان یک ابزار مناسب در پیش‌بینی بسیاری از پیامدهای زیست محیطی حائز اهمیت بسیار می‌باشند. یک مدل، الگو و نشان‌دهنده روابط بین متغیرها و پاسخ در یک سیستم واقعی است. هدف اصلی مدل‌سازی افزایش درک و بینش بین پارامترهای موثر در فرآیندهایی است که در داخل یک سیستم واقعی در حال وقوع می‌باشد. از دیگر مزایای مدل حاکم بر یک فرآیند در پیش‌بینی رفتار سیستم در آینده است.

۵-۶-۱- مدل‌های مفهومی^۲

این مدل‌ها به صورت کیفی فرآیندهای داخل یک سیستم واقعی را تشریح می‌کنند. مدل‌های مفهومی می‌توانند در مرحله بعد در ارائه مدل‌های ریاضی برای فرآیند مورد بررسی مورد استفاده قرار گیرند.

۵-۶-۲- مدل فیزیکی

این مدل‌ها جهت درک صحیح و شبیه‌سازی مشکلات در مطالعات هیدروژئولوژی و محیط زیست به فراوانی استفاده شده‌اند. در این نوع مدل یک نمونه کوچک واقعی از سیستم هیدروژئولوژیکی ساخته شده و پدیده‌های موردنظر از نزدیک مورد مطالعه قرار می‌گیرند. مشکل اساسی این مدل‌ها هزینه بالا و ناتوانی در شبیه‌سازی مشکلات پیچیده می‌باشند.

۵-۶-۳- مدل ریاضی

مدل‌های ریاضی بر اساس مدل‌های مفهومی، رفتار سیستم را به طور کمی مورد بررسی قرار می‌دهند. یک مدل ریاضی شامل یکسری معادلات دیفرانسیل پاره‌ای^۳ می‌باشد که برای توجیه رفتار فرآیند بیان می‌گردد. این معادلات در صورت امکان به صورت تحلیلی یا عددی با استفاده از یک الگوریتم مناسب یا با استفاده از نرم افزارهای کامپیوتری با روش‌های عددی برای یک متغیر انتخابی که سیستم مورد مطالعه را تعریف می‌کند، حل می‌شوند. قابلیت اعتماد به پیش‌بینی‌ها و نتایج مدل ریاضی بستگی به

¹ Type of models

² Conceptual models

³ Partial differential equations

این موضوع دارد که مدل ریاضی به چه میزان با وضعیت واقعی مطابقت دارد (دولتی و همکاران، ۱۳۸۴).

۶-۵-۴- روش‌های عددی^۱

روش‌های تحلیلی با استفاده از فرضیات و شرایط مرزی برای حل مسائل انتقال جرم (مدل ریاضی) استفاده می‌شوند ولی اگر انتقال جرم توام با واکنش‌های شیمیایی باشند، (اکثرأ در طبیعت به این صورت است) دیگر قادر به حل این مسائل نخواهند بود. در صورتی که روش‌های عددی قادر به حل این‌گونه از مسائل می‌باشند. انواع روش‌های عددی عبارتند از روش تفاوت‌های محدود^۲، روش اجزاء محدود^۳ و روش حجم‌های محدود^۴. نرم افزارهای کامپیوتری با استفاده از یک یا چند روش عددی نام برده شده به حل مدل‌های پیچیده ریاضی می‌پردازند.

۶-۶- مدل‌های مفهومی انتقال^۵ اکسیژن در باطله‌ها

حضور اکسیژن بر تولید یون Fe^{+3} به عنوان دیگر عامل اکسیدکننده نیز تاثیرگذار است در نتیجه، نبود اکسیژن کافی باعث متوقف شدن اکسیداسیون پیریت می‌شود. اکسیژن محلول در آب بدون ناخالصی در تعادل با جو، در فشار کلی ۱ اتمسفر در محدوده ۷/۵ mg/L در دمای $30^{\circ}C$ تا ۱۲/۴ mg/L در دمای $5^{\circ}C$ متغیر است (تروسدال^۶ و همکاران، ۱۹۵۵). با وجود انحلال کم اکسیژن در آب، اکسیژن موجود در آب باران یا آب موجود در حفره‌ها به عنوان منبع اکسیژن‌دار برای اکسیداسیون سولفیدی است. این منبع اکسیژن خیلی محدود بوده و با راندمان بالایی تجدید نمی‌شود و از طرفی نرخ نفوذ اکسیژن در زون غیراشباع نسبت به زون اشباع بالاست، زیرا نفوذ اکسیژن در هوا ۱۰۰۰۰ مرتبه بیشتر از نفوذ اکسیژن در آب است (یانفل^۷، ۱۹۹۳). به علت کندی نفوذ اکسیژن در آب و انحلال پذیری پایین اکسیژن در آب، اکسیداسیون پیریت در آب‌های زیرزمینی را کد پایین

¹ Numerical methods

² Finite difference method

³ Finite element method

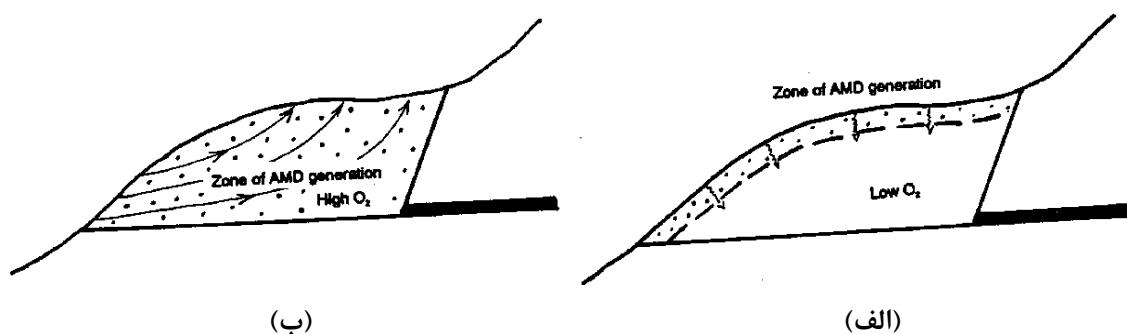
⁴ Finite volume method

⁵ Transport

⁶ Truesdale

⁷ Yanful

است (واتزلاف^۱، ۱۹۹۲). اگر دپوی باطله‌ها در زون غیر اشباع واقع باشد دو فرآیند عمده اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش Fe^{+2} یا اکسیداسیون پیریت در مکان‌های انباشت باطله‌های معادن و فرآوری را تامین می‌نماید. نفوذ^۲ اولین عامل انتقال اکسیژن است که در آن اکسیژن مولکولی از مناطق با غلظت بالای اکسیژن به مناطق با غلظت پایین‌تر و از طریق فضاهای منفذی درون دپوی باطله‌ها با فرض پر بودن از هوا منتقل می‌شود (گو^۳، ۱۹۹۳؛ شکل ۶-۴، الف).



شکل ۶-۴. مدل مفهومی انتقال اکسیژن در دپو باطله‌های معدنی، الف) در دپوهای فشرده و شیلی با نفوذپذیری کم هوا، نفوذ پدیده غالب در انتقال اکسیژن می‌باشد. ب) در دپوهای با نفوذپذیری بالای هوا، پهن‌رفت پدیده غالب در انتقال اکسیژن است (گو، ۱۹۹۳).

اگر نفوذ فرآیند غالب تامین کننده اکسیژن باشد، بیشترین اکسیداسیون پیریت در قسمت‌های کم عمق و سطحی باطله عموماً در عمق کمتر از ۱ تا ۸ متر از سطح باطله‌ها رخ می‌دهد زیرا میزان اکسیژن در اعماق زیاد دپو به شدت کاهش می‌یابد و در مطالعات بسیاری این کاهش گزارش شده است. از آن جمله در چندین نقطه از دپوی باطله‌های معدنی ذغال میزان اکسیژن از ۲۱٪ حجمی در سطح تا مقادیر بسیار کمی در عمق ۸ متری کاهش نشان داد (اریکسون^۴، ۱۹۸۵). همچنین در باطله‌های ذغالی معدنی در آمریکا غلظت اکسیژن از ۲۱٪ حجمی در سطح به ۴٪ حجمی در عمق ۱۰ متری کاهش یافت (کراوت^۵ و همکاران، ۱۹۹۴b). انتقال اکسیژن در اثر پدیده نفوذ در دپوهای باطله ذغالی توسط مدل‌های کامپیوتری مورد بحث قرار گرفته است (جینز^۱ و همکاران، ۱۹۸۴a,b).

¹ Watzlaf
² Diffusion
³ Guo
⁴ Erickson
⁵ Cravotta

عامل دوم انتقال اکسیژن در نتیجه پدیده پهن‌رفت^۲ است که جریان هوایی درون توده باطله‌ها در نتیجه پمپاژ بارومتریک یا اختلاف در درجه حرارت منتقل می‌شود (شکل ۶-۴، ب). جریان هوا معمولاً به وسیله گرمای تولیدی در اثر واکنش گرم‌زای اکسیداسیون پیریت به بالا رانده می‌شود. اگر پهن‌رفت عامل غالب در انتقال اکسیژن باشد غلظت‌های بالایی از اکسیژن در قسمت‌های عمیق دپوی باطله رخ می‌دهد. غلظت اکسیژن در اعماق ۱۰ تا ۳۵ متری دپوی باطله ذغال در معدنی در آمریکا (Clearfield County, Mine^۴) بیش از ۱۸٪ حجمی بود و با شبیه‌سازی کامپیوتری نشان داده شد که علت بالا بودن غلظت اکسیژن در این اعماق در نتیجه همرفت گرمایی است (گو، ۱۹۹۴a,b و ۱۹۹۳). در حالت کلی پهن‌رفت در دپوهای باطله که حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای ماسه سنگ و یا سنگ‌های سخت که فضاهای بین دانه‌ای محسوسی ایجاد می‌کنند، پدیده غالب در انتقال اکسیژن است در مقابل، در دپوهای باطله ناتراوا که از مواد ریز دانه شیلی و سست تشکیل شده‌اند (باطله‌های فرآوری^۳) نفوذ پدیده غالب در انتقال اکسیژن می‌باشد. هنگامی که قابلیت نفوذپذیری در حدود $1 \times 10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ باشد، نفوذ مهم‌ترین فرآیند انتقال به شمار می‌آید (شاکلفرد^۴، ۱۹۹۱).

۶-۷- مدل‌های ریاضی نفوذ اکسیژن در باطله‌ها

بر اساس قانون هنری^۵ و قانون گاز، اکسیژن موجود در فضاهای بین‌دانه‌ای (u) قابلیت تبدیل به فاز مایع (C) طبق رابطه ۶-۱ را دارد (دیویس^۶ و ریچی، ۱۹۸۶).

$$C = \gamma u \quad (۶-۱)$$

که در آن:

$$\gamma = \text{فاکتور تبدیل بین فاز گاز و مایع اکسیژن است (} \gamma = 0.03 \text{)}.$$

با فرض این نکته که اکسیژن تنها در فاز گاز منتقل می‌شود، معادله ریاضی نفوذ اکسیژن که بیشترین

^۱ Jaynes

^۲ Advection

^۳ Tailing

^۴ Shackelford

^۵ Henry's law

^۶ Davis

انطباق با شرایط محیط دیو را داشته باشد تعریف می‌گردد. اگر غلظت اکسیژن با توجه به زمان تغییر نکرده و شرایط پایا^۱ باشد. مکانیزم نفوذ اکسیژن در حالت یک بعدی با استفاده از قانون اول فیک^۲ به صورت رابطه ۲-۶ بیان می‌شود (البرلینگ^۳ و همکاران، ۱۹۹۴).

$$J_D = -D_e \frac{\partial u}{\partial z} \quad (2-6)$$

که در آن:

J_D = جریان^۴ اکسیژن در فاز گاز،

D_e = ضریب نفوذ موثر (m^2/s)،

در این فرمول باطله‌ها به صورت هموزن فرض شده‌اند و به همین دلیل ضریب نفوذ در عمق‌های مختلف ثابت فرض شده است. علامت منفی نشان‌دهنده حرکت اکسیژن از غلظت‌های بیشتر به غلظت‌های کمتر است.

معادله نفوذ اکسیژن در شرایط پایا و با در نظر گرفتن ترم مصرف حجمی اکسیژن به صورت رابطه ۳-۶ ارائه شده است (البرلینگ و همکاران، ۱۹۹۴).

$$D_e \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - S = 0 \quad (3-6)$$

که در آن:

S = عبارت حجمی مصرف اکسیژن در باطله‌ها ($mol/m^3.s$)،

با توجه به اینکه غلظت اکسیژن نسبت به زمان تغییر می‌کند، لذا رابطه (۳-۶) نمی‌تواند بیان‌کننده

تمام شرایط موجود در انتقال اکسیژن در دیوهای باطله باشد.

بنابراین معادله نفوذ اکسیژن در شرایط ناپایا^۱ با استفاده از قانون دوم فیک به صورت رابطه ۴-۶ بیان می‌شود.

