

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

بررسی تحرک پذیری و گونه سازی عناصر سنگین در باطله زغال سنگ کارخانه

زغالشویی البرز شرقی مهماندوست (طزره)

نگارنده: مهناز رحمتی

استاد راهنما:

دکتر افشین قشلاقی

شهریور ۱۳۹۸

اندردل من، دون و بیرون همه می او است

اندرتن من، جان و رگ و خون همه می او است

ایجابی چگونه کفر و ایمان کنجد؟

بی چون باشد وجود من، چون همه می او است

حمد و سپاس کردگاری را سزا است که رخصت کسب علم و دانش را به ما عطا فرموده

این پایان نامه را ضمن تشکر و سپاس بیکران تقدیم می نمایم به پدر و مادر عزیزم که بعد از پروردگان بزرگ همواره ما امن آسختگی و
معلیان زندگی ام هستند.

تقدیم به سخاوت و صبر بی مانند پدرم

و

عظوفت و شکیبایی بی مثال مادرم

((من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق))

پاس‌گذاری

باکمال تشکر و قدردانی بر خود لازم می‌دانم

در آغاز وظیفه خود میدانم که از زحمات خانواده عزیزم تشکر و قدردانی نمایم که بهترین همراه، حامی و مشوق من در آموختن بوده هستند، و با حمایت های همه جانبه آنان توانستم این پایان نامه را به اتمام برسانم، سپاسگزارم و امیدوارم قادر به درک زیادهای وجودشان باشم. از استاد فریخته و فرزانه جناب آقای دکتر افشین قشلاقی کمال سپاس را دارم چرا که مسئولیت راهنمایی این پژوهش را قبل نمودند و دلسوزانه در تمام مراحل انجام این پژوهش مرابری نمودند. با سپاس از سرکار خانم دکتر کیتی فرقانی تهرانی به دلیل یاریها و راهنمایی بی‌چشمداشت ایشان که بسیاری از سختیها را برایم آسان نمودند. و در آخر بر حسب وظیفه از تمام معلمان و اساتید بزرگوار می‌گویم که در تمام مراحل تحصیل همراه و بهکام من بوده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تعهدنامه

اینجانب مهناز رحمتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین شناسی زیست محیطی دانشگاه

صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با عنوان: بررسی تحرک پذیری و گونه‌سازی عناصر سنگین

در باطله زغال سنگ کارخانه زغالشویی البرز شرقی مهماندوست (طزره)

تحت راهنمایی دکتر افشین قشلاقی متعهد می‌شوم:

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

تاریخ: ۱۳۹۸/۰۶/۱۳

امضاء دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات، مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این مطالعه غلظت و گونه‌سازی فلزات در باطله‌های زغال‌سنگ در اطراف کارخانه شوپی مهماندوست طزره مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور تعداد ۴ نمونه شاهد باطله زغال‌سنگ جمع‌آوری و به روش‌های استاندارد تجزیه شدند. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، غلظت کل عناصر و کانی‌شناسی آنها تعیین گردید. به منظور بررسی گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های باطله‌های زغال‌سنگ از روش شش مرحله‌ای ژنگ و همکاران استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده کروم در نمونه‌های مورد مطالعه بیشترین غلظت را دارا بوده (به طور میانگین $11/6 \text{ mg/kg}$ و آرسنیک با غلظت میانگین $184/2 \text{ mg/kg}$) کمترین غلظت را نشان می‌دهد. ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های مطالعه شده نشان داد آرسنیک و سرب بدون غنی‌شدگی، مس و کادمیم غنی‌شدگی اندک، نیکل روی و کروم دارای غنی‌شدگی متوسط هستند. نتایج استخراج ترتیبی نشان داد که بیشترین درصد همراهی عناصر در فاز متصل به سولفید و کمترین درصد همراهی مربوط به فازهای تبادل‌پذیر، متصل به کربنات و ماده آلی است. براساس نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس کانی‌های موجود در باطله‌های کارخانه زغال شوپی البرزشرقی، شامل کوارتز، ایلیت، کائولینیت و کلسیت، سیدریت، پیریت، ژیپس و کلریت است. ارزیابی میزان تحرک‌پذیری فلزات سنگین مورد مطالعه (Cr, As, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) نشان داد عناصر روی، مس، نیکل و سرب دارای بالاترین ضریب تحرک‌پذیری و عنصر کروم نیز ضریب تحرک‌پذیری متوسط دارا است. نتایج ارزیابی ریسک نیز نشان داد که فلزات Cr, Cu, As, Pb کم‌خطر، Zn خطر متوسط و Ni, Cd دارای خطر زیست‌محیطی بالایی هستند. میانگین درصد بازیافت برای همه فلزات و برای هر چهار نمونه حدود ۹۷/۱۱ درصد بدست آمد که نشان‌دهنده حد قابل قبول اطمینان‌پذیری نتایج است.

کلمات کلیدی: استخراج ترتیبی، تحرک‌پذیری، زغال‌سنگ، زیست‌محیطی

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات

- ۱-۱- مقدمه، بیان مسأله و ضرورت انجام پژوهش ۲
- ۱-۱-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه ۳
- ۱-۲- اقلیم منطقه مورد مطالعه ۴
- ۱-۳-۱- بارندگی ۵
- ۱-۳-۲- تبخیر ۵
- ۱-۴- پوشش گیاهی ۵
- ۱-۵- منابع آب سطحی ۶
- ۱-۶- منابع آب زیرزمینی ۶
- ۱-۷- زمین‌شناسی منطقه ۷
- ۱-۷-۱- زمین‌شناسی ساختمانی و تکتونیک منطقه ۷
- ۱-۸- شرح مختصری از فعالیت کارخانه زغال شویی مهماندوست (طزره) ۸
- ۱-۹- روش انجام پژوهش ۱۰
- ۱-۲- تعریف زغال‌سنگ و منشأ آن ۱۴
- ۲-۲- اجزاء آلی زغال‌سنگ ۱۶
- ۲-۳- اجزاء معدنی زغال‌سنگ ۱۶
- ۲-۴- ژئوشیمی زغال‌سنگ ۱۹
- ۲-۵- تحرک‌پذیری و فازهای مختلف ژئوشیمیایی موجود در زغال‌سنگ ۲۱
- ۲-۵-۱- جزء تبادل‌پذیر/ کاتیون‌های حل شده ۲۲
- ۲-۵-۲- جزء متصل به فاز کربنات‌ها و جداکننده یون‌ها ۲۲
- ۲-۵-۳- جزء متصل به فازهای اکسید آهن و منگنز ۲۳
- ۲-۵-۴- جزء متصل به ماده آلی ۲۳
- ۲-۵-۵- جزء متصل به سیلیکات‌ها ۲۴
- ۲-۵-۶- جزء متصل به سولفیدها یا باقی‌مانده ۲۴