¹ Steady state

² Fick's first law

³ Elberling

⁴ Flux

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (4-6)$$

که در آن:

$$D_e = \text{ضریب نفوذ موثر (m}^2/\text{s)},$$

$$u = \text{غلظت اکسیژن در فضاهای بین دانه‌ای دیو،}$$

$$Z = \text{عمق (m)},$$

$$t = \text{زمان (s)},$$

معادله نفوذ اکسیژن در شرایط ناپایا، با در نظر گرفتن عبارت مصرف حجمی اکسیژن در نتیجه اکسیداسیون پیریت و اینکه تخلخل فضاهای هوادار ثابت باشد، در حالت یک بعدی به صورت رابطه ۵-۶ می‌باشد (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۲۰۱۰).

$$\phi_a \frac{\partial u}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - Ku \quad (5-6)$$

که در آن:

$$D_e = \text{ضریب نفوذ موثر (m}^2/\text{s)},$$

$$\phi_a = \text{تخلخل هوادار دیو،}$$

$$K = \text{ثابت سینتیک مرتبه اول برای نرخ مصرف اکسیژن (1/s)},$$

معادله اساسی برای نفوذ اکسیژن در حفرات و فضاهای خالی دمپ باطله با در نظر گرفتن عبارت‌های حجمی مصرف اکسیژن و با فرض اینکه تخلخل هوادار با زمان ثابت است، به شکل رابطه ۶-۶ می‌باشد (دولتی ارده‌جانی و شفائی تنکابنی، ۱۳۸۹).

$$\phi_a \frac{\partial u}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + S_{K_{Py-O_2}} + S_{K_{Fe^{2+}-O_2}} + S_{K_{B-O_2}} \quad (6-6)$$

که در آن:

$$S_{K_{Py-O_2}} = \text{عبارت حجمی مصرف اکسیژن در واکنش با پیریت (mol/m}^3 \cdot \text{s)},$$

¹ Transient

$$=S_{KFe^{+2}-O_2} \text{ عبارت حجمی مصرف اکسیژن در واکنش با } Fe^{+2} \text{ (mol/m}^3 \cdot s\text{)},$$

$$=S_{KB-O_2} \text{ عبارت حجمی مصرف اکسیژن توسط جمعیت باکتری‌ها (mol/m}^3 \cdot s\text{)},$$

ضریب نفوذ موثر اکسیژن گازی (D_e) تابعی از ضریب نفوذ اکسیژن در هوا (D_o)، تخلخل هوادار (ϕ_a) و پیچاپیچی مسیرهای نفوذ (τ) می‌باشد که در رابطه ۶-۷ قابل مشاهده است (جینز و همکاران، ۱۹۸۴a).

$$D_e = \frac{P}{RT \sigma_a} \left(\frac{\phi_a}{\tau} \right) D_o \quad (7-6)$$

که در آن:

$$=T \text{ دما،}$$

$$=P \text{ فشار اتمسفر،}$$

$$=R \text{ ثابت گازی،}$$

تخلخل پر شده از هوا به درجه اشباع (S_r) و تخلخل کل (ϕ) بستگی دارد که از رابطه ۶-۸ قابل محاسبه است.

$$\phi_a = \phi (1 - S_r) \quad (8-6)$$

۸-۶- شرایط مرزی برای حل مدل انتقال اکسیژن

شرایط مرزی و اولیه زیر در حل مدل‌های ریاضی ارائه شده برای انتقال اکسیژن استفاده می‌شود.

$$1-8-6 \text{ شرط مرزی غلظت ثابت (یا شرط مرزی نوع اول یا دریکله^۱)}$$

این شرط مرزی در ورودی مدل اعمال شده و غلظت اکسیژن در سطح دپو باطله‌های معدنی برابر غلظت مولی اکسیژن در هوا فرض می‌گردد ($8/9 \text{ mol/m}^3 = 0/21 \text{ atm}$) و به صورت زیر بیان می‌شود.

$$u(0, t) = u_0 \quad (9-6)$$

¹ Dirichlet boundary

۶-۸-۲- شرط اولیه

این شرط در طول مدل اعمال شده و فرض می‌شود که قبل از مدل‌سازی غلظت اکسیژن در طول پروفیل باطله‌های معدنی صفر است که به صورت رابطه ۶-۱۰ بیان می‌گردد.

$$u(z, 0) = 0 \quad (10-6)$$

۶-۸-۳- شرط مرزی گرادیان غلظت صفر، شرط مرزی نوع دوم یا نیومن^۱

این شرط در قاعده دمپ باطله اعمال شده و به صورت رابطه ۶-۱۱ بیان می‌شود.

$$u(L, t) = 0 \quad (11-6)$$

که در آن، $L =$ طول پروفیل باطله‌ها است.

۶-۹- حل تحلیلی مدل‌های ریاضی نفوذ اکسیژن

با اعمال شرایط مرزی بیان شده در بخش ۶-۸ می‌توان به حل تحلیلی معادلات دیفرانسیل پاره‌ای نفوذ اکسیژن پرداخت. حل تحلیلی معادله نفوذ اکسیژن در شرایط ناپایا بدون در نظر گرفتن عبارت مصرف حجمی اکسیژن (رابطه ۶-۴) در رابطه ۶-۱۲ آمده است (ردی^۲، ۲۰۰۰).

$$u(z, t) = u_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (12-6)$$

که در آن:

$\operatorname{erfc} =$ متمم تابع خطا است.

حل معادله نفوذ اکسیژن در شرایط ناپایا با در نظر گرفتن عبارت مصرف حجمی اکسیژن در نتیجه اکسیداسیون پیریت (رابطه ۶-۵) به صورت رابطه ۶-۱۳ می‌باشد (قز^۳، ۱۹۸۸).

$$u(z, t) = u_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right] \right) e^{-Kt} \quad (13-6)$$

که در آن، $\operatorname{erf} =$ تابع خطا است.

¹ Neumann boundary

² Reddi

³ Ghez

۶-۱۰- مدل مفهومی اکسایش پیریت

انتقال اکسیژن به عنوان عامل محدودکننده نرخ اکسیداسیون سولفید در باطله‌های معدنی ثابت شده است (ریچی^۱، ۲۰۰۳). میزان مصرف اکسیژن در فرآیند اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی به واکنش‌پذیری آن کانی‌های بستگی دارد. بنابراین نفوذ اکسیژن در توده‌های باطله‌های سنگی در مقایسه با باطله‌های فرآوری کارایی کمتری دارد، زیرا باطله‌های فرآوری واکنش‌پذیرترند. به عکس جبهه اکسیداسیون در باطله‌های فرآوری به تناوب در اعماق کم (از ۱۰ سانتیمتر تا چندین متر) به خصوص در باطله‌های با سولفید محتوی بالا متوقف می‌شود زیرا اکسیژن به وسیله سولفیدهای واکنش‌پذیر قبل از اینکه بتواند به اعماق بیشتر نفوذ کند مصرف می‌شود. با کنترل نرخ مصرف اکسیژن و نرخ انتقال و تجدید اکسیژن ممکن است در بعضی نقاط حالت پایا برقرار شود (ماگدانلا^۲، ۲۰۰۵). باطله‌های تولیدی در اثر معدن‌کاری ذغال به علت حضور مواد آلی فراوان ظرفیت مصرف اکسیژن بالایی دارند که این امر باعث کم شدن اکسیژن در دسترس برای اکسیداسیون سولفیدی می‌شود. علاوه بر نفوذ اکسیژن از طریق فضای بین دانه‌ای، مصرف شدن اکسیژن توسط دانه‌ها بر اساس مدل مغزه انقباضی^۳ مرحله بعدی نفوذ است (دیویس^۴ و ریچی، ۱۹۸۶). این مرحله شامل نفوذ اکسیژن به مغزه اکسید نشده دانه سولفیدی از طریق پوسته اکسیده می‌باشد. اکسیژن از طریق فضای حجیم بین دانه‌ای عبور کرده در داخل فیلم بسیار نازک آب تفکیک می‌شود. سپس بر اساس گرادیان غلظت اکسیژن بین سطح دانه پیریت و مغزه واکنش نداده، اکسیژن از میان سطح اکسید شده که اطراف مغزه غیراکسیده را فراگرفته به دانه پیریت نفوذ می‌کند (قانون اول فیک). با پیشرفت واکنش اکسیداسیون پیریت شعاع مغزه واکنش نداده کاهش و ضخامت بخش اکسید شده ذره افزایش می‌یابد (واندرلی^۵ و همکاران، ۱۹۹۶). شکل ۶-۵ فرآیند دو مرحله‌ای اکسیداسیون پیریت در باطله‌های آب‌گیری شده را شرح می‌دهد. مدل مغزه انقباضی به منظور شبیه‌سازی پیشرفت اکسیداسیون موجود

¹ Ritchie

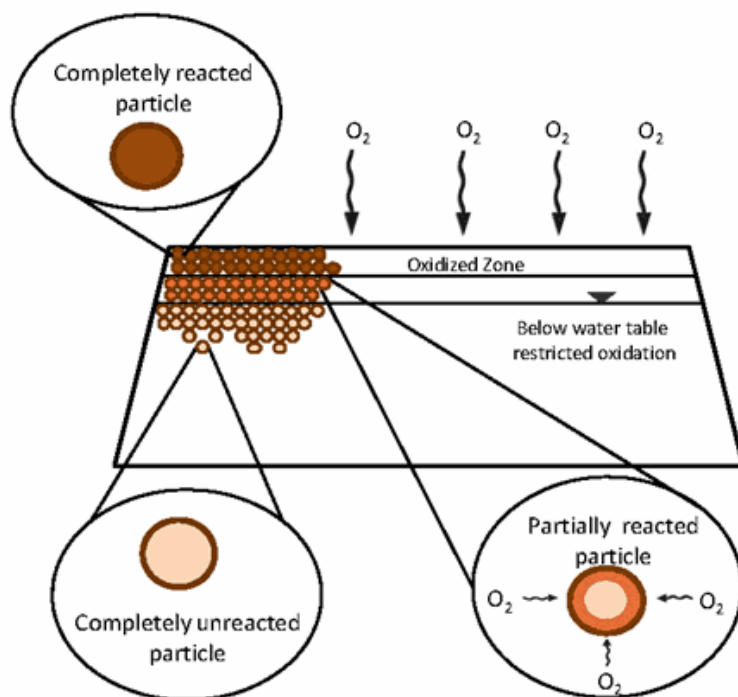
² Magdalena

³ Shrinking core model

⁴ Davis

⁵ Wunderly

در باطله‌های فرآوری معدنی با موفقیت در مطالعات بسیاری استفاده شده است (جینز و همکاران، ۱۹۸۴a,b؛ دیویس و ریچی، ۱۹۸۶؛ واندرلی و همکاران، ۱۹۹۶؛ دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۲۰۰۸ و ۲۰۱۰).



شکل ۶-۵. مدل مفهومی فرآیند نفوذ و مدل مغزه انقباضی اکسیداسیون پیریت در باطله‌های آب‌گیری شده (واندرلی و همکاران، ۱۹۹۶).

۶-۱۱- مدل ریاضی اکسایش پیریت

تعریف مدل ریاضی اکسایش پیریت باطله‌ها با استفاده از مدل مغزه انقباضی باید فرضیات زیر را در نظر گرفت (جینز و همکاران، ۱۹۸۴a,b؛ دیویس و ریچی، ۱۹۸۶؛ دولتی ارده‌جانی و شفائی، ۱۳۸۹):

- ذرات حاوی پیریت کروی شکل هستند.
- تمامی ذرات هم اندازه و توسط فیلم نازکی از آب احاطه شده‌اند.
- پیریت به صورت یکنواخت در ذرات حاوی آن پخش شده است.

▪ فرآیند اکسایش پیریت در ذرات باطله توسط دو عامل سینتیک واکنش سطحی^۱ و نفوذ ماده اکسنده به داخل ذرات^۲ کنترل می‌گردد.

با توجه به فرضیات اشاره شده و اگر اکسیژن تنها عامل اکسنده پیریت باشد، مدل مغزه انقباضی برای واکنش سینتیکی مرتبه اول اکسیداسیون پیریت به شکل رابطه ۶-۱۴ ساده شده است (البرلینگ و همکاران، ۱۹۹۴).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{4}{15} \frac{du}{dt} = -KSu \quad (14-6)$$

در رابطه ۶-۱۴ به ازای هر مرحله زمانی مساحت سطح پیریت کاهش می‌یابد که مساحت سطح هر ذره بعد از هر مرحله زمانی t از رابطه ۶-۱۵ محاسبه می‌شود (البرلینگ و همکاران، ۱۹۹۴).

$$S_t = S_{t-1} - K \Delta t / \rho \quad (15-6)$$

که در روابط ۶-۱۴ و ۶-۱۵:

dC/dt = نرخ اکسایش پیریت

u = غلظت اکسیژن در فاز گاز

K = ثابت سینتیک مرتبه اول برای واکنش سطحی مصرف پیریت

S_t = مساحت سطح ذره حاوی پیریت به حجم ذره در گام زمانی t

S_{t-1} = مساحت سطح ذره حاوی پیریت به حجم ذره در گام زمانی $t-1$

ρ = چگالی مولی پیریت

Δt = گام زمانی

مدل ریاضی مغزه انقباضی برای اکسایش پیریت تنها در حضور اکسیژن (رابطه ۶-۱۶) و در حضور اکسیژن و یون Fe^{+3} به عنوان ماده اکسیدکننده (رابطه ۶-۱۷) به صورت زیر است (جینز و همکاران، ۱۹۸۴a,b).

¹ Surface reaction kinetics

² Oxidant diffusion

$$\frac{dX}{dt} = \frac{-3X^{\frac{2}{3}}}{6\tau_D X^{\frac{1}{3}} \left(1 - X^{\frac{1}{3}}\right) + \tau_C} \quad (16-6)$$

9

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{-3X^{\frac{2}{3}}}{6\tau_{D[O_2]} X^{\frac{1}{3}} \left(1 - X^{\frac{1}{3}}\right) + \tau_{C[O_2]}} + \frac{-3X^{\frac{2}{3}}}{6\tau_{D[Fe^{3+}]} X^{\frac{1}{3}} \left(1 - X^{\frac{1}{3}}\right) + \tau_{C[Fe^{3+}]}} \quad (17-6)$$

که در این روابط:

X = بخش پیریت باقی‌مانده در داخل ذره (Kg/Kg)

 τ_D = کل زمان مورد نیاز برای اکسایش کامل پیریت در داخل یک ذره، در صورتی که فرآیند اکسایش

فقط توسط نفوذ ماده اکسیدکننده به داخل ذره حاوی پیریت کنترل شود.

 τ_C = کل زمان مورد نیاز برای اکسایش کامل پیریت در داخل یک ذره، در صورتی که فرآیند اکسایش

فقط توسط سینتیک واکنش سطحی کنترل شود.

t = زمان

 τ_D و τ_C را از روابط (18-6) و (19-6) می‌توان محاسبه نمود.

$$\tau_D = \frac{\rho_{Py} R^2}{6bD_{e[Ox]} C_{[Ox]}} \quad (18-6)$$

$$\tau_C = \frac{\rho_{Py} R}{bK_{[Ox]} \alpha_{Py}^{rock} \lambda C_{[Ox]}} \quad (19-6)$$

که در آن‌ها:

 ρ_{Py} = دانسیته پیریت در داخل ذرات (mol/m^3)

R = شعاع ذرات حاوی پیریت (m)

b = نسبت استوکیومتری مصرف پیریت به مصرف ماده اکسیدکننده (mol/mol)

 $D_{e[Ox]}$ = ضریب نفوذ موثر ماده اکسیدکننده در هاله اکسید شده ذره (m^2/s)

$$K_{[Ox]} = \text{ثابت سینتیک مرتبه اول برای واکنش سطحی (m/s)}$$

$$\alpha_{py}^{rock} = \text{سطح پیریت به واحد حجم ذرات باطله (m}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda = \text{ضخامتی از ذره که در آن واکنش اکسایش پیریت رخ می‌دهد (m)}$$

$$C_{[Ox]} = \text{غلظت ماده اکسیدکننده در فیلم آب اطراف ذرات حاوی پیریت (mol/m}^3\text{)}$$

۱۲-۶- شرایط مرزی برای حل مدل اکسایش پیریت

برای مدل اکسایش پیریت تنها یک شرط اولیه وجود دارد.