۲۴	۶-۲-مروری بر مطالعات پیشین.....
۳۰	۳-۱-نمونه برداری و آماده سازی نمونه ها.....
۳۲	۳-۲-روش استخراج ترتیبی.....
۳۶	۳-۳-تعیین غلظت کل عناصر در نمونه های زغال سنگ.....
۳۶	۳-۵-محاسبه ضریب غنی شدگی عناصر بالقوه سمی در نمونه های باطله.....
۳۷	۳-۶-محاسبه درصد بازیافت.....
۳۷	۳-۷-ضریب تحرک پذیری فلزات سنگین.....
۳۸	۳-۸-کد ارزیابی خطر.....
۴۲	۴-۱-بررسی غلظت کل و توزیع فلزات سنگین در نمونه های باطله زغال سنگ.....
۴۳	۴-۱-۱-کروم.....
۴۴	۴-۱-۲-آرسنیک.....
۴۵	۴-۱-۳-روی.....
۴۶	۴-۱-۴-مس.....
۴۷	۴-۱-۵-نیکل.....
۴۸	۴-۱-۶-کادمیم.....
۴۸	۴-۱-۷-سرب.....
۴۹	۴-۲-ارزیابی کیفیت و شدت آلودگی باطله های زغال شویی در منطقه مورد مطالعه.....
۴۹	۴-۲-۱-ضریب غنی شدگی.....
۵۱	۴-۳-بررسی ترکیبات کانی شناسی باطله های زغال شویی.....
۵۴	۴-۴-گونه پذیری فلزات سنگین در باطله های زغال سنگ.....
۵۴	۴-۴-۱-کروم.....
۵۵	۴-۴-۲-آرسنیک.....
۵۶	۴-۴-۳-روی.....
۵۸	۴-۴-۵-نیکل.....
۵۹	۴-۴-۶-کادمیم.....
۶۰	۴-۴-۷-سرب.....
۶۱	۴-۵-بررسی نقش اسیدها و حلال های مورد استفاده بر استخراج پذیری.....
۶۶	۴-۶-محاسبه درصد بازیافت.....
۶۷	۴-۷-تحرک پذیری فلزات در باطله های کارخانه زغال شویی.....
۷۱	۴-۸-ارزیابی ریسک اکولوژیکی.....
۷۱	۴-۹-ارزیابی درجه آلوده کنندگی باطله های زغال سنگ.....
۷۴	۵-۱-غلظت کل فلزات سنگین در نمونه های باطله های زغال سنگ.....
۷۴	۵-۲-کانی شناسی نمونه های باطله های زغال سنگ.....

- ۳-۵-گونه‌پذیری فلزات سنگین در نمونه‌های باطله ۷۵
- ۵-۵- تحرک‌پذیری باطله کارخانه زغال شویی ۷۶
- ۶-۵- ارزیابی خطر زیست‌محیطی ۷۷

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به کارخانه زغال شویی ۴
- شکل (۱-۲) فلوجارت فعالیت کارخانه زغال شویی مهماندوست (طرز) ۹
- شکل (۱-۳) نمونه‌هایی از دپوهای زغال‌سنگ در اطراف کارخانه زغال شویی ۱۰
- شکل (۱-۲) مراحل تشکیل زغال‌سنگ؛ نفت و گاز از ماده آلی اولیه ۱۵
- شکل (۱-۳) تصویر گوگل ارث از منطقه اطراف کارخانه زغال شویی ۳۱
- شکل (۲-۳) مراحل استخراج ترتیبی بر اساس روش ژنگ و همکاران ۳۴
- شکل (۳-۳) الف استیرر (ب) سانتریفیوژ (ج) تفکیک محلول از جامد ۳۵
- شکل (۱-۴) نمودار مقایسه کروم در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته ۴۴
- شکل (۲-۴) نمودار مقایسه آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته ۴۵
- شکل (۳-۴) نمودار مقایسه روی در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته ۴۶
- شکل (۴-۴) نمودار مقایسه مس در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته ۴۷
- شکل (۵-۴) نمودار مقایسه نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته ۴۷
- شکل (۶-۴) نمودار مقایسه کادمیم در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته ۴۸
- شکل (۷-۴) نمودار مقایسه سرب در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته ۴۹
- شکل (۸-۴) ضریب غنی‌شدگی فلزات در نمونه‌های باطله مورد مطالعه ۵۰
- شکل (۹-۴) دندوگرام رابطه فلزات سنگین با برخی عناصر ۵۱
- شکل (۱۰-۴) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۱ ۵۳
- شکل (۱۱-۴) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۲ ۵۳
- شکل (۱۲-۴) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۳ ۵۳
- شکل (۱۳-۴) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۴ ۵۳
- شکل (۱۴-۴) درصد کروم استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۵

- شکل (۴- ۱۵) درصد آرسنیک استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۶
- شکل (۴- ۱۶) درصد روی استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۷
- شکل (۴- ۱۷) درصد روی استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۸
- شکل (۴- ۱۸) درصد نیکل استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۹
- شکل (۴- ۱۹) درصد کادمیم استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۶۰
- شکل (۴- ۲۰) درصد سرب استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۶۱
- شکل (۴- ۲۱) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله اول ۶۲
- شکل (۴- ۲۲) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله دوم ۶۳
- شکل (۴- ۲۳) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله سوم ۶۳
- شکل (۴- ۲۴) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله چهارم ۶۴
- شکل (۴- ۲۵) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله پنجم ۶۵
- شکل (۴- ۲۶) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله ششم ۶۵
- شکل (۴- ۲۷) تحرک پذیری فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۱ ۶۸
- شکل (۴- ۲۸) ضریب تحرک پذیری برای فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۲ ۶۹
- شکل (۴- ۲۹) ضریب تحرک پذیری برای فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۳ ۶۹
- شکل (۴- ۳۰) ضریب تحرک پذیری برای فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۴ ۷۰
- شکل (۴- ۳۱) کد ارزیابی خطر فلزات سنگین در باطله‌های زغال شویی ۷۱
- شکل (۴- ۳۲) ضریب آلودگی منفرد برای فلزات مورد مطالعه در هر ۴ نمونه باطله ۷۲

فهرست جداول

- جدول (۲-۱) کانی‌های اصلی و فرعی در ترکیب زغالسنگ ۱۷
- جدول (۲-۲) نحوه رخداد برخی عناصر در زغال سنگ ۲۰
- جدول (۳-۱) مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری باطله ۳۱
- جدول (۳-۲) رده‌بندی کد ارزیابی ریسک اکولوژیکی ۳۸
- جدول (۴-۱) آمار توصیفی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های باطله ۴۳
- جدول (۴-۲) مقایسه غلظت فلزات مورد مطالعه با مقیاس‌های جهانی ۴۳
- جدول (۴-۳) رده‌بندی ضریب غنی‌شدگی فلزات در نمونه‌های باطله ۵۰
- جدول (۴-۴) کانی‌های اصلی نمونه‌های باطله زغال سنگ ۵۲
- جدول (۴-۵) غلظت فلز کروم در فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۵
- جدول (۴-۶) غلظت آرسنیک در فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۶
- جدول (۴-۷) غلظت فلز روی در فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۷
- جدول (۴-۸) غلظت فلز مس در فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۸
- جدول (۴-۹) غلظت فلز نیکل در فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۵۹
- جدول (۴-۱۰) غلظت فلز کادمیم در فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۶۰
- جدول (۴-۱۱) غلظت فلز سرب در فازهای مختلف ژئوشیمیایی ۶۱
- جدول (۴-۱۲) فلزات مختلف برای هر چهار نمونه مورد مطالعه ۶۶
- جدول (۴-۱۳) تحرک‌پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۱ ۶۸
- جدول (۴-۱۴) تحرک‌پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۲ ۶۹
- جدول (۴-۱۵) تحرک‌پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۳ ۷۰
- جدول (۴-۱۶) تحرک‌پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۴ ۷۰



فصل اول

کلمات



۱-۱ مقدمه، بیان مسأله و ضرورت انجام پژوهش

زغال سنگ ماده‌ای ناهمگن و جامد است که دارای ترکیب پیچیده‌ای متشکل از مواد آلی (ماسرالها) و مواد معدنی (کانی‌های رسی، کربنات‌ها و کانی‌های سولفیدی) است. از نظر ژئوشیمیایی بخش آلی زغال سنگ از عناصری چون کربن، هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده است (Ruiz and Crelling, 2008)، اما بخش معدنی زغال سنگ از طیف وسیعی از عناصر کمیاب و فلزات سنگین (شبه فلزات) تشکیل شده است که غلظت برخی از آنها چون سرب، کادمیم، آرسنیک، مولیبدن و بور در زغال سنگ می‌تواند به چندین برابر غلظت آنها در پوسته زمین برسد. بخش آلی زغال سنگ در حین احتراق به گازهایی چون متان و گاز کربنیک تبدیل می‌شود که به عنوان گازهای گلخانه‌ای اصلی می‌توانند باعث آلودگی هوا و گرمایش جهانی شوند. اما بخش معدنی زغال سنگ در اثر احتراق به خاکستر تبدیل می‌شود که به علت دارا بودن ذرات دانه‌ریز معمولاً غنی از عناصر سمی و فلزات است. لیچینگ یا فروشست زغال سنگ در محل دامپ باطله‌ها (Spoils) و یا فروشست خاکستر آن می‌تواند با گذشت زمان باعث انتقال یا تحرک این فلزات به محیط‌های پیرامونی چون آب‌های سطحی و یا خاک گردد. درجه انتقال و یا تحرک‌پذیری فلزات از زغال سنگ علاوه بر عواملی چون اقلیم، هیدرولوژی، زمین‌شناسی محلی، نوع فعالیت معدنکاری و ترکیب شیمیایی آن به گونه‌سازی و شکل‌های مختلف فلزات از زغال سنگ در ماتریکس زغال سنگ نیز بستگی دارد (Querol et al., 2008; Dai et al., 2004). این گونه‌های مختلف ژئوشیمیایی را می‌توان از طریق روش‌های مختلف شستشوی اسید و یا روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای و چندمرحله‌ای (ترتیبی) مورد مطالعه قرار داد.

روش‌های استخراج ترتیبی یکی از متداول‌ترین روش‌های آزمایشگاهی و دستگاهی برای تعیین گونه‌های مختلف عناصر کمیاب در محیط‌های جامد (مانند خاک، رسوب و باطله‌های معدنی ...) است و تاکنون به شکل موفقیت‌آمیزی برای مطالعه گونه‌سازی در خاکستر و یا مواد باطله زغال سنگ بکار رفته است (Zheng et al., 2008; Dang et al., 2002; Soco and Kalembkiewicz, 2007; Leban and Atkin, 2000; Moore and Ismaeili, 2012). با استفاده از این روش‌های می‌توان ۵ جز یا گونه غالب ژئوشیمیایی یعنی ۱- جزء تبادل

پذیر یا جذب سطحی شده ۲- جزء متصل به فاز کربنات ۳- جزء متصل به فازهای اکسید آهن و منگنز ۴-
جزء متصل به ماده آلی و سولفیدها و ۵- جزء باقی مانده را تشخیص داد.

مواد حاصل از فراوری و شستشوی زغال سنگ منبع بالقوه‌ای برای ورود انواع فلزات به داخل محیط‌های پیرامونی می‌باشند. این مواد چنانچه در معرض هوازدگی یا آبشویی قرار گیرند و یا شرایط حاکم بر محیط انباشت آنها تغییر یابد می‌توانند فلزات و یا عناصر کمیاب موجود در ترکیب خود را به آسانی وارد محیط‌های آسیب‌پذیری چون خاک یا آب نمایند. فعالیت کارخانه زغال شویی البرز شرقی با تولید حجم زیادی از مواد باطله همراه است که متأسفانه بدون مدیریت مناسب در زمین‌های اطراف کارخانه رها شده و پتانسیل لازم برای رهاسازی فلزات سنگین را دارا هستند. تاکنون چندین مطالعه بر روی پتانسیل تولید زهاب اسیدی این باطله‌ها توسط محققین مختلف صورت گرفته است (از جمله دولتی اردجانی، ۱۳۸۹ و محمدی، ۱۳۹۶) اما تاکنون پژوهشی در زمینه گونه‌سازی و تحرک‌پذیری فلزات بر روی این باطله‌ها صورت نگرفته است. با توجه به کمبود اطلاعات در این زمینه و همچنین با توجه به حجم زیاد باطله‌ها و استعداد بالای آنها در رهاسازی فلزات انجام یک مطالعه در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد.

۱-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه

کارخانه زغال شویی مهماندوست در ۲۴ کیلومتری شمال شرقی شهر دامغان و در جاده دامغان - شاهرود واقع شده است (شکل ۱-۱). این کارخانه، در عرض جغرافیایی ۳۶ درجه و ۲۰ دقیقه تا ۳۶ درجه و ۲۱ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ۵۴ درجه و ۳۱ دقیقه تا ۵۴ درجه و ۳۲ دقیقه شرقی قرار دارد. مراکز مسکونی روستایی مجاور این کارخانه، شامل روستای طزره در ۲ کیلومتری غرب آن و روستای نعیم‌آباد در ۱۱ کیلومتری جنوب شرقی کارخانه است. نزدیک‌ترین مراکز شهری به کارخانه زغال شویی البرز شرقی، شهر دامغان در فاصله ۲۴ کیلومتری جنوب غربی منطقه و شهر شاهرود در فاصله حدود ۳۵ کیلومتری شمال شرقی منطقه است. دو منطقه شکار ممنوع طالو شیربند و تپال به ترتیب در فاصله ۱ کیلومتری غرب و ۱۲ کیلومتری شرق کارخانه قرار دارند.