این شرط در طول مدل اعمال شده و فرض می‌شود که درصد پیریت اولیه موجود در باطله‌ها قبل از مدل‌سازی در طول پروفیل باطله‌های معدنی ثابت است که به صورت رابطه ۶-۲۰ بیان می‌شود.

$$C(z, 0) = C_i \quad (۲۰-۶)$$

که در آن:

C_i = غلظت اولیه پیریت در طول پروفیل باطله‌ها قبل از آغاز فرآیند اکسیداسیون است.

۱۳-۶- مدل‌سازی نفوذ اکسیژن و اکسایش پیریت در دیوی باطله‌های کارخانه

۱-۱۳-۶- ابزار مدل‌سازی

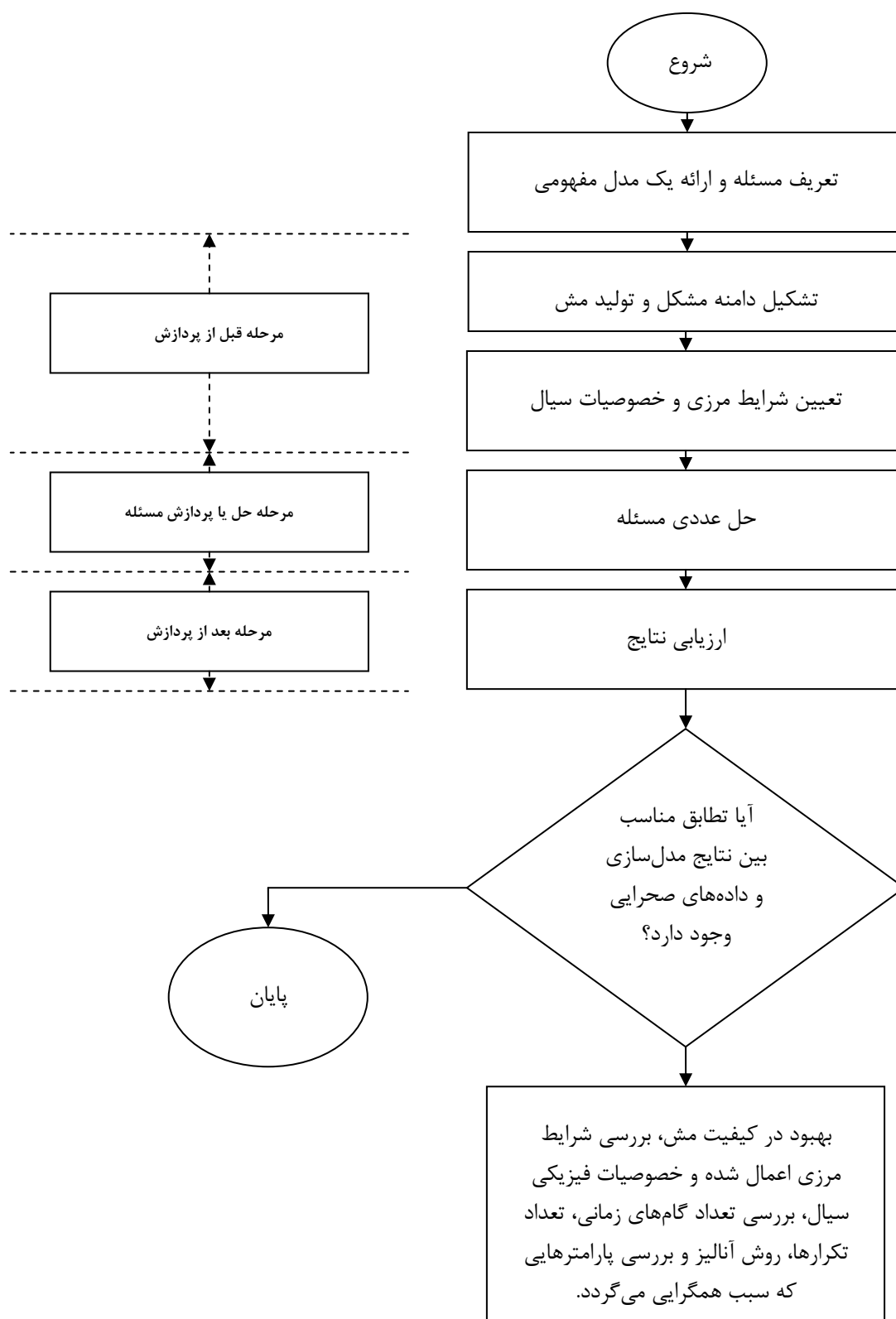
فینیکس^۱ نرم افزار چند منظوره دینامیک سیالات محاسباتی^۲ است که برای شبیه سازی جریان سیال، انتقال حرارت و انتقال جرم به کار برده می شود (چم^۳، ۲۰۰۷؛ اسپالدینگ^۴، ۱۹۸۱). شکل ۶-۶ مراحل اصلی حل مسئله با استفاده از نرم افزارهای دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) و از آن جمله فینیکس را نشان می‌دهد. نرم افزار فینیکس برای حل معادلات ریاضی نفوذ اکسیژن و اکسایش پیریت در دمپ‌های باطله با موفقیت استفاده شده است (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۲۰۰۴، ۲۰۰۸ و ۲۰۱۰). معادله دیفرانسیل جزئی که توسط این نرم‌افزار به روش عددی حجم‌های محدود

¹ PHOENICS

² Computational fluid dynamics (CFD)

³ CHAM

⁴ Spalding



شکل ۶-۶. فلوچارت انجام مراحل اصلی در آنالیزهای دینامیک سیالات محاسباتی (دولتی و همکاران، ۲۰۰۴).

حل می‌شود به صورت رابطه ۶-۲۱ است (دولتی و همکاران، ۱۳۸۹).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho u_j \phi - \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) = S_\phi \quad (21-6)$$

که در آن:

ϕ = متغیری که سیستم مورد نظر را تعریف می‌کند.

ρ = مشخصه فینیکس برای دانسیته که در اکثر شبیه‌سازی‌ها آن را معادل یک در نظر می‌گیرند.

u_j = مولفه سرعت در جهت x_j

Γ_ϕ = ضریب نفوذ (یا پراکندگی) برای متغیر ϕ

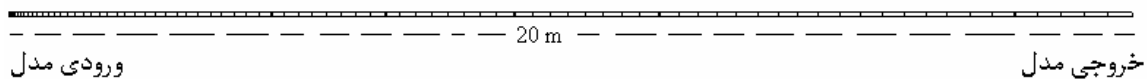
S_ϕ = نرخ تولید یا مصرف متغیر ϕ

t = زمان

۶-۱۳-۲- نتایج مدل‌سازی

برای اجرای شبیه‌سازی یک‌بعدی، پروفیلی از باطله به عمق ۲۰ متر انتخاب و به ۸۰ عدد حجم کنترلی با اندازه‌های متفاوت تقسیم شد. مدل انتخابی در امتداد محور Z مختصات دکارتی قرار دارد (شکل ۶-۷). سایر پارامترهای ورودی مدل در جدول ۶-۳ آورده شده است.

سطح دمپ



شکل ۶-۷. مدل یک‌بعدی پروفیل باطله‌ها.

با در نظر گرفتن کلیه پارامترهای مدل (جدول ۶-۳)، مدل‌سازی تابع زمان با انتخاب طول مدت زمان شبیه‌سازی ۲۲ سال، ۲۶۴ گام زمانی و تعداد ۵۰۰ تکرار حل شد.

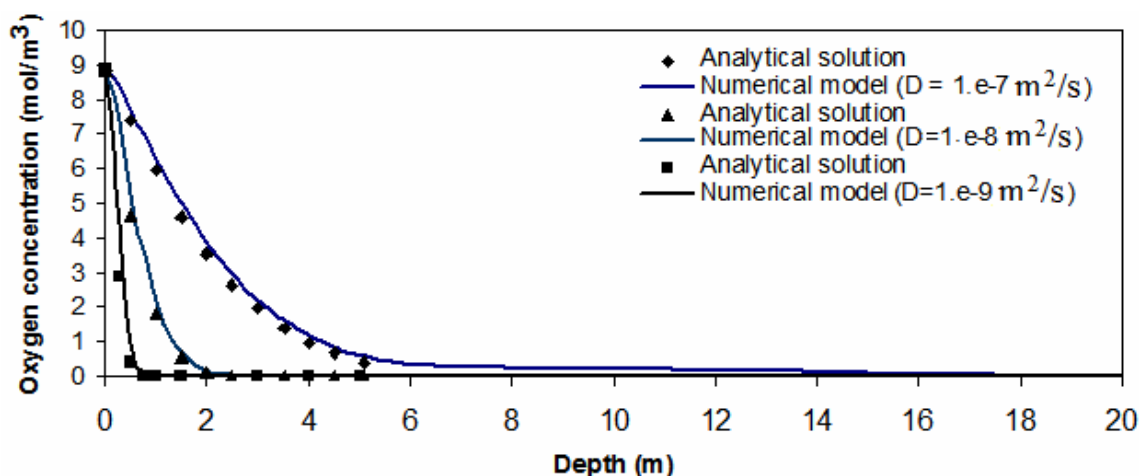
جدول ۶-۳. پارامترهای ورودی مدل.

پارامتر	مقدار	مرجع
طول مدل (m)	۲۰	
اندازه هر المان حجمی (m)	متفاوت با نسبت فشرده‌گی ۱/۷	
تعداد المان حجمی	۸۰	
مدت زمان شبیه‌سازی (year)	۲۲ سال	
تعداد گام‌های زمانی	۲۶۴	
تعداد تکرارها	۵۰۰	
نوع شبیه‌سازی (بستگی زمانی مدل)	ناپایا	
ضریب نفوذ موثر اکسیژن (m^2/s)	$(1 \times 10^{-9} - 2/3 \times 10^{-9})$	
میزان پیریت اولیه (/.)	(۱/۰۷-۱/۳۵)	
چگالی مولی پیریت داخل ذرات (mol/m^3)	۲۳ ($5900 \text{ kg}/m^3$)	(جینز و همکاران، ۱۹۸۴a)
مساحت سطح پیریت به واحد حجم باطله (1/m)	۵۰۰-۱۲۰۰	
قطر ذرات حاوی پیریت (m)	2×10^{-6}	(البرلینگ و همکاران، ۱۹۹۴)
ثابت سینتیک واکنش سطحی مصرف اکسیژن (mol/m^2s)	$2/21 \times 10^{-9}$	(جینز و همکاران، ۱۹۸۴a)
ثابت سینتیک واکنش سطحی مصرف پیریت (mol/m^2s)	$5/9 \pm 2/1 \times 10^{-10}$	(جینز و همکاران، ۱۹۸۴a)
تخلخل باطله‌ها	۰/۲۵	
بارندگی متوسط سالیانه (mm/year)	۰/۴۵	

۶-۱۳-۳- واسنجی^۱ مدل نفوذ اکسیژن

معادله دیفرانسیل حاکم بر نفوذ اکسیژن به داخل دمپ (رابطه ۶-۵) با اعمال شرایط مرزی بخش ۶-۸ برای مدل ارائه شده (شکل ۶-۷)، توسط نرم‌افزار فینیکس به صورت عددی و تحلیلی (معادله ۶-۱۳) حل شد. برای کالیبره کردن مدل انتقال اکسیژن، از سه ضریب نفوذ مؤثر مختلف 1×10^{-9} ، 1×10^{-8} و 1×10^{-7} متر مربع بر ثانیه استفاده شد. تغییرات غلظت اکسیژن در امتداد پروفیل انتخابی برای مدت زمان ۱ سال در شکل ۶-۸ نشان داده شده است. در این شکل بین غلظت اکسیژن مدل‌سازی شده به کمک روش عددی حجم‌های محدود (خطوط) و غلظت اکسیژن محاسبه شده با فرمول تحلیلی (نقاط) انطباق مناسبی مشاهده می‌گردد.

^۱ Calibration



شکل ۶-۸. مقایسه نتایج مدل‌سازی عددی (خطوط) و تحلیلی (نقاط) برای بررسی تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به عمق دمپ و تابعی از ضریب نفوذ موثر، به ازای زمان ۱ سال.

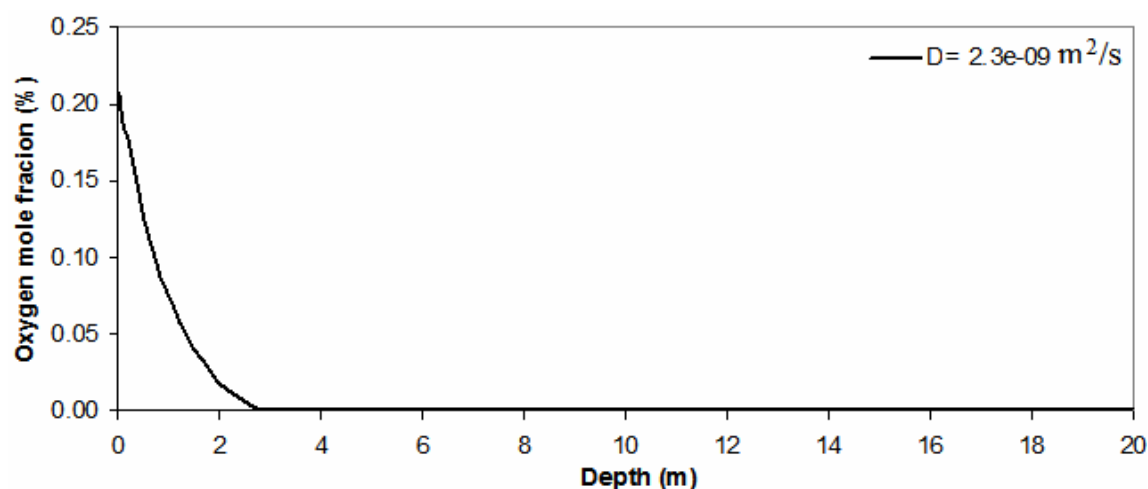
تغییر غلظت اکسیژن نسبت به عمق مشخصاً به ضریب نفوذ موثر اکسیژن (D_e) وابسته است. به ازای مقادیر ضریب نفوذ موثر کوچکتر از 1×10^{-8} متر مربع بر ثانیه، اکسیژن با عمق دمپ کاهش خطی نشان داد. در این صورت، هر دو روش عددی و تحلیلی نشان دادند که اکسیژن بیش از ۲ متر در دمپ نفوذ نخواهد کرد. با بزرگ‌تر شدن ضریب نفوذ مؤثر به 1×10^{-7} متر مربع بر ثانیه، اکسیژن تا اعماق بیش‌تری در پروفیل انتخابی نفوذ نمود (شکل ۶-۸).

۶-۱۳-۴- پیش‌بینی‌های مدل

شرایط مناسب برای فعالیت باکتری‌های تیوباسیلوس فروکسیدان در باطله‌های ذغالی و در نتیجه اکسیداسیون پیریت به وسیله یون‌های Fe^{+3} در محدوده pH، ۲-۳/۵ می‌باشد (مالوف^۱ و پراتر، ۱۹۶۱). در دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه - زیرآب، میانگین مقادیر pH در پروفیل‌های D، E و F به ترتیب ۶/۱۳، ۷/۲۲، و ۶/۱۶ می‌باشد، بنابراین شرایط محیطی برای رشد و تکثیر این باکتری‌ها مناسب نیست. احتمالاً حضور کانی‌های کربناته در محل انباشت باطله‌ها سبب بالا رفتن مقادیر pH در نمونه‌های عمقی پروفیل‌های D، E و F شده است. بدون در نظر گرفتن نقش باکتری‌های تیوباسیلوس فروکسیدان و در نتیجه آهن سه‌ظرفیتی در اکسایش پیریت، مدل‌های

¹ Malouf

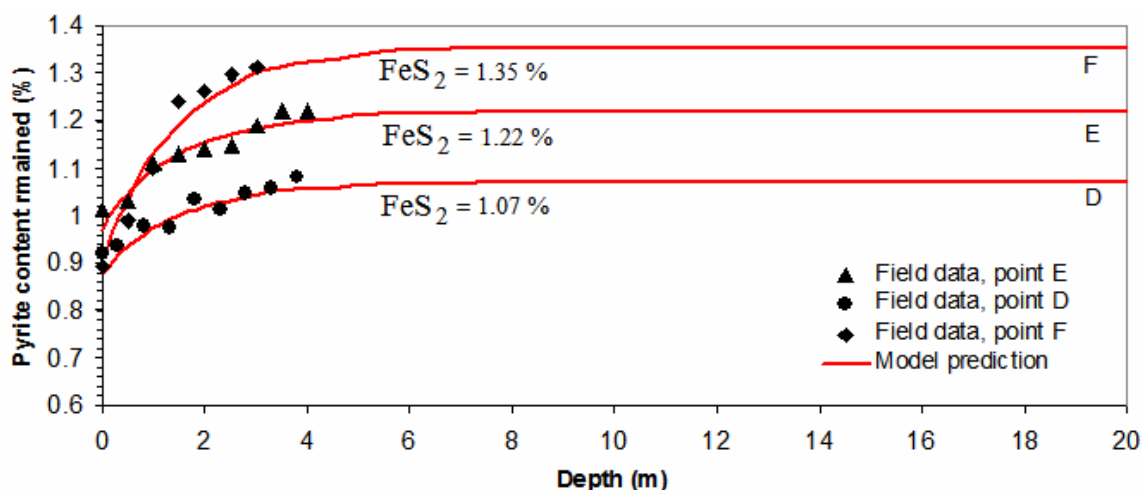
ریاضی اکسایش پیریت توسط مدل مغزه انقباضی (معادله ۶-۱۶) و نفوذ اکسیژن (معادله ۶-۶) بدون در نظر گرفتن عبارت مصرف حجمی اکسیژن در نتیجه فعالیت باکتری‌ها (S_{KB-O_2})، به طور هم‌زمان به روش عددی حجم‌های محدود توسط نرم افزار فینیکس حل شدند. برای حل عددی مدل اکسایش پیریت از شرط اولیه ارائه شده توسط رابطه ۶-۲۰ استفاده شد. این شرط درصد اولیه پیریت در باطله‌ها بوده و در سراسر طول پروفیل باطله‌ها (مدل) اعمال گردید. شکل‌های ۶-۹ و ۶-۱۰ پیش‌بینی مدل را به ترتیب برای غلظت اکسیژن و مقدار پیریت باقی‌مانده در ذرات باطله‌ها نسبت به عمق و مدت زمان ۲۲ سال و ضریب نفوذ موثر $2/3 \times 10^{-9}$ (بین 1×10^{-9} تا 3×10^{-9}) متر مربع بر ثانیه نشان می‌دهد. در این شبیه‌سازی، سطح پیریت به حجم باطله بین ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ بر واحد طول تغییر داده شد.



شکل ۶-۹. تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به عمق دمپ برای مدت زمان شبیه‌سازی ۲۲ سال و ضریب نفوذ موثر برابر با $2/3 \times 10^{-9}$ متر مربع بر ثانیه.

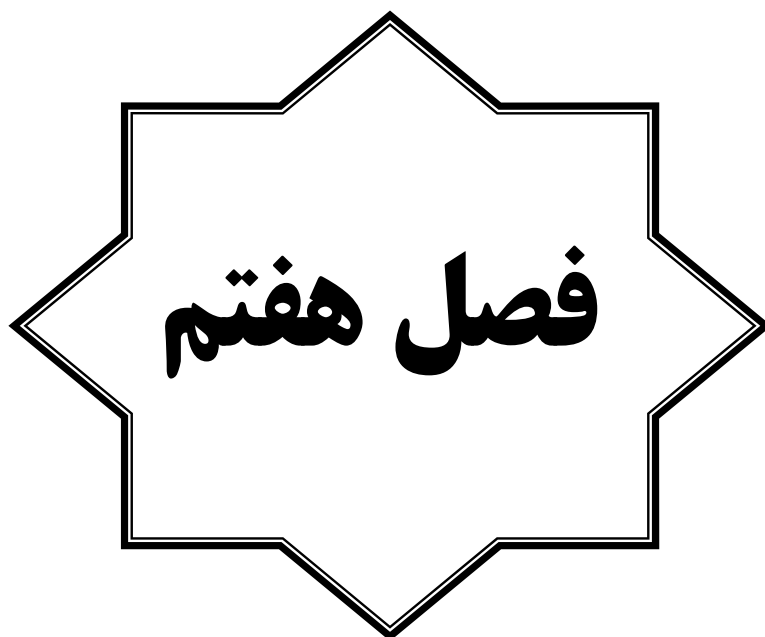
همان‌گونه که شکل ۶-۹ نشان می‌دهد، اکسیژن به صورت خطی تا عمق ۱ متر کاهش پیدا کرد. پائین‌تر از این عمق، غلظت اکسیژن تدریجاً کاهش پیدا کرد، به طوری که در عمق تقریبی ۲/۷ متر مقدار اکسیژن به صفر رسید. نتایج مدل عددی (خط) برای پیریت باقی‌مانده با داده‌های صحرایی (نقاط) در شکل ۶-۱۰ مقایسه شده است. پس از کالیبراسیون مدل با داده‌های صحرایی تا عمق

تقریبی ۴ متر، از آن برای پیش‌بینی غلظت پیریت باقی‌مانده در اعماق بیش‌تر در باطله‌های ذغال استفاده شد.



شکل ۶-۱۰. پیش‌بینی مدل برای مقدار پیریت باقی‌مانده در ذرات باطله نسبت به عمق دمپ در سه نقطه متفاوت D, E و F روی آن. در این شکل مقایسه‌ای بین پیش‌بینی مدل و داده‌های صحرایی صورت گرفته است (مدت زمان شبیه‌سازی ۲۲ سال، ضریب نفوذ موثر اکسیژن (D_e) برابر با $2/3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ متر مربع بر ثانیه و مقدار پیریت اولیه بین ۱/۰۷ تا ۱/۳۵ درصد).

بر اساس نتایج مدل و داده‌های صحرایی نرخ اکسایش پیریت در اعماق کم دمپ تا عمق تقریبی ۱ متر شدیداً کاهش یافت زیرا از سطح دیپو تا عمق ۱ متر غلظت اکسیژن بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش نشان داد. به دلیل حضور کم اکسیژن در اعماق دیپو تا عمق تقریبی ۳ متر، نرخ اکسایش پیریت تدریجاً کاهش یافته و در اعماق بیشتر از ۳ متر، اکسایش پیریت تقریباً متوقف می‌شود.



نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۷-۱- مقدمه

کارخانجات فرآوری یا شستشوی ذغال با داشتن سدهای باطله، مکان‌های انباشت حجم بسیار زیاد باطله و پساب‌های تولیدی کارخانه از مناطق دارای پتانسیل تولید آلودگی‌های زیست‌محیطی به‌شمار می‌آیند. در کارخانجات فرآوری ذغال با توجه به حجم قابل توجه باطله‌های ذغال‌شویی غالباً انباشت آن‌ها به طور سیستماتیک و در مکانی با طراحی و پیش‌بینی‌های قبلی صورت نمی‌گیرد، بلکه در نزدیک‌ترین نقاط ممکن نسبت به کارخانه باطله‌ها انباشت می‌شوند تا هزینه‌های دپوکردن از نظر اقتصادی قابل توجه باشد. دمپ‌های باطله کم‌عیار ذغال حاصل از شستشو، علاوه بر اشغال زمین‌های وسیع به دلیل دارا بودن کانی پیریت، مشکلات زیست‌محیطی عمده‌ای را به‌همراه خواهند داشت. با توجه به وزن مخصوص بالای پیریت (5900 kg/m^3)، اکثر ذرات ریز حاوی پیریت به‌وسیله روش‌های ثقلی مانند جیگ^۱ جدا شده و با باطله‌های جیگ همراه می‌شوند. کانی پیریت در معرض اکسیژن هوا و رطوبت محیط اکسید شده و پساب اسیدی حاوی غلظت‌های بالای آهن، فلزات سنگین، سولفات و pH پایین را تولید می‌نمایند. قدمت و حجم باطله‌های انباشت‌شده و شرایط اقلیمی منطقه از عواملی هستند که بر میزان خطرات زیست‌محیطی احتمالی دپوی باطله تاثیرگذارند. هر چه قدمت دپوی باطله بیشتر باشد اکسیژن بیشتری به اعماق دپو نفوذ می‌کند و اکسایش پیریت در باطله‌ها و میزان محصولات تولیدی حاصل از اکسایش بیشتر می‌باشد. از طرفی میزان بارش‌های جوی بیشتر موجب انتقال حجم بیشتری از محصولات اکسایش پیریت به خاک و آب‌های سطحی یا زیرزمینی می‌شود. از این رو مطالعه نحوه اکسایش پیریت، تولید آلودگی و آلاینده‌های احتمالی محیط‌زیست و نحوه انتقال آن‌ها، شناسایی زون‌های آلوده برای اجرای طرح‌های زیست‌محیطی و کنترلی از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. به منظور بررسی مشکلات زیست‌محیطی کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه-زیرآب و تعیین مناطق آلوده مراحل زیر پیگیری شد:

الف- مشاهدات صحرائی در محدوده کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه-زیرآب برای شناسایی مناطق با

^۱ Jig

احتمال آلودگی بالا و متاثر از فرآیند ذغال شویی انجام شد.

ب- نمونه برداری از مناطق با احتمال آلودگی بالا در دو فاز مایع و جامد انجام شد.

نمونه برداری در فاز آبی از محیط‌های زیر انجام شد:

- آب رودخانه دلیل که در مجاورت کارخانه جاری است، از بالادست تا پایین دست کارخانه،
- آب‌های حوضچه‌های آب فرآیندی، سد باطله و حوضچه ته‌نشینی در انتهای دیوار حائل،
- شیرابه دپوی باطله و زهاب‌های سطحی جاری در اطراف دپو،
- یک چشمه در خارج از محدوده کارخانه و در مقابل ساختمان اداری شرکت البرز مرکزی.

نمونه برداری در فاز جامد در محیط‌های زیر انجام شد:

- نمونه برداری‌های عمقی روی دپوی باطله در سه نقطه D، E و F با حفر پروفیل‌های عمودی از سطح تا قاعده دپو،
- خاک اطراف دپوی باطله در سه نقطه از پای دمپ و در مجاورت حوضچه ته‌نشینی،
- از رسوب رودخانه دلیل در همان مکان نمونه‌های آب، ده نمونه برداشت شد.

ج- نمونه‌های آب و خاک با روش‌هایی که در ادامه بیان می‌شود، آنالیز شدند:

- غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده، pH، هدایت الکتریکی، کل جامدات محلول و سختی کل برای نمونه‌های آب توسط آزمایشگاه تجزیه پارک و علم و فناوری استان سمنان تعیین شد.
- نمونه‌های آب برای تعیین غلظت عناصر جزئی و فلزات سنگین محلول به آزمایشگاه ACME کانادا ارسال شد.

- نمونه‌های جامد عمقی روی دپو و خاک‌های اطراف دپو برای تعیین غلظت عناصر سنگین به آزمایشگاه ACME کانادا ارسال شد.

- نمونه‌های جامد عمقی روی دپوی باطله برای تعیین میزان پیریت باقی‌مانده با استفاده از استاندارد ASTM و روش جذب اتمی آنالیز شدند. مراحل خردایش، آماده‌سازی و آزمایش نمونه‌های باطله در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد.

▪ پیریت موجود در باطله‌های ذغالی به صورت کیفی با تهیه مقاطع صیقلی و مشاهدات میکروسکوپی بررسی شد.

▪ غلظت سولفات و مقادیر pH گل اشباع برای نمونه‌های جامد عمقی روی دپوی باطله توسط پارک علم و فن آوری استان سمنان تعیین شد.