کارخانه زغال شویی در زمینی به مساحت ۱۵۰ هکتار طی سال‌های ۵۰ تا ۵۳ توسط روس‌ها نصب گردید است و از بهمن ۵۳ تحت نظارت شرکت البرز شرقی رسماً شروع به کار نموده است. خوراک ورودی این کارخانه که از معادن مختلف زغال سنگ استان‌های سمنان و گلستان تأمین می‌شود، حدود ۲۵۰ هزار تن در سال است که پس از ورود به کارخانه از طریق دو فرآیند فلوتاسیون و جیگ ماشین تغلیظ شده و به کنستانتره تبدیل می‌شود. راندمان تبدیل زغال سنگ خام به کنستانتره واحد نیز حدود ۵۵ درصد پیش‌بینی شده است، بنابراین ظرفیت سالیانه تولید کنستانتره این واحد صنعتی حدود ۱۳۷/۵ هزار تن می‌باشد (گزارش شرکت معادن زغال سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵) (محمدی، ۱۳۹۶).



شکل (۱-۱) موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به کارخانه زغال شویی مهماندوست (طزره)

۲-۱- اقلیم منطقه مورد مطالعه

منطقه مهماندوست، از نظر اقلیمی تحت تأثیر جبهه‌های مدیترانه‌ای که از سمت غرب وارد می‌شود و همچنین جبهه‌های سیبری که از سمت شمال نفوذ می‌نمایند، قرار دارد. باد غالب منطقه دارای جهت شمال شرقی بوده

و سرعت متوسط آن ۶ متر بر ثانیه است (سالنامه آماری هواشناسی، ۱۳۹۷). در ادامه به میزان بارندگی، تبخیر و دما، به عنوان مهم‌ترین شاخص‌های هواشناسی منطقه اشاره می‌شود.

۱-۳-۱- بارندگی

رژیم بارندگی این منطقه از نوع گرم و خشک است و به همین دلیل بخش عمده ریزش‌های جوی در فصل پاییز و زمستان رخ می‌دهند و از اواسط اردیبهشت تا اواسط مهرماه، به عنوان دوره خشک در نظر گرفته می‌شود. بر اساس داده‌های آماری قدیمی‌ترین ایستگاه هواشناسی (دامغان)، حداقل، حداکثر و میانگین بارندگی سالانه ایستگاه دامغان به ترتیب ۳۴، ۳۰۸ و ۱۱۶/۶ میلی‌متر است (سالنامه آماری هواشناسی، ۱۳۹۳).

۱-۳-۲- تبخیر

بر اساس داده‌های موجود، میانگین ماهانه و سالانه تبخیر و تعرق ایستگاه دامغان به ترتیب ۱۰۶/۵ و ۱۳۰۶/۲ میلی‌متر است (سالنامه آماری هواشناسی، ۱۳۹۳). بر اساس داده‌های دما و بارش، مقدار I برای منطقه برابر با ۱۹/۱ است و بر پایه سیستم طبقه‌بندی دمارتن، منطقه مورد مطالعه دارای اقلیم نیمه‌خشک است.

۱-۳-۳- دما

دما یکی از مهم‌ترین عناصر اقلیمی است که به همراه حجم آب حاصل از نزولات جوی خصوصیات کلی یک منطقه را از لحاظ اقلیمی تعیین می‌کند. دمای بر اساس داده‌های موجود، مقادیر حداقل، حداکثر و میانگین دمای سالیانه ایستگاه دامغان ۱۰/۱۷، ۲۲/۵۲ و ۱۶/۴۴ درجه سانتی‌گراد است (داده‌های سازمان هواشناسی استان سمنان، ۱۳۹۷).

۱-۴- پوشش گیاهی

اراضی منطقه مهماندوست از واریزه‌های سنگریزه‌دار و خاک فرسایش یافته و در قسمت‌هایی از خاک‌های عمیق، سنگین و با شوری به نسبت زیاد تشکیل شده است. با توجه به شرایط خاص اقلیمی و آب و هوایی،

بارش نامنظم نزولات جوی و نامساعد بودن خاک، پوشش گیاهی محدوده مورد مطالعه فقیر است (گزارش شرکت فنی مهندسی معدن کاوان بیستون، ۱۳۸۸). تراکم پوشش گیاهی در این منطقه عمدتاً در ارتفاعات و در مواردی در حاشیه و بستر آبراهه‌ها مشاهده می‌شود. در محدوده مورد مطالعه، گونه‌های جنگلی وجود ندارند ولی مهم‌ترین گونه‌های موجود در ارتفاعات درختان اورس و زرشک است.

۱-۵- منابع آب سطحی

منطقه مورد مطالعه از نظر منابع آب سطحی در حوضه آبخیز کویر و در دشت دامغان واقع شده است. دشت دامغان از طرف شمال توسط بخش جنوبی ارتفاعات البرز، از شرق توسط تپه‌های مرادآباد، دهملا و کوه‌های کله قوچی دانه، از مغرب توسط کوه شور و اورس و از جنوب توسط کویر حاج علی‌قلی محصور شده است. مهم‌ترین جریان‌های سطحی موجود در منطقه، شامل رودخانه‌های دامغانرود، آستانه، چشمه‌علی و مار چشمه است. نزدیک‌ترین آنها به منطقه رودخانه مار چشمه است (گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵).

۱-۶- منابع آب زیرزمینی

منطقه مهماندوست در حاشیه شمالی حوضه آبخیز دشت کویر واقع شده است. عمق سطح آب در نقاط مختلف این دشت، از ۵ تا ۱۱۵ متر متغیر است. آبرفت دشت از عناصر درشت‌دانه که کمی سیمانی است، تشکیل شده‌اند. سنگ کف در حواشی کویر تا جنوب مهماندوست از جنس مارن سن میوسن است. جهت بر اساس مطالعات انجام شده، جریان آب زیرزمینی در این منطقه از شمال به جنوب است (گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵). آبخوان دشت دامغان حدوداً ۱۵ تا بیش از ۳۰۰ متر ضخامت دارد و تغییرات آن به گونه‌ای است که در شمال و شمال غرب بیش از ۳۰۰ متر و در جنوب و غرب از ۲۰۰ متر به ۱۵۰ متر کاهش می‌یابد. در شرق و جنوب شرق به تدریج ضخامت آن کاهش یافته و در حاشیه کویر به کمتر از ۴ متر می‌رسد. (گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵ و محمدی ۱۳۹۶).