۷-۲- اثر کارخانه ذغال شویی انجیر تنگه زیر آب بر محیط‌های آبی منطقه

تیپ آب‌های منطقه و توزیع و انتقال آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی با استفاده از دیگرام‌های پایپر، استیف، شولر، چادها و گیبس بررسی شد. خاصیت اسیدی یا قلیایی خالص در نمونه‌های آبی منطقه محاسبه گردید. رابطه بین پارامترهای فیزیکی- شیمیایی، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های عمده و سایر عناصر آنالیز شده در نمونه‌های آبی منطقه با یکدیگر و بر اساس ماتریس همبستگی پیرسون محاسبه شد. با استفاده از مدل‌سازی ژئوشیمیایی بر اساس موازنه ترمودینامیکی، کانی‌های ثانویه احتمالی که در محیط‌های آبی منطقه تشکیل خواهد شد، پیش‌بینی شد. در نمونه‌های آب رودخانه، بیشترین مقدار pH، ۸/۱۸ در نمونه W5 و کمترین مقدار pH، ۷/۹۱ در نمونه W7 است، بنابراین تمام نمونه‌های رودخانه pH نرمال تا قلیایی با مقدار میانگین ۸/۰۸ دارند. در زهاب‌ها pH در محدوده بین ۷/۸۵-۷/۱۶ متغیر است که در مجموع نرمال تا قلیایی است. بیشترین مقادیر هدایت الکتریکی (۸۶۶ $\mu\text{S/cm}$)، کل جامدات محلول (۵۶۰ mg/L) و سولفات (۳۹۳/۶ mg/L) در بین نمونه‌های رودخانه، در نمونه W9 مشاهده شد. نمونه W9 در نزدیکی محل ورود شیرابه دمپ به رودخانه است. در بین زهاب‌ها، بیشترین مقادیر هدایت الکتریکی (۱۷۳۰ $\mu\text{S/cm}$)، کل جامدات محلول (۱۰۳۷ mg/L)، غلظت سولفات (۷۸۸/۱۶ mg/L)، یون کلرید (۶۰/۳۵ mg/L) و بی‌کربنات (۴۳۳/۱ mg/L) در نمونه شیرابه دپو (Leach) مشاهده شد که پس از ریختن به حوضچه ته‌نشینی، وارد رودخانه می‌شود. مقادیر pH در نمونه‌های حوضچه‌ها، در محدوده نرمال تا قلیایی قرار دارد و بیشترین مقدار pH، ۷/۸۳ در نمونه I و کمترین مقدار pH، ۷/۲ در نمونه B است. بیشترین مقادیر هدایت الکتریکی (۲۶۹۰ $\mu\text{S/cm}$)، کل جامدات محلول (۱۶۱۳ mg/L)، سولفات (۲۳۶۶/۴ mg/L)،

یون کلرید ($46/15 \text{ mg/L}$) و بی کربنات ($51/85 \text{ mg/L}$) در نمونه حوضچه C مشاهده شد. بر اساس نمودارهای پایپر، استیف و شولر اکثر نمونه‌های رودخانه دارای تیپ Ca-HCO_3 می‌باشند. در بین نمونه‌های رودخانه در محل ورود زهاب دیو به رودخانه (W8، W9 و W11) سولفات آنیون غالب است. تمامی نمونه‌های حوضچه‌ها دارای تیپ Ca-SO_4 می‌باشند. در زهاب‌ها نمونه‌های H2 و H3 تیپ Ca-HCO_3 و نمونه‌های H1 و Leach تیپ Ca-SO_4 دارند. اختلاط سولفات، حاصل از اکسایش پیریت در نمونه‌های آبی باعث می‌شود تا سولفات آنیون غالب در نمونه‌ها باشد. بر اساس نمودار چادها نمونه‌های SPR، H2 و H3 در محدوده آب‌های تغذیه‌ای و سایر نمونه‌های منطقه در محدوده تبادل یونی معکوس قرار می‌گیرند. با توجه به نمودار گیبس برهم‌کنش سنگ‌ها و آب مهم‌ترین عامل موثر بر کیفیت سیستم‌های آبی (حوضچه‌ها، زهاب‌ها، رودخانه و چشمه) می‌باشد. میانگین غلظت سولفات و منیزیم در منطقه بالاتر از استانداردهای آب آشامیدنی ایران و جهان می‌باشند. تمام نمونه‌های حوضچه‌ها به جز حوضچه P0 از کمترین مقدار سولفات در حوضچه J ($2064 \text{ mg/L SO}_4^{-2}$) تا بیشترین مقدار در حوضچه C ($2366 \text{ mg/L SO}_4^{-2}$) اثر شدیدی ممکن است بر تاسیسات بتنی کارخانه داشته باشند. تمامی نمونه‌های منطقه قلیایی خالص می‌باشند. در بین نمونه‌های رودخانه، نمونه W7 با مقدار $196/1 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ بیشترین خاصیت قلیایی و نمونه W9 در محل ورود زهاب دیوی باطله به رودخانه با مقدار $1/57 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ بیشترین خاصیت اسیدی را نشان دادند. در بین زهاب‌ها، نمونه Leach بیشترین خاصیت قلیایی $322 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ و اسیدی $3/07 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ را نشان داد و در نمونه‌های حوضچه‌ها، P0 بیشترین خاصیت قلیایی $223/8 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ و نمونه J بیشترین خاصیت اسیدی $1/92 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ را دارد. ترتیب میانگین غلظت برخی عناصر و فلزات سنگین در نمونه‌ها به صورت زیر است: در نمونه‌های رودخانه، $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Co}$ ، در نمونه‌های زهاب، $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Co}$ ، و در نمونه‌های حوضچه‌ها، $\text{Mn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{As}$ می‌باشد. بر اساس نمودار فیکلین همه نمونه‌های آبی کارخانه ذغال‌شویی در محدوده نزدیک به خنثی-کم فلز قرار دارند. در بین

نمونه‌ها، دو نمونه Leach و H2 از زهاب‌ها بیشترین میزان فلزات محلول را داشته و هر دو به رودخانه وارد می‌شوند. مقادیر شاخص آلودگی فلز سنگین (HPI) برای نمونه‌های آب منطقه بر اساس غلظت فلزات سنگین Ni, Cu, Zn, Pb, Mn, Fe, Al در آب آشامیدنی محاسبه شد که به ترتیب نمونه‌های W1 با (HPI=28/17) و W2 با (HPI=5/84) در بین نمونه‌های رودخانه، نمونه‌های Leach با (HPI=55/94) و H3 با (HPI=8/02) در بین زهاب‌ها و نمونه‌های B با (HPI=22/01) و P0 با (HPI=9/5) در بین حوضچه‌ها به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار شاخص آلودگی فلز سنگین را دارند. مقادیر شاخص برای تمام نمونه‌ها کمتر از حد آلودگی (HPI=100) می‌باشد و نمونه شیرابه دمپ (Leach) بالاترین مقدار آلودگی در بین تمام نمونه‌های آبی را داراست. با توجه به حداکثر غلظت مجاز فلزات سنگین Ni, Cu, Zn, Pb, Mn و Fe در استاندارد آب آشامیدنی ایران، به ترتیب نمونه‌های W9 (HEI=0/88) در بین نمونه‌های رودخانه، Leach (HEI=4/78) در بین زهاب‌ها و نمونه‌های B (HEI=2/04) در بین حوضچه‌ها بیشترین شاخص سنجش فلز سنگین (HEI) را دارند. درجه آلودگی نمونه‌های آب منطقه نسبت به عناصر Ba, As, Se, Sb, Mo, B و V محاسبه و نمونه‌های W9 (Cd=0/63) در بین نمونه‌های رودخانه، H1 (Cd=0/79) در بین زهاب‌ها، نمونه I (Cd=1/37) در بین نمونه‌های حوضچه‌ها بیشترین درجه آلودگی را دارند. بر اساس طبقه‌بندی ارائه شده تنها نمونه I از حوضچه‌ها آلودگی متوسط نسبت به عناصر Ba, As, Se, Sb, Mo, B و V داشته و سایر نمونه‌ها آلودگی پایین دارند. مقادیر همبستگی منفی بین pH با EC⁻², Ca, Mg, K, Na و فلزات Co, Cu, Mn, Ni و Zn به ترتیب -0/7, -0/7, -0/7, -0/7, -0/7, -0/4 و -0/5، -0/32, -0/7, -0/6 و -0/59 در تمام 21 نمونه آب مشاهده شد. همبستگی مثبت بین فلزات Fe و Cu با مقدار 0/59، بین Cu و Mn با مقدار 0/56، بین Cu و Pb با مقدار 0/76 و Cu و Zn با مقدار 0/98 در تمام نمونه‌های آب حاصل شد. کانی گوئیت در همه نمونه‌های رودخانه، زهاب و حوضچه‌ها فوق‌اشباع است. مقادیر شاخص اشباع کانی فری‌هیدریت در نمونه‌های W8, W11, Leach, H1 و B به ترتیب 0/34, 0/03, 0/21, 0/13 و 0/64 بوده و احتمالاً کانی ثانویه فری‌هیدریت در این نمونه‌ها

تشکیل می‌شود. رسوب و لجن قرمز- پرتقالی رنگ مشاهده شده در منطقه احتمالاً ناشی از حضور کانی‌های آهن‌دار از جمله فری‌هیدریت و گوئیتیت می‌باشد.

۷-۳- اثر کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه زیر آب بر رسوبات منطقه

توزیع غلظت عناصر و فلزات سنگین نسبت به فواصل نمونه‌برداری در رسوبات رودخانه بررسی شد. تغییرات غلظت عناصر در رسوبات نسبت به زمینه محلی رودخانه و جهانی با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی ارزیابی شد. نمونه رسوب مربوط به محل تلاقی شیرابه دپوی باطله و آب رودخانه (S8) نسبت به عناصر As, Cr, Cu, Hg, Ni, Se, Zn غنی شده است. در کل میزان آلودگی فلزی در نمونه‌های رسوب رودخانه خیلی بالا نبود.

۷-۴- اکسایش پیریت در دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه زیر آب

برای تعیین ارتباط بین عناصر جزئی موجود در دپوی باطله ذغال‌شویی با محتوای پیریتی و فاز سولفیدی، همبستگی بین عناصر جزئی آنالیز شده در تمام نمونه‌های عمقی و سولفور کل بررسی شد. عناصر با بررسی تغییرات غلظت سولفات، میزان پیریت باقی‌مانده و pH نسبت به عمق دپو، عمق تقریبی زون اکسید شده از سطح دپو تعیین شد. ضخامت تقریبی زون اکسید شده دپوی باطله ذغال در هر سه پروفیل D, E و F حدوداً ۱ متر برآورد گردید. همچنین در این پایان‌نامه مدلی ریاضی برای توجیه فرآیند اکسایش پیریت، نفوذ اکسیژن و تولید آلودگی ارائه شد. مدل قادر است تا اکسایش پیریت و تولید آلودگی در آینده را پیش‌بینی نماید. با استفاده از نرم افزار فینیکس، مدل مغزه انقباضی اکسایش پیریت به‌طور همزمان با مدل نفوذ اکسیژن حل شد. نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل ریاضی تطابق بسیار خوبی با مقادیر پیریت باقی‌مانده حاصل از آنالیز داده‌های صحرائی نشان داد.

۷-۵- پیشنهادها

۷-۵-۱- راهکارهای پیش از دپوی باطله‌ها

- بازیابی کارخانه ذغال‌شویی انجیرتنگه ۶۰ درصد می‌باشد و ۴۰ درصد از خوراک ورودی به کارخانه به باطله‌های کم‌عیار ذغال تبدیل می‌شود که باید در محلی دپو شود. بنابراین با

حجم باطله بسیار زیادی در سال‌های آینده مواجه هستیم. با ایجاد تغییرات در فلوشیت کارخانه و بروزرسانی دستگاه‌ها می‌توان میزان بازیابی ذغال را افزایش و میزان باطله را کاهش داد.

- پیریت، پیروتیت یا سایر سولفیدهای فلزی را به وسیله روش‌های ثقلی یا مغناطیسی^۱ از سایر مواد باطله جدا نموده و برای جلوگیری از اکسایش، آنها را به صورت جداگانه تحت شرایط اشباع یا غیراشباع دپو نمود.

۷-۵-۲- انتخاب محل مناسب برای انباشت باطله‌ها

بهترین راهکار، انتخاب مکانی جدید با زیرسازی مناسب و رعایت تکنیک‌های روز طراحی برای دپوی باطله‌ها می‌باشد. امروزه می‌توان با لحاظ نمودن تمهیدات زیست محیطی مانند فاصله تا مراکز جمعیتی، منابع آب سطحی و زیرزمینی، پوشش‌های جنگلی و هزینه‌ای مانند حداقل نمودن هزینه‌های حمل و نقل، بر اساس روش‌های تحقیق در عملیات و نیز نرم افزار GIS مناسب‌ترین مکان دپوی باطله را مشخص نمود.

۷-۵-۳- راهکارهای بازدارنده تولید آلودگی بر روی دپوی باطله‌های حاضر

- پوشش‌های پلاستیکی که مانع از نفوذ اکسیژن و ریزش‌های جوی به درون دپوی باطله شود.
- آهک‌پاشی سطح دپوی باطله که از روش‌های معمول خنثی‌سازی زهاب‌های اسیدی می‌باشد که با توجه به حجم باطله‌ها از لحاظ اقتصادی توجیه پذیر است.

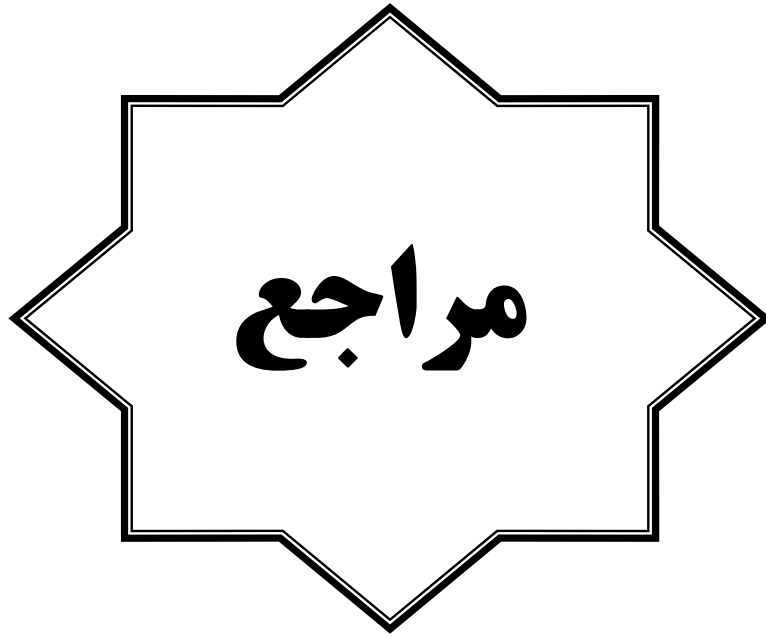
۷-۵-۴- تصفیه پساب‌های کارخانه ذغال‌شویی

راهکار دیگر حذف سولفات و منگنز به عنوان مهم‌ترین آلاینده‌های تولیدی دپوی باطله کارخانه ذغال‌شویی انجیر تنگه- زیرآب با استفاده از سیستم‌های تصفیه‌ای می‌باشد.

- با استفاده از یک سیستم مجزای غیرهوازی غیرفعال می‌توان منگنز را تحت شرایط قلیایی حذف نمود (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴).

^۱ Magnetic separation

- استفاده از حوضچه‌های ته‌نشینی قبل از ورود پساب‌ها و زهاب‌های خروجی به رودخانه می‌تواند روش مفیدی باشد.
- بحث در رابطه با سیستم‌های تصفیه‌ای نیازمند تحقیقات گسترده‌تری می‌باشد که از فرصت پایان‌نامه حاضر خارج است.
- ۷-۵-۵- مطالعات بیشتر در محل دپوی باطله
- برای بررسی تمامی جوانب و خطرات زیست محیطی احتمالی دپوی باطله کارخانه انجام مطالعات بیشتر در آینده به شرح زیر ضروری است:
- به حداقل رساندن خطای ناشی از نمونه‌برداری از طریق استفاده از دستگاه اوگر برای نمونه‌برداری عمقی روی دپوی باطله.
- نمونه‌برداری‌های بیشتر از سایر قسمت‌های دپوی باطله.
- کمی‌کردن مقادیر غلظت اکسیژن و دی‌اکسیدکربن در نمونه‌های عمقی دپوی باطله.
- بررسی نقش احتمالی باکتری‌های تسریع‌کننده اکسایش پیریت در دپوی باطله.
- انجام آزمایشات استاتیکی برای پیش‌بینی میزان تولید اسید توسط دپوی باطله کارخانه.
- بررسی و مطالعات بیشتر در بالادست رودخانه دلیم به منظور شناسایی نقاط آلوده‌کننده احتمالی رودخانه مانند ورود زهاب‌های اسیدی ناشی از معادن متروک و یا فعال ذغال در بالادست رودخانه.
- نمونه‌برداری از آب‌های زیرزمینی مناطق اطراف کارخانه و به‌خصوص در مناطق مسکونی پایین‌دست کارخانه.
- استفاده از برداشت‌های ژئوفیزیکی (مانند ژئوالکتریک) و مدل‌سازی داده‌های حاصل برای به‌نقشه درآوردن پراکندگی و توسعه آلودگی تولیدی دپوی باطله در آب‌های زیرزمینی.



آقانباتی، ع.، (۱۳۸۳)، "زمین‌شناسی ایران"، سازمان زمین‌شناسی ایران واکتشاف معدنی ایران، ص ۲۰۴، ۲۳۴، ۲۳۸، ۲۳۷، ۲۳۶.

اصانلو، م. (۱۳۷۸)، "مهندسی ذغال سنگ"، انتشارات ناقوس، چاپ اول، ۳۲۰ ص.

جدیری شگری، ب.، (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "تلفیق مدل‌سازی ریاضی و مطالعات ژئوفیزیکی زیست محیطی مواد حاصل از شستشوی کارخانه ذغال‌شویی البرز شرقی"، دانشکده معدن، دانشگاه صنعتی شاهرود، ص ۲۳۰.

دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی، (۱۳۶۸)، "گزارش وضعیت زمین‌شناسی معادن کارمزد"، شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی.

دفتر فنی اکتشاف شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی، (۱۳۷۲)، "گزارش اکتشاف منطقه زیرآب-کارمزد"، شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی.

دولتی ارده‌جانی، ف.؛ شفائی تنکابنی، س. س.؛ میر حبیبی، ع. ض. و بدیعی، خ. (۱۳۸۴)، "بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی و مدیریت پساب‌ها: جلد اول - پساب‌های معدنی"، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، چاپ دانشگاه صنعتی شاهرود، ۲۴۸ ص.

دولتی ارده‌جانی، ف.؛ شفائی تنکابنی، س. س.؛ ۱۳۸۹، "مدل‌سازی زمین‌زیست‌محیطی"، چاپ دانشگاه صنعتی شاهرود، ۲۹۹ ص.

رضایی، بهرام. "تکنولوژی ذغال‌شویی"، (۱۳۸۱)، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

زارع، م.، دولتی ارده‌جانی، ف.، مرادزاده، ع.، سلیمانی، ا.، (۱۳۸۷)، "شبیه‌سازی و آنالیز حساسیت پارامترهای مؤثر در اکسیداسیون پیریت باطله‌های جیگ ذغال‌شویی البرز شرقی.

شاه حسینی، م. طالبی، ک. (۱۳۸۶)، "تاثیر تونل و حفاری در ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی"، پروژه کارشناسی مهندسی معدن، گرایش اکتشاف، دانشگاه صنعتی شاهرود.

شرکت آب منطقه‌ای استان مازندران، (۱۳۸۵)، "مطالعات نیمه تفصیلی منابع آبی استان مازندران".

علیجان، بهلول، (۱۳۸۲)، "گزارش موقعیت جغرافیایی معادن کارمزد"، شرکت ذغال‌سنگ البرز مرکزی.

قلی‌پور، م. مظاهری، س. ا. رقیمی، م. شمعیان، غ. تابستان ۱۳۸۸، بررسی اثرهای زیست‌محیطی زهاب اسیدی معدن در باطله‌های کارخانه ذغال‌شویی زیرآب، استان مازندران. *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، سال هفدهم، شماره ۲، از صفحه ۱۷۳ تا ۱۸۶.

قلی‌پور، م. مظاهری، س. ا. رقیمی، م. شمعیان، غ. پاییز ۱۳۸۹. نقش زهاب اسیدی معدن در تشکیل کانی‌های زیست‌محیطی در معادن ذغال‌سنگ کارمزد، البرز مرکزی، استان مازندران. *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، سال هجدهم، شماره ۳، از صفحه ۴۴۷ تا ۴۶۲.

مر، ف.، شرفی، ا.، (۱۳۸۳)، "اصول ژئوشیمی"، انتشارات دانشگاه شیراز.

مر، ف. اسماعیلی، ک. بهروز، م. پیروزی، ن. (۱۳۸۸)، ارزیابی اثرات زیست‌محیطی کانسار سونگون بر رسوبات رودخانه‌های منطقه، سومین کنفرانس مهندسی معدن ایران، یزد.

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۵۳، تجدید نظر پنجم، سال ۱۳۸۸، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی.

نعمتی، علیرضا، (۱۳۷۹)، "گزارش روش‌های تعیین پلاستومتری"، شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی.

نعمتی، علیرضا، (۱۳۸۰)، "گزارش عملکرد کارخانه ذغال شویی زیر آب"، شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی.

نعمتی، علیرضا، (۱۳۸۳)، "بررسی عملکرد کارخانه ذغال شویی زیر آب"، شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی.

هادیان، علی اصغر، (۱۳۸۰)، "جغرافیای استان مازندران".

یزدی، م.، (۱۳۸۲)، "ذغال سنگ (از منشاء تا اثرات زیست محیطی)"، جهاد دانشگاهی، ص ۵، ۱۳۱، ۱۵۹، ۱۵۵.

Abbasi SA, Abbasi N, Soni R (1998) **Metals in the environment**, 1st edn. Mital Publications, New Delhi, p 225.

Adam K, Kourtis A, Gazea B, Kontopoulos A (1997) Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites. **Trans Inst Min Metal A**, 106:1-8.

Adomako, D. Nyarko B. J. B, Dampare S. B, Serfor-Armah Y, Osae S, Fianko J. R, Akaho E. H. K, (2008). Determination of toxic elements in waters and sediments from River Subin in the Ashanti Region of Ghana, **Environ Monit Assess**, 141:165–175.

Adriano, D.C., (1986) **Trace elements in the terrestrial environment**, Springer-Verlag, N.Y., 533 p.

Agricola, (1556). **De Re Metallica**. Translated by H.C. Hoover and L.H. Hoover, 1950. Dover Publications, New York, NY.

Akabzaa, T, M. Jamieson, H, E. Jorgenson, Niels. Nymae, K. (2009). The Combined Impact of Mine Drainage in the Ankobra River Basin, SW Ghana, **Mine Water Environ**, 28: 50-64.

Alpers, C.N., D.W. Blowes, D.K. Nordstrom, and J.L. Jambor, 1994. **Secondary minerals and acid mine-water chemistry**. In: Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, ed. by D.W. Blowes, and J.L. Jambor, Short Course Handbook, v. 22, Mineralogical Association of Canada, pp. 247-270.

American Public Health Association, 1980. **Standard methods for the examination of water and wastewater (15th)**. Washington, D.C., American Public Health Association, pp. 2-30 to 2-34.

American Society for Testing Methods, (1994) **Standard test methods for acidity or alkalinity of water**. 1994 Annual Book of ASTM Standards, v. 11.01, Method D1067-92, pp. 257-263.

Atkins, P.W., (1993). **The elements of physical chemistry**, oxford university press.

Backman, B. Bodiš, D. Lahermo, P. Rapant, S. Tarvainen, T. (1998), Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia, **Environmental Geology**. 36.

Badr, N. B. E. El-Fiky, A. A. Mostafa, Alaa R. Al-Mur, B. A. (2009). Metal pollution records in core sediments of some Red Sea coastal areas, **Kingdom of Saudi Arabia Environ Monit Assess** 155:509–526.

Balistrieri LS, Box SE, Bookstrom AA (2002) A geoenvironmental model for polymetallic vein deposits: a case study in the Coeur D'Alene Mining District and comparisons with drainage from mineralized deposits in the Colorado Mineral Belt and Humboldt Basin, New Nevada. In: Seal RRII, Foley Nk (Eds) Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposit types. USGS OFR 02-195, Washington DC, p 176-195

- Balls, P.W., Hull, S., Miller, B.S., Pirie, J.M., Proctor, W., (1997). Trace metal in Scottish Estuarine and coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, 34: 42–50.
- Bealy, M., 1980. **Concrete Pipe Handbook**, American Concrete Pipe Association. Chapter 6, pp. 1-21.
- Bhuiyan, M.A.H, Islamc, M.A, Dampared, S. B, Parvezb, L. Suzukia, Sh. (2010). Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh. **Journal of Hazardous Materials**. 179: 1065–1077.
- Blowes, D.W. and J.L. Jambor, (eds.), (1994). **The environmental geochemistry of sulfide mine wastes**. Short Course Handbook, v. 22, Mineralogical association of Canada, Nepean, Ont., 438 p.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., and J. Jurjovec, (2003). Mill Tailings: **Hydrogeology and Geochemistry**. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes and A.I.M. Ritchie (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series Vol. 31, Mineralogical Association of Canada.
- Booth C.A, Spears D.A, Krause P, Cox A.G, (1999). “The determination of low level trace elements in coals by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry” **J. of. Fuel**, 78, pp 1665– 1670.
- British Columbia Acid Mine Drainage Task Force (BCAMDTF), (1989). **Draft Acid Rock Drainage Technical Guide** – Volume 1. Prepared by Steffen Robertson and Kirsten (SRK), Vancouver, BC.
- Broughton, L.M., and A.M. Robertson, (1992). Acid Rock Drainage from Mines - Where We Are Now. IMM Minerals, Metals and Environment Conference, February 4-6, Manchester, UK.
- Bushell A.J, Williamson J, (1995) “**Trace element distribution and association in UK coals**. In: Pajares, J.A., Tascon, J.M.D. (Eds.)” Proceedings of the 8th International Conference Coal Science 1, Coal Science and Technology, vol. 24. Elsevier, pp 167– 174.
- Cathles LM, Apps JA (1975) A model of the dump leaching process that incorporates oxygen balance, heat balance and air convection. **Metal Trans B 6B**.617–624.
- Chapman, B.M., Jones, D.R., Jung, R.F., (1983). Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 47:1957–1973.
- Chavarie, C., D. Karamenev, F. Godard, A. Garnier, and G. Andre, (1993). Comparison of kinetics of ferrous iron oxidation by three different strains of Thiobacillus ferrooxidans. **Geomicrobiology Journal**, v. 11, pp. 57-63.
- Chadha, D. K. (1999) “A proposed new diagram for geochemical classification of natural water and interpretation of chemical data,” **Hydrogeology Journal**, Vol. 7, pp. 431– 439.
- CHAM (2007). The PHOENICS On-Line Information System,
http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/polis.htm
- Cherry, D.S. Currie, R.J. D.J. H.A, Souek, G.C. Trent, Latimer, (2001). An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mined land discharges, **Environ. Pollut.** 111: 377–388.
- Christophoridis, C. Dedepsidis, D. Fytianos, K. (2009). Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. **Assessment using pollution indicators**
- Collin, M., Rasmuson, A., (1988). Gas diffusivity models for unsaturated porous media. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 52: 1559–1565.
- Covelli, S., Fontolan, G., (1997). Application of normalization procedure in determining regional geochemical baseline. **Environmental Geochemistry**, 30: 34–45.