۱-۷- زمین‌شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه از نظر زمین‌شناسی در قسمت جنوب شرقی زون البرز مرکزی واقع شده و ساختارهای زمین‌شناسی و سایر ویژگی‌های آن از این زون تبعیت می‌کند. سنگ‌های رخنمون یافته در منطقه شامل ماسه‌سنگ و شیل‌های زغال‌دار سازند شمشک، رسوبات آبرفتی عهد حاضر و پادگان‌های آبرفتی قدیمی حاوی گراول مارنی و کوارتز است. مهم‌ترین و فراوان‌ترین ماده معدنی در منطقه، زغال‌سنگ است که در تناوب‌های شیلی سازند شمشک در سرتاسر منطقه به صورت رگه‌ها و عدسی‌ها گسترش دارد. این زغال‌سنگ‌ها از انواع چرب و کک‌شو هستند و توسط شرکت زغال‌سنگ البرز شرقی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. رسوبات زغال‌دار منطقه مربوط به دوران تریاس بالایی و ژوراسیک پایینی تا میانی هستند. سازندهای شیلی بین دو طبقه آهکی دولومیتی (سازند الیکا) در قسمت تحتانی و آهک‌های ضخیم (سازند لار) در قسمت فوقانی قرار گرفته است. قدیمی‌ترین واحد سنگی رخنمون یافته در این منطقه شامل طبقات نازک تا متوسط لایه آهکی با میان لایه مارنی، سازند خوش بیلاق به سن دونین است. نهشته‌های پرمین که به طور عمده از ماسه‌سنگ، سنگ‌آهک، دولومیت و شیل تشکیل شده، بر روی سازند مبارک قرار گرفته و توسط واحدهای سنگی سازند الیکا با سن تریاس پوشیده شده است. بخش پایینی سازند الیکا با تریاس زیرین است. این نهشته‌ها با رسوبات قاره‌ای سازند شمشک پوشیده شده‌اند که از بیش‌ترین برون‌زد برخوردار بوده و به طور عمده از ماسه‌سنگ، شیل و کنگلومرا تشکیل شده است. سازند شمشک بر مبنای تغییرات رخساره سنگی به سه واحد زیرین متشکل از ماسه‌سنگ، سیلتستون و شیل، واحد میانی متشکل از شیل، سیلتستون و ماسه‌سنگ و واحد بالایی متشکل از کنگلومرا، ماسه‌سنگ و شیل قابل تفکیک است. واحد میانی از نظر وجود لایه‌های زغالی دارای از اهمیت زیادی برخوردار است (نقشه زمین‌شناسی شاهرود و گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵).

۱-۷-۱- زمین‌شناسی ساختمانی و تکتونیک منطقه

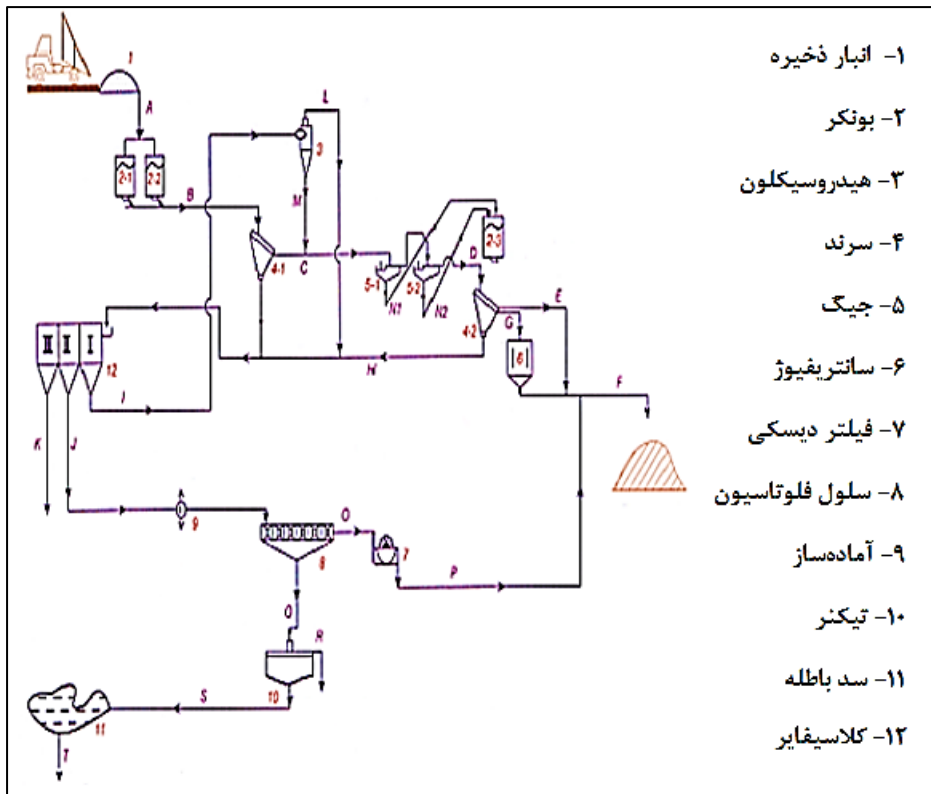
از نظر ساختاری به طور کلی این منطقه مورد مطالعه دارای چین‌خوردگی ملایم است. جهت این شیب‌ها در قسمت‌های شمالی بیشتر به سوی شمال است، در قسمت‌های جنوبی نظم خاصی دیده نمی‌شود. گسل‌هایی

که عامل اصلی کنترل ریخت‌شناسی ناحیه هستند دارای روند عمومی شرقی شمال شرقی-جنوب غربی هستند. مهم‌ترین گسل‌های محدوده مورد مطالعه، شامل راندگی شمال دامغان، گسل طزره و گسل چشمه‌علی است. از نظر وضعیت لرزه‌خیزی، در این منطقه گسل‌های دامغان و گسل چشمه‌علی دارای پتانسیل لرزه‌خیزی هستند (شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵).

۱-۸- شرح مختصری از فعالیت کارخانه زغال شویی مهماندوست (طزره)

مواد اولیه کارخانه زغال‌شوئی مهماندوست از معادن واقع در طزره شامل کلاریز، تونل مادر، برناکی و رزمجا و همچنین از معادن اولنگ و تخت تأمین می‌شود. ظرفیت ورودی کارخانه ۱۰۰ تن بر ساعت و عیار زغال‌سنگ ورودی بین ۴۸ تا ۵۰ درصد است. خط تولید کارخانه به گونه‌ای طراحی شده است که بار ورودی پس از ورود به کارخانه ابتدا توسط سنگ‌شکن خرد شده و بعد از آن بر روی سرندي قرار می‌گیرد تا براساس ابعاد دانه‌های موجود به دو دسته اصلی ریزدانه و درشت دانه تفکیک شوند. زغال‌سنگ‌های درشت دانه به روش ثقلی از باطله تفکیک می‌شوند. باطله‌های حاصل از این قسمت مستقیماً توسط ماشین‌های بارگیری برای انتقال به محوطه اطراف کارخانه حمل می‌گردد. زغال‌سنگ‌های ریزدانه‌تر به سمت سلول‌های فلوتاسیون انتقال داده شده و در آنجا باطله‌ها، توسط روش فلوتاسیون جدا شده و پس از آگیری به سدهای باطله فلوتاسیون انتقال می‌یابد. مواد افزونی در سلول‌های فلوتاسیون، شامل روغن کاج و گازوییل است.

در شکل (۱-۲) فلوچارت کلی فعالیت کارخانه زغال شویی مهماندوست آورده شده است. زغال‌سنگ خام ارسالی از معادن که در سکو (۱) دپو شده است، به منظور ذخیره‌سازی از طریق مسیر A به درون بوکرها (۱-۲ و ۲-۲) حمل و از آنجا بر روی نوار نقاله در مسیر B بر روی سرندي لِرزان سه طبقه (۴) برای دانه‌بندی ارسال شود.

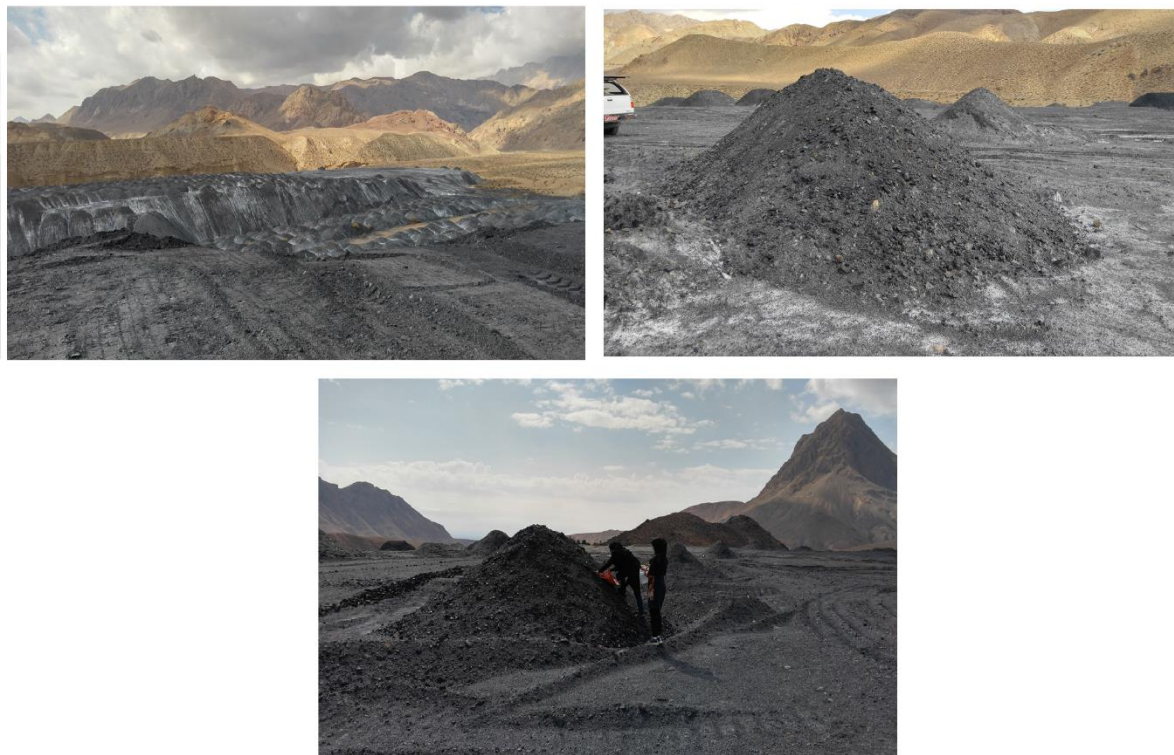


شکل (۱-۲) فلوجارت فعالیت کارخانه زغال شویی مهماندوست (طرز)

در این سرند ابعاد بزرگتر از ۱۰ میلی‌متر و ابعاد ۱ تا ۱۰ میلی‌متر جدا شده و از طریق مسیر C به جیگ ماشینین (۱-۵ و ۲-۵) ارسال می‌شود. در جیگ ماشینین (۱-۵ و ۲-۵) که حاوی مخلوط آب و پودر مگنتیت با چگالی ۱/۴ است، زغال سنگ و باطله با استفاده از اختلاف چگالی از هم جدا می‌شوند و زغال سنگ به صورت معلق درآمده و باطله ته‌نشین می‌شود. باطله حاصله، از انتهای جیگ و از طریق مسیرهای N1 و N2 به بوکر (۲-۳) وارد شده و برای تخلیه و دپو در محل دفن باطله‌ها ارسال می‌گردد. کنسانتره حاصل از طریق مسیر D بر روی سرند سه طبقه (۲-۴) هدایت می‌شود و در آنجا، که ذرات بزرگتر از ۱۰ میلی‌متر از طریق مسیر E و F به عنوان محصول نهایی خارج و ابعاد بین ۱ تا ۱۰ میلی‌متر از طریق مسیر G جهت آگیری به سانتریفیوژ (۶) وارد شده و آنگاه از طریق مسیر F به عنوان محصول نهایی خارج می‌گردد.

در سلول‌های فلوتاسیون، کنسانتره زغال سنگ به حباب‌های کف چسبیده و از مسیر O جهت آگیری به فیلتر دیسکی (۷) هدایت می‌شود. کنسانتره حاصل به عنوان محصول نهایی از طریق مسیر P و F خارج می‌شود. باطله حاصل از انتهای سلول‌ها و از طریق مسیر Q به تیکنر (۱۰) ارسال می‌شود. در تیکنر آب از مسیر R در

جریان بازیافت قرار می‌گیرد و لجن حاصل از طریق مسیر S به سد باطله (۱۱) فرستاده می‌شود (محمدی، ۱۳۹۶). کارخانه زغال شویی مهماندوست در طول ۳۵ سال فعالیت خود، حجم بسیار زیادی از باطله زغال را تولید نموده و انباشت کرده است. در طول سالیان فعالیت کارخانه هیچ‌گاه محدودیتی برای دپوی باطله‌ها وجود نداشته است و این سبب شده که باطله‌ها به صورت بسیار پراکنده و نامنظم دپو گردند (شکل ۱-۳).



شکل (۱-۳) نمونه‌هایی از دپوهای زغال‌سنگ در اطراف کارخانه زغال شویی طزره

۱-۹- روش انجام پژوهش

هدف از این پژوهش بررسی گونه‌سازی و تحرک‌پذیری فلزات در باطله‌های زغال‌سنگ در کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی با استفاده از روش استخراج ترتیبی است. مراحل انجام پژوهش عبارتند از:

۱- مطالعات کتابخانه‌ای شامل بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی، مطالعه کتب، مقالات و پایان‌نامه‌های مرتبط با موضوع

۲- بازدید میدانی، نمونه‌برداری از سطح و عمق باطله‌های دیو شده در اطراف معدن به روش استاندارد (۴ نمونه معرف)

۳- آماده‌سازی نمونه‌ها، تعیین غلظت فلزات در نمونه‌ها و همچنین تعیین کانی‌ها با استفاده از دستگاه‌های

ICP-MS و XRD

۴- تعیین تحرک‌پذیری فازهای مختلف با استفاده از روش استخراج ترتیبی چند مرحله‌ای

۵- تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده با استفاده از روش استخراج ترتیبی و غلظت کل با استفاده از محاسبه

شاخص‌های مورد نظر، تعیین درصد فلز در هر فاز ژئوشیمیایی و همچنین روابط آماری

۶- نگارش و تدوین پایان‌نامه



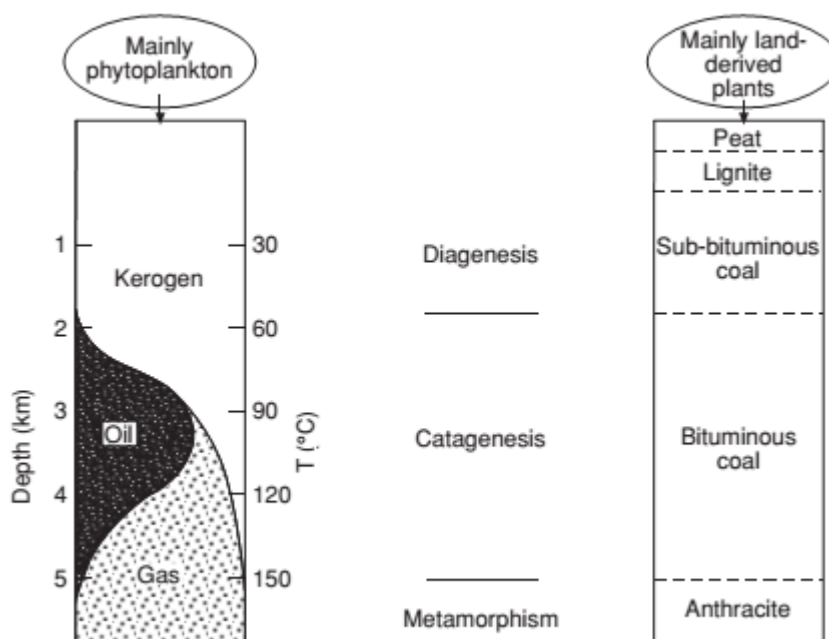
فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین



۱-۲- تعریف زغال سنگ و منشأ آن

زغال سنگ نوعی سنگ رسوبی از مجموعه سوخت‌های فسیلی است که متشکل از ترکیب مواد آلی (ماسرال‌ها) و معدنی (مینرال‌ها) است (Teichmfiller, 1989). بسیاری از عناصر و ترکیبات موجود در زغال سنگ در زمان رسوب‌گذاری و یا در هنگام فرایند زغالی شدن به ترکیب آن اضافه شده‌اند. زغال سنگ ماده‌ای قابل اشتعال با طیف رنگی قهوه‌ای تا سیاه است، که از تجمع و مدفون شدن باقیمانده گیاهان در زیر رسوبات قدیمی، در محیط‌های احيایی (مرداب‌ها و باتلاق‌های تورب) حوضه‌های رسوبی کم‌عمق تحت فشار رسوبات بالای تشکیل می‌شود (Robb, 2005). فرایند تشکیل زغال سنگ از ماده گیاهی اولیه را زغالی شدن (Coalification) می‌نامند که در طی آن زغال سنگ پیت در طی مراحل دیاژنز، کاتاژنز و دگرگونی با افزایش عمق تدفین به آنتراسیت تبدیل می‌شود (شکل ۱-۲). عوامل بسیاری از جمله دما، فشار، عمق دفن، زمان، حضور آب شیرین یا آب شور، اسیدیته آب مرداب، نوع بقایای گیاهی و همچنین نوع رسوب بر ترکیب، کیفیت و رتبه زغال سنگ تأثیر می‌گذارند.



شکل (۲-۱) مراحل تشکیل زغال سنگ؛ نفت و گاز از ماده آلی اولیه (Robb, 2005)

منشأ اولیه تشکیل زغال سنگ از نظر سنی را می توان به دوران پرکامبرین نسبت داد. اگرچه زغال سنگ به عنوان کانسار هنگامی تشکیل می شود، که گیاهان به حداکثر تجمع خود رسیده باشند اما عملاً چنین پدیده ای پس از دوره دونین اتفاق افتاده است. زغال سنگ های جوان تر از دوره دونین عموماً از گیاهان مناطق خشکی منشأ گرفته اند، اما زغال سنگ های قدیمی تر از دونین از تجمع جلبک ها و سایر موجودات زنده تشکیل شده اند چراکه گیاهان آوندی در سیلورین پیشین به وجود آمده اند و اولین زغال سنگ حقیقی از این گیاهان تشکیل شده اند. از دوره های کربونیفر و پرمین گیاهان هم از نظر مقدار و گونه گسترش فراوانی یافتند، در این دوره های زمانی قسمت اعظم ذخایر زغال سنگ دنیا که دارای کیفیت بالایی می باشند، تشکیل شده است (Michel, 2013).

۲-۲- اجزاء آلی زغال سنگ

بطور کلی عناصر آلی زغال سنگها شامل کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن تشکیل شده است که از بین این عنصر کربن با بیش از ۵۰ درصد وزنی و هفتاد درصد حجمی، بیشترین سهم را دارا است (Schopf, 1966). اکسیژن و هیدروژن به صورت ترکیبات آلی، گازی و مولکولهای آب در زغال سنگها وجود دارند. نیتروژن نیز توسط باکتریها در ریشه گیاه تثبیت می شود. در کل تغییرات ژئوشیمیایی یک لایه زغال دار تابع اجزای زغال سنگ، سنگ، آب و گاز متان موجود در محیط است، این سه بخش به صورت پیوند شیمیایی $C-H_2O$ در CH_4 در تغییرات ترکیب شیمیایی یک حوضه زغالی نقش اساسی ایفا می کنند (Buoska, 1981). در پتروگرافی آلی برای معرفی اجزای آلی قابل مشاهده در زغال سنگ از اصطلاح ماسرال استفاده می شود. ماسرالها را می توان معادل کانیها در سنگها دانست با این تفاوت که کانیها دارای خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی مشخصی هستند، در حالی که ماسرالها ماهیت بلورین ندارند و از لحاظ خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی متغیرند (Merritt, 1986).

در مطالعه میکروسکوپی مقاطع صیقلی با استفاده از نور تابشی می توان ماسرالها را بر اساس مشخصات نوری از یکدیگر تشخیص داد. بر این اساس ماسرالها را به سه گروه عمده شامل ویتترینیت، اینترتینیت و لیپتینیت تقسیم می کنند (Sykorova et al, 2005). هر کدام از این گروهها شامل ماسرالها و زیر ماسرالهایی می باشند که از نظر بازتاب، درجه تخریب شدگی و حفظ شدگی مواد اولیه، حضور ساختمان سلولی، ژلهای شدن و خصوصیات مورفولوژیکی از یکدیگر قابل تشخیص هستند. این سه گروه ماسرالی ترکیب شیمیایی و خواص نوری متفاوتی دارند و به طور قراردادی نام آنها به « اینیت » ختم می گردد.

۲-۳- اجزاء معدنی زغال سنگ

زغال سنگها علاوه بر بخش آلی دارای بخش معدنی نیز هستند که بعد از سوختن زغال سنگ در بخش اعظم خاکستر به جای مانده دیده می شود. این بخش معدنی شامل کانیهایی است که برخلاف ماسرالها ماهیت بلورین و خواص فیزیکی و شیمیایی مشخصی دارند. شناسایی این کانیها با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی

ماسرال‌ها در درجه اول منجر به شناسایی نوع و مقدار ناخالصی‌های موجود در زغال‌سنگ و بعد از آن به طراحی روش مناسبی برای زغال شویی و کاربرد زغال‌سنگ باز می‌گردد (قربانی، ۱۳۹۷).

مواد معدنی در زغال سنگ به وضوح محیط ژئوشیمیایی محیط ته نشین و دیاژنز خود را نسبت به ترکیب سنگ منشأ نشان می‌دهند. کانی‌های فرو مغناطیس مانند پیروکسن‌ها، آمفیبول‌ها و اولیوین‌ها در زغال سنگ بسیار نادیده گرفته می‌شوند، فلدسپارها نیز غیرمعمول هستند. این مواد معدنی در محیط‌های باتلاقی با pH پایین و در مراحل اولیه زهکشی ناپایدار هستند. در مقابل، مواد معدنی مقاوم‌تر مانند روتیل، زیرکن و فسفات‌های خاکی کمیاب در زغال سنگ نسبتاً رایج هستند. مهم‌ترین کانی‌های موجود در زغال سنگ‌ها را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد (جدول ۱-۲):

۱- کانی‌های سیلیکاته: در زغال‌سنگ‌ها شامل انواع کوارتز، زیرکن، بیوتیت، گارنت، اپیدوت، آمفیبول، کلریت، ارتوکلاز، سانیدین، اوژیت، ناکریت و کیانیت است که از این میان کوارتز فراوان‌ترین کانی موجود در زغال‌سنگ‌ها می‌باشد (Karaigit et al., 2000).

جدول (۱-۲) کانی‌های اصلی و فرعی در ترکیب زغال‌سنگ (Orem and Finkelman, 2004)

کانی‌های اصلی
Quartz (SiO ₂)
Clays
- Illite (K, Al, Silicate)
- Kaolinite ((Al ₂ Si ₂) ₅ (OH) ₄)
- Mixed-layer clays (K, Al, Mg, Fe silicates)
Carbonates
- Calcite (CaCO ₃)
- Siderite ((Fe, Mn)CO ₃)
Pyrite (FeS ₂)
کانی‌های فرعی

Galena (PbS)
 Sphalerite ((Zn, Cd)S)
 Clausthalite (PbSe)
 Chalcopyrite (CuFeS₂)
 Crandallite Group (Ca, Ba, Sr)Al₃(PO₄)₂(OH)₅H₂O
 Monazite (REE, Th) PO₄
 Apatite (Ca₅(PO₄)₅(F, OH))
 Barite (BaSO₄)
 Rutile (TiO₂)
 Zircon (ZrSiO₄)
 Feldspars (Ca, Na, K, Al silicates)
 Zeolites (Ca, Na, K, Al silicates)
 Ankerite (Ca (Fe, Mg, Mn)(CO₃)₂)
 Micas (K, Fe, Mg, Ti, Al silicates)

۲- کانی‌های رسی: به هر دو صورت اولیه و ثانویه در زغال‌سنگ‌ها دیده می‌شوند. کانی‌های کائولینیت، سرسیت، اسمکتیت، مونت موریلونیت، هالوئیزیت، گلوکونیت و دیکیت مهم‌ترین کانی‌های رسی حاضر در زغال‌سنگ‌ها هستند. از این گروه کانی‌های ایلیت و مونت موریلونیت بیشتر از سایر کانی‌های رسی در زغال‌سنگ‌ها یافت می‌شوند (Karait et al., 2000; Spears and Zheng, 1999).

۳- کانی‌های کربناته: کلسیت، آراگونیت، دولومیت، آنکریت، مکنزیت، سیدریت، رودوکروزیت، ویتريت و استرونتیانیت مهم‌ترین کانی‌های کربناته در زغال‌سنگ‌ها هستند. کلسیت و سیدریت فراوان‌ترین کانی‌های کربناته موجود در زغال‌سنگ‌ها هستند (Karait et al., 2000; Swaine, 1990; Spears and Zheng, 1999).

۴- سولفیدها: به دو صورت اولیه و ثانویه در داخل ما سرال‌های زغال‌سنگ‌ها حضور دارند و به صورت ذرات بلوری گوشه‌دار تا کروی یا به صورت پرکننده درز و شکاف‌ها دیده می‌شوند. پیریت، پیروتیت، کالکوپیریت، گالن، اسفالریت، مارکازیت، میلریت و آرسنوپیریت مهم‌ترین کانی‌های سولفیدی در زغال‌سنگ‌ها هستند که از این میان پیریت دارای بیشترین فراوانی است. پیریت در زغال‌سنگ‌ها به دو صورت سین ژنتیک یا اولیه که

محل تشکیل آن تورب زارهاست و اپی ژنتیک یا ثانویه که محل تشکیل آن لایه‌های زغال سنگی است، دیده می‌شود (Karaigit et al., 2000; Swaine, 1990).

۵- سولفات‌ها: ژیپس، انیدریت، باریت، بازانیت، تناردیت و هگزاهیدریت مهم‌ترین کانی‌های سولفات‌ها در زغال سنگ‌ها هستند ژیپس و انیدریت فراوان‌ترین کانی‌های سولفاتی زغال سنگ می‌باشند (Karaigit et al., 2000; Swaine, 1990).

۶- هیدروکسیدهای آهن (لیمونیت و گوتیت)، اکسیدهای آهن (هماتیت و مگنتیت)، فسفات‌ها و نمک‌ها دیگر کانی‌های حاضر در زغال سنگ‌ها هستند (Swaine, 1990).

به‌طور کلی کوارتز، کلسیت، پیریت و کانی‌های رسی مهم‌ترین کانی‌های موجود در زغال سنگ‌ها هستند (Ward, 2002). اطلاعات مربوط به کانی‌شناسی زغال سنگ عمدتاً برای ارزیابی عملکرد فنی زغال سنگ‌ها و تأثیر احتمالی زیست‌محیطی به علت تولید اسید ناشی از اکسیداسیون پیریت می‌باشد.

۲-۴- ژئوشیمی زغال سنگ

اگرچه بخش اعظم زغال سنگ از مواد آلی تشکیل شده است اما اجزا غیر آلی یا معدنی زغال سنگ نیز از دیدگاه‌های مختلف چون نحوه کاربرد زغال سنگ و همچنین از نظر زیست‌محیطی و ارزش اقتصادی حائز اهمیت هستند. ژئوشیمی عناصر اصلی و کمیاب در زغال سنگ در وهله اول تابع عناصر تشکیل‌دهنده گیاهان، ماسرال‌ها و کانی‌های معدنی موجود در زغال سنگ‌ها است (یزدی، ۱۳۸۸). مهم‌ترین عناصر اصلی مواد آلی گیاهان شامل عناصر C, H, O, N, P است. این عناصر به هنگام سوختن زغال سنگ معمولاً به صورت مواد فرار و گاز از آن خارج می‌شوند. عناصر موجود در اجزا معدنی گیاه در خاکستر حاصل از سوختن زغال سنگ باقی می‌مانند و در واقع اجزا معدنی زغال سنگ را تشکیل می‌دهند. این عناصر شامل Al, Si, Fe, Mg, Ca, Ni, Co, Mn, Zn, B، عناصر کمیاب و حتی عناصر نادر خاکی است. گلدشمیت اولین کسی بود که تمرکز، منشأ و غنی