- Cravotta, C. A. III, K. B. C. Brady, and R.L. Beam, (1990). **Effectiveness of the addition of alkaline materials at surface mines in preventing or abating acid mine drainage: Part 1. Theoretical considerations.** In: Proceedings: 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition, Charleston, WV, pp. 221-225.
- Cravotta, C.A., III, K.B.C. Brady, L.C. Gustafson-Minnich, and M.R. DiMatteo, (1994a). Geochemical and geohydrological characteristics of bedrock and mine spoil from two methods of mining at a reclaimed surface coal mine in Clarion County, PA, USA. U.S. **Bureau of Mines Special Publication SP-06B**, pp. 242-249.
- Cravotta III, C.A., (1994). Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, **Amerian Chemical Society Symposium Series**, pp. 550: 345–364.
- Cravotta, C.A., III, D.L. Dugas, K.B.C. Brady, and T.E. Kovalchuk, (1994b). Effects of selective handling of pyritic, acid-forming materials on the geochemistry of pore gas and groundwater at a reclaimed surface coal mine in Clarion County, PA, USA. U.S. **Bur. of Mines Special Publication SP-06A**, v. 1, pp. 365-374.
- Daia Sh, Houc X, Rena D, Yuegang T, (2003) “Surface analysis of pyrite in the No. 9 coal seam, Wuda Coalfield, Inner Mongolia, China, using high resolution time-of-flight secondary ion mass-spectrometry” **J. of. Coal Geology**, 55, pp 139– 150.
- Davis, G.B., and A.I.M. Ritchie, (1986). A model of oxidation in pyritic mine wastes, 1. Equations and approximate solution. **Applied Mathematical Modelling**, 10:314-322.
- Davis, Alan, (1981). **Sulfur in coal: Earth and Mineral Sciences**, Pennsylvania State University, University Park, v. 51, no. 2, pp. 13-21.
- Din, Z.B., (1992). Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. **Marine Pollution Bulletin**, 24: 484–491.
- Dinelli, E. Lucchini, F. Fabbri, M. Corcecci, G. (2001) Metal distribution and environmental problems to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area, (Ligurian Apennines, Italy). **Geochemical Exploration** 74: 141-152.
- Doulati Ardejani F, Singh RN, Baafi EY (2004) Use of PHOENICS for solving one-dimensional mine pollution problems. **PHOENICS J: Comput Fluid Dyn Appl**, 16:1–23
- Doulati Ardejani F, Jodieri Shokri B, Moradzadeh A, Soleimani E, Ansari Jafari M (2008) A combined mathematical-geophysical model for prediction of pyrite oxidation and pollutant leaching associated with a coal washing waste dump. **Int J Environ Sci Technol (IJEST)**, 5(4):517–526
- Doulati Ardejani F, Jodieri Shokri B, Bagheri M, Soleimani E (2010) Investigation of pyrite oxidation and acid mine drainage characterization associated with Razi active coal mine and coal washing waste dumps in the Azad shahr–Ramian region, northeast Iran. **Environ Earth Sci**, 61:1547–1560.
- Edet, A.E. , Offiong, O.E, (2002). Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo-Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria), **GeoJournal**, 57: 295-304.
- Elberling B, Nicholson RV, Scharer JM (1994) A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in controls with time. **J Hydrol**, 157(1):47–60
- Equeenuddin, Sk. Md. Tripathy, Sahoo, S. P.K. Panigrahi, M.K. (2010), Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage and water pollution at Makum Coalfield, **India Journal of Geochemical Exploration**, 105: 75–82.

- Erickson PM, Kleinmann RLP, Posluszny ET, Leonard-Mayer PJ (1982) Hydrogeochemistry of a large mine pool. Proceedings of the First International Mine Water Congress of the International Mine Water Association (IMWA), Budapest, Hungary, 19–24 April, pp 27–42.
- Erickson, P.M., (1985). Oxygen content of unsaturated coal mine waste, control of acid mine drainage. In: Proceedings of a technology transfer seminar. U.S. Bureau of Mines Information Circular 9027, pp. 19-24.
- Finkelman. R.B. (1994) “Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence” **J. of. Fuel Processing Technology**, 39, pp 21– 34.
- Finkelman, R.B., (1995). **Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements of coal**. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), Environmental aspects of trace elements of coal. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 24–50.
- Freeze RA, Cherry JA (1979) **Ground water**. Prentice-Hall, New Jersey, pp 238-302.
- Fredlund, D.G., Rahardjo, R., (1993). **Soil Mechanics for Unsaturated Soils**. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Garbarino, J. R., Antweiler, R. C., Brinton, T. I., Roth, D. A., & Taylor, H. E. (1995). Concentration and transport data for selected dissolved inorganic constituents and dissolved organic carbon in water collected from the Mississippi River and some of its tributaries, July 1991–May 1992. **U.S. Geological Survey Open-File Report** (pp. 95–149).
- Garcia, C, A, B. Passos, E, D, A. Hora Alves, G, D, P. (2010). Assessment of trace metals pollution in estuarine sediments using SEM-AVS and ERM–ERL predictions. **Environ Monit Assess.**
- Gerke HH, Molson JW, Frind EO (2001) Modelling the impact of physical and chemical heterogeneity on solute leaching in pyretic overburden mine spoils. **Ecol Eng**, 17:91–101
- Ghez R (1988) **A primer of diffusion problems**. Wiley, New York.
- Giri, S. Singh, G. Gupta, S.K. Jha, V.N. Tripathi, R.M. (2010) An Evaluation Of Metal Contamination In Surface And Groundwater Around A Proposed Uranium Mining Site, Jharkhand, India, J.Mine. **Water. Environ.** 29: 225-234.
- Gibbs, R. J. (1970) “Mechanisms controlling world water chemistry,” **Science**, Vol. 17, pp. 1088–1090.
- Gladfelter WL, Dickerhoof DW (1976) Use of atomic absorption spectrometry for iron determinations in coals. **Fuel**, 55(4):360–361.
- Goodarzi F, (2002) “Mineralogy, elemental composition and modes of occurrence of elements in Canadian feed-coals” **J. of. Fuel**, 81, pp 1199– 1213.
- Goodarzi, F., Sanei, H., Stasiuk, L.D., Bagheri-Sadeghi, H., Reyes, J., (2005). A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran. **International Journal of Coal Geology.**, 35-50.
- Gongalves, E.P.R, Soares, H. M.V.M. (1994). Seasonal variations of heavy metals in sediments mosses from the Cfvado river basin (Portugal) and aquatic. **The Science of the Total Environment**, 142: 143-156.
- Gould, W.D., and A. Kapoor, (2003). **The Microbiology of Acid Mine Drainage**. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes and A.I.M. Ritchie (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, 203-226.
- Gürdal, G. (2008) Geochemistry of trace elements in Çan coal (Miocene), Çanakkale, Turkey **International Journal of Coal Geology**, 74: 28–40.

- Guo, W., (1993). Numerical simulation of coupled heat transfer and gas flow in porous media with applications to acid mine drainage. University Park, The Pennsylvania State University, Ph.D. thesis, 269 p.
- Guo, W., R.R. Parizek, and A.W. Rose, (1994a). The role of thermal convection in resupplying O₂ to strip mine spoil. **Soil Science**, v. 158, pp. 47-53.
- Guo, W. and R.R. Parizek, (1994b). Field research on thermal anomalies indicating sulfide oxidation reactions in mine spoil. In: Alpers, C.N. and Blowes, D.W., eds. Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Washington, D.C., **American Chemical Society Symposium Series 550**, pp. 645-657.
- Hajizadeh Namaghi, H. Karami, G. Saadat, S. (2010), A study on chemical properties of groundwater and soil in ophiolitic rocks in Firuzabad, east of Shahrood, Iran: with emphasis to heavy metal contamination. **Environ Monit Assess.**
- Hakanson, L. (1980) An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control a Sedimentological Approach, *J. Water. Res.* Vol. 14: pp975-1001.
- Hakkou, R. Benzaazoua, M. Bussiere, B. (2008) Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 1. Environmental Characterization. **Mine Water Environ**, 27: 145-159.
- Han, Y.M., Du, P.X., Cao, J.J., Posmentier, E.S., (2006). Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. **The Science of the Total Environment** 355:176–186.
- Hedin RS, Nairn RW, Kleinmann RLP. (1994) Passive treatment of coal mine drainage. US Bureau of Mines IC 9389, Pittsburgh, PA, USA, p38.
- Heikkinen, P, M. Raisanen, M, L. Johnson, R, K. (2009), Geochemical Characterization of Seepage and Drainage Water Quality from Two Sulphide Mine Tailings Impoundments: Acid Mine Drainage versus Neutral Mine Drainage. **Mine Water Environ**, 28: 30-49.
- Hongyi, N. Wenjing, D. Qunhe, W. Xingeng, C. (2009). Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China. **Journal of Environmental Sciences**, 21: 1053–1058.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A. (1987). The relation of streamsediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. **Applied Geochemistry**, 2: 437–451.
- Hounslow, A.W. (1995). **Water quality data, analysis and interpretation**, Lewis Publishers, CRC Press, U.S.A, 397p.
- Hou X. Ren D. Mao H. Lei J. Jin K. Chu P. Reich F. Wayne D. (1995). “Application of imaging TOF-SIMS to the study of some coal macerals”. **J. of. Coal Geology**, 27, pp 23– 32.
- Huggins. F.E. (2002) “Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal” **J. of. Coal Geology**, 50, pp 169– 214.
- Hurst, S., Schneider, P., Meinrath, G., (2002). Remediating 700 years of mining in saxony: a heritage from ore mining. **Mine Water Environ**. 21: 3– 6.
- Jambor, J.L., (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products (Chapter 3). In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes. **Mineralogical Association of Canada**, pp. 59–102.
- Jambor, J.L., (2003). Mine-Waste Mineralogy and Mineralogical Perspectives of Acid-Base Accounting. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes and A.I.M. Ritchie (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series Vol. 31, **Mineralogical Association of Canada**, 117-146.
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Peterson, R.C., (2005). Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. **Chemical Geology**, 215: 433–452.

- Jaynes, D.B., H.B. Pionke, and A.S. Rogowski, (1984a). Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines--2. Simulation results of model. **Water Resources Research**, v. 20, no. 2, pp. 243-250.
- Jaynes, D.B., A.S. Rogowski, and H.B. Pionke, (1984b). Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines--1. Model description. **Water Resources Research**, v. 20, no. 2, pp. 233-242.
- Johnson FM (1998) The genetic effects of environmental lead. **Mutat Res**, 410:123–140.
- Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Jambor, J.L., (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. **J. Contam. Hydrol.** 41: 49–80.
- Karageorgis, A.P., Sioulas, A.I., Anagnostou, C.L., (2002). Use of surface sediments in Pagassitikos Gulf, Greece, to detect anthropogenic influence. **Geo-Marine Letters**, 21: 200–211.
- Kehew, A.E., 2001, **Applied Chemical Hydrogeology**. Prentice-Hall, Inc., 368p.
- Kim JY, Chon HT (2001) Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field, Korea. **Appl Geochem**, 16:1387–1396.
- Kim, H., Benson, C.H., (2004). Contributions of advective and diffusive oxygen transport through multilayer composite caps over mine waste. **J. Contam. Hydrol.** 71: 193– 218.
- Kirby CS, Cravotta CAIII (2005), Net alkalinity and net acidity2: practical considerations. **Appl Geochem**, 20: 1941-1964.
- Kleinmann, R.L.P., D.A. Crerar, and R.R. Pacelli, (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. **Mining Engineering**, v. 33, pp. 300-303
- Lasheen MR, El-Kholy G, Sharaby CM, Elsharif IY, El-Wakeel ST (2008) Assessment of selected metals in some water treatment plants and household tap water in Greater Cairo, Egypt. **Manage Environ Qual**, 19:367–376.
- Langmuir, Donald, (1997), **Aqueous environmental geochemistry**: Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 600 p.
- Lasier PJ, Winger PV, Bogenrieder KJ (2000) Toxicity of manganese to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. **Arch Environ Contam Toxicol** 38:298-304.
- Lawrence RW, Wang Y. (1997) Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In: Proceedings of 4th international conf on acid rock drainage, vol 1, Vancouver, Canada, pp 451-464.
- Lee, B., Zhu, L.M., Tang, J.W., Zhang, F.F., Zhang, Y., (2009). Seasonal variations in elemental composition of aerosols in Xiamen, China. **Geochemical Journal**, 43: 423–440.
- Lee JS, Chon HT (2006) Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea. **J Geochem Explor**, 88:37–40.
- Lefebvre R, Gelin PJ (1995) Numerical modelling of AMD production in waste rock dumps. In: Proceedings of the conference on mining and the environment, Sudbury, Ontario, pp 869–878.
- Lefebvre, R., Hockley, D., Smolensky, J., Lamontagne, A., (2001b). Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage: 2. Applications of numerical simulation. **J. Contam. Hydrol.** 52: 165– 186.
- Loska, K. Wiechula, D. (2003). Application of principal component analysis of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir, **Chemosphere**, 57: 723–733.

- Loring, D.H., (1991). Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. **ICES Journal of Marine Sciences**, 48:101–115.
- Lynch, J.A., E.S. Corbett, and J.W. Grimm, (1990). Atmospheric deposition in Pennsylvania--A critical assessment. University Park, The Pennsylvania State University, Environmental Resources Research Institute, Conference Proceedings, 182 p.
- Malouf EE, Prater JD (1961) Role of bacteria in the alteration of sulfide minerals. **J Met**, 13(5):353–356.
- Magdalena .G, (2005), Quantification of mineral weathering rates in sulfide mine tailings under water saturated conditions, A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Biogeochemistry, Department of Geology and Geochemistry, Stockholm University, SE-10691 Stockholm, Sweden
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., Bussie`re, B., (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. **Can. Geotech. J.** 40 (5): 916– 932.
- McCave, I.N. (1984). Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. **Deep Sea Research**, 31: 329–352.
- Miller JR, Hudson-Edwards KA, Lechler PJ, Preston D, Macklin MG (2004) Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rí'o Pilcomayo basin, Bolivia. **Sci Total Environ**, 320:189–209.
- Mitchell., P. (2000). **Prediction, prevention, control, and treatment of Acid Rock Drainage** In: Environmental Policy in Mining Corporate Strategy and Planning for Closure, Warhurst A and Noronha. L. (Eds.), Lewies publishers, Chapter 7, p.p.117-144.
- Mills, A.L., (1999). **The Role of Bacteria in Environmental Geochemistry**. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues, Reviews in Economic Geology Vol. 6A, Society of Economic Geologists, Inc., 125-132.
- Miller SD, Jeffry JJ, Wong JWC (1991) Use and misuse of the acid-base account for AMD prediction. In: Proceedings of the 2nd international conf on the abatement of acidic drainage, Montreal, Canada, **vol 3**, CANMET, Ottawa, pp 489-506.
- Mohan, S.V. Nithila, P. Reddy, S.J. (1996) Estimation of heavy metal in drinking water and development of heavy metal pollution index, **J. Environ. Sci. Health A**, 31: 283-289.
- Morrison, J.L., S.D. Atkinson, and B.E. Sheetz, (1990). Delineation of potential manganese sources in the coal overburdens of western Pennsylvania. In: Proceedings of the 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition, Charleston, West Virginia, April 23-26, 1990: Morgantown, W.V., West Virginia University, v. 1, pp. 249-256.
- Morillo, J. Usero, J. Gracia, I. (2002). Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). **Environment International**, 28: 263– 271.
- Müller, G., (1979). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seitt 1971. **Umschan**, 79: 778–783.
- Müller, G., (1981). Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. **Chemical Zeitung**, 105: 157–164.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., and M.R. Bayona, (2005). An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. **Journal of Archaeological Science**, 32:1566-1576.

Nordstrom, D.K., (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals, Kittrick, J.A., Fanning, D.S. and Hossner, L.R., eds. Acid sulfate weathering. **Soil Science Society of America**, pp. 37-63.

Nordstrom, D.K., and C.N. Alpers, (1999). **Geochemistry of Acid Mine Waters**. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues, Reviews in Economic Geology Vol. 6A, Society of Economic Geologists, Inc., 133-160.

Nordstrom, D.K., (2003). **Effects of Microbiological and Geochemical Interactions in Mine Drainage**. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes and A.I.M. Ritchie (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, 227-238.

Office of Water U.S. Environmental Protection Agency (EPA), (2009), "2009 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories", EPA 822-R-09-011, Washington, USA.

Palmer, A.C., Tuncal, E., Dennen, O.K., Coburn, C.T., Finkelman, R.B., 2004. Characterization of Turkish coals: a nationwide perspective. **International Journal of Coal Geology**, 60:85–115.

Parkhurst, D. L. and Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2)- A computer program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259.

Pekey, H. Karakas, D. Ayberk, S. Tolun, L. Bakoglu, M. (2004). Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of İzmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey. **Marine Pollution Bulletin**, 48: 946–953.

Perkins E.H, Nesbitt H.W, Gunter W.D, St-Arnaud L.C and Mycroft J.R. (1995). Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acidic drainage from waste rock, MEND program report 1.42.1, Mine environment neutral drainage program (MEND), Canada.

Peters, N.E. and J.E. Bonelli, (1982). Chemical composition of bulk precipitation in the north-central and northeastern United States, December 1980 through February 1981. **U.S. Geological Survey Circular** 874, 63 p.

Pickhardt W, (1989). "Trace elements in minerals of German bituminous coals". **J. of. Coal Geology**, 14, pp 137–153.

Piper AM (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. **Am Geophys Union Trans**, 25:914-923.

Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L., (1999). **Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types**. In: Filipek, L.H., Plumlee, G.S. (Eds.), The environmental geochemistry of mineral deposits, part B: case studies and research topics: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, vol. 6B, pp. 373–432.

Plumlee, G.S., (1999). **The Environmental Geology of Mineral Deposits**. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues, Reviews in Economic Geology Vol. 6A, Society of Economic Geologists, Inc., 71-116

Prasad B. Bose J. M. (2001) Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Himalayas, **Environmental Geology**, 41: 183-188.

Prasad B. Sangita K. (2008). Heavy Metal Pollution Index of Ground Water of an Abandoned Open Cast Mine Filled with Fly Ash: a Case Study. **Environ Mine Water**, 27: 265-267.

- Reddi LN, Inyang HI (2000) **Geoenvironmental engineering, principles and applications**. Marcel Dekker, New York.
- Ritchie, A.I.M., (2003). **Oxidation and gas transport in piles of sulfidic material** (Chapter 4). In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course*, vol. 31. Mineralogical Association of Canada, pp. 73–94.
- Rivail Da Silva, M., Lamotte, M., Donard, O.F.X., Soriano-Sierra, E.J., Robert, M., (1996). Metal contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and Southern Bay in Florianopolis Island. **Environmental Technology**, 17: 1035–1046.
- Ribeiro, J. Ferreira da Silva, E. Li, Z. Ward, C. Flores, D. (2010) Petrographic, mineralogical and geochemical characterization of the Serrinha coal waste pile (Douro Coalfield, Portugal) and the potential environmental impacts on soil, sediments and surface waters **International Journal of Coal Geology**, 83: 456–466.
- Rose AW, Means B, Shah PJ (2003) **Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage**. In Proceeding of West Virginia surface mine drainage task force symposium, <http://wvtaskforce.com/procceding/2003.cfm>, Accessed 1 Aug 2007.
- Rudnick, R.L. Gao, S. (2003). **The composition of the Continental Crust**. pp 1-64. In R. L. Rudnick (Ed.).
- Ruiz, F., (2001). Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast. **Marine Pollution Bulletin**, 42 (6):482–490.
- Salomons, W., Förstner, U., (1984). **Metals in the Hydrocycle**. Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Salmon S. (2001). Case Study: Modelling of acid mine drainage (AMD). Land and Water Resources Engineering and Environmental Dynamics: Chemical Processes.
- Sarkar , S. Bhusan Ghosh, P. Sil, A. K. Saha, T. (2010) Heavy metal pollution assessment through comparison of different indices in sewage-fed fishery pond sediments at East Kolkata Wetland, India. **Environ Earth Sci**.
- Schneider, P., Osenbrueck, K., Neitzel, P.L., Nindel, K., (2002). In-situ mitigation of effluents from acid waste rock dumps using reactive surface barriers – a feasibility study. **Mine Water Environ**. 21: 36– 44.
- Shackelford, C.D., (1991). Laboratory diffusion testing for waste disposal: a review. **Journal of Contaminant Hydrology**, 7:177– 217.
- Shevchenko, V., Lisitzin, A., Vinogradova, A., Stein, R., (2003). Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. **The Science of the Total Environment**, 306: 11–25.
- Shumilin, E.N., Carriquiry, J.D., Camacho-Ibar, V.F., Sapozhnikov, D.S., Kalmykov, S., Sanchez, A., Aguniga-Garcia, S., Sapozhnikov, Y.A., (2002). Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado river Delta and Upper Gulf of California. **Marine Chemistry**, 79: 113–131.
- Singh RN, Doulati Ardejani F (2004) Finite volume discretisation for solving acid mine drainage problems. **Arch Min Sci**, 49(4):531–556.
- Singh A. K, Mondal G.C, Singh, P.K, Singh S, Singh T. B, Tewary B. K, (2005). Hydrochemistry of reservoirs of Damodar River basin, India: weathering processes and water quality assessment. **Environ Geol** 48: 1014–1028.
- Singer, P.C. and Stumm, Werner, (1970). Acidic mine drainage--the rate-determining step. **Science**, v. 167, pp. 1121-1123.
- Sinex, S.A., Wright, D.A., (1988). Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. **Marine Pollution Bulletin**, 19: 425–431.

- Smith, K.S., Plumlee, G.S., and Ficklin, W.H., (1994), Predicting water contamination from metal mines and mining waste: Notes, Workshop No. 2, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage: U.S. Geological Survey Open-File Report 94-264, 112 p.
- Smith, L., and R. Beckie, (2003). **Hydrologic and Geochemical Transport Processes in Mine Waste Rocks**. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes and A.I.M. Ritchie (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, 51-72.
- Song, D., Qin, Y., Zhang, J., Wang, W., Zheng, C.H., 2007. Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. **International Journal of Coal Geology**, 69: 179-191.
- Spalding, D. B., (1981). A general purpose computer program for multi-dimensional one- and two-phase flow. **Math. Comput. Simulat.**, 23 (3): 267-276.
- Spears D.A, Caswell S.A, (1986). "Mineral matter in coals: cleat minerals and their origin in some coals from the English Midlands". **J. of. Coal Geology**, 6, pp 107– 125.
- Spears D.A, Martinez-Tarazona, M.R, (1993). "Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England" **J. of. Coal Geology**, 22, pp 1– 19.
- Sracek, O., Choquette, M., Gelin, P., Lefebvre, R., Nicholson, R.V., (2004). Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Quebec, Canada. **J. Contam. Hydrol.** 69: 45– 71.
- Stasiuk, V., Bagheri-sadeghi, H., Goodarzi, F., (2003). Petrology rank and liquid petroleum potential of Jurassic coals from the Central Alborz Region, Northern Iran. Proceeding of 12th International conference on Coal Sciences, 2nd-6th, Cairns, Australia. Paper 12P18, pp. 10.
- Stiff, H.A., (1951). The interpretation of chemical water analyses by means of patterns, **Journal of Petroleum Technology**, v. 3, n. 10, secs. 1-3.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). **Aquatic Chemistry**, First Edition. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Stumm, W., and J.J. Morgan, (1996). **Aquatic Chemistry**, Third Edition. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Summers, J.K., Wade, T.L., Engle, V.D., Malaeb, Z.A., (1996). Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. **Estuaries**, 19: 581–594.
- Suthar, S. Nema, K, A. Chabukdhara, M. Gupta, S, K. (2009). Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. **Journal of Hazardous Materials**, 171:1088–1095.
- Swancar A, Hutchinson CB (1992) Chemical and isotopic composition and potential for contamination of water in the Upper Floridan aquifer, west-central Florida. US Geol Surv Open-File Rep 92-47.
- Swaine, D.J., (1990). **Trace Elements in Coal**. Butterworth, London. 278 pp.
- Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), (1995). **Environmental aspect of trace elements in coal**. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands. 312 pp.
- Szefer, P., Szefer, K., Glasby, G.P., Pempkowiak, J., Kaliszan, R., (1996). Heavy metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. **Journal of Environmental Science and Health A**, 31 (10): 2723–2754.
- Tabaksblat, L.S. (2002) Specific features in the formation of the minewater microelement composition during ore mining, **Water Res.** 29: 333–345.

Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. **Reviews in Geophysics**, 33: 241–265.

Todd DK (1959) **Groundwater hydrology**. Wiley, New York, p 336.

Tomlinson, D. L Wilson, J. G. Harris, C. R. Jeffrey, D. W. (1980), Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index Helgolander **Meeresunters**. 33: 566-575.

Truesdale, G.A., A.L. Downing, and G.F. Lowden, (1955). The solubility of oxygen in pure water and sea water. **Journal of Applied Chemistry**, v. 5, pp. 53-62.

Truesdell, A.H., and Jones, B.F., (1974) WATEQ, A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters: **Journal of Research, U.S. Geological Survey**, v. 2, p. 233-274.

Turekian KK, Wedepohl DH (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth crust. **But Geol Soc Amer** 72:175–192.

U.S. Environmental Protection Agency, 1979. **Methods for chemical analysis of water and wastes**. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA), (1990) Clean Air Act Amendments. www.epa.gov/air/caa/.

Wagner Nicola. J. and Hlatshwayo Bafana.. (2005) “The occurrence of potentially hazardous trace elements in five Highveld coals, South Africa” **J. of. Coal Geology**, 63, pp 228– 246.

Walter AL, Frind EO, Blowes DW, Ptacek CJ, Molson JW (1994a) Modelling of multicomponent reactive transport in groundwater, 1: model development and evaluation. **Water Resour Res**, 30(11):3137–3148

Walter AL, Frind EO, Blowes DW, Ptacek CJ, Molson JW (1994b) Modelling of multicomponent reactive transport in groundwater, 2: metal mobility in aquifers impacted by acidic mine tailings discharge. **Water Resour Res**, 30(11):3149–3158

Watzlaf, G.R., (1992). **Pyrite oxidation in saturated and unsaturated coal waste**. In: Proceedings of the 1992 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, pp. 191-203.

Wiese Jr., R.G., Powell, M.A., Fyfe, W.S., (1987). Spontaneous formation of hydrated iron sulfates on laboratory samples of pyrite- and marcasite-bearing coals. **Chemical Geology**, 63: 29–38.

Williams, R.E. (1975). **Waste production and disposal in mining, milling, and Metallurgical industries**, Miller-Freeman Publishing Company, San Francisco, California, 489p.

World Health Organization (WHO), (2008), **Guidelines for Drinking Water Quality, Second addendum**. Vol. 1, Recommendations. –3rd ed., ISBN 978 92 4 154760 4.

Wolkersdorfer, C., (2008). **Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines–Fundamentals, Tracer Tests, Modelling, Water Treatment**. Springer, Heidelberg, Germany.

Wunderly, M.D., Blowes, D.W., Frind, E.O., and C.J. Ptacek, (1996). Sulfide Mineral Oxidation and Subsequent Reactive Transport of Oxidation Products in Mine Tailings Impoundments: A Numerical Model. **Water Resources Research**, 32(10):3173-3187.

Yanful, E.K., (1993). Oxygen diffusion through soil covers on sulfidic mine tailings. **Journal of Geotechnical Engineering**, 119:1207-1228.

Yazdi, M., Shirvani, A.E., (2004). Geochemical properties of coals in the Lushan coal field of Iran. **International Journal of Coal Geology**, 73-79.

Zhang, J., Liu, C.L., (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 54: 1051–1070.

Zhang, W. Feng, H. Chang, J. Qu , J. Xie , H. Yu, L. (2009). Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes, **Environmental Pollution**, 157: 1533–1543.

Zhao, F. Cong, Zh. Sun, H. Ren, D. (2007) The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. **International coal geology** 70: 184-192.

Zodrow E.L, Goodarzi, F, (1993) “Environmental implications of elements associated with pyrite concentrates from coal in the Sydney Coalfield (Upper Carboniferous), Nova Scotia, Canada” **J. of. Energy Sources**, 15, pp 639– 652.

Zodrow, E.L., (2005). Colliery and surface hazards through coal-pyrite oxidation (Pennsylvanian Sydney Coalfield, Nova Scotia, Canada). **International Journal of Coal Geology**, 64: 145–155.

Zonta, R. Zaggia, L. Argrse, E. (1994). Heavy metal and grain size distribution in estuarine shallow water sediments of the Cona Marsh (Venice Lagoon, Italy), **Sci. Total Environ**, 15: 19–28.

Zhu, L. Xu., J. Wang, F. Lee, B. (2010). An assessment of selected heavy metal contamination in the surface sediments from the South China Sea before 1998, **Journal of Geochemical Exploration**. Article in press.

http://www.gardguide.com/index.php/Chapter_2#2.4.2_The_Global_and_Geochemical_Sulphur_Cycle

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Rio_tinto_river_CarolStoker_NASA_Ames_Research_Center.jpg

www.water-research.net

www.yubanet.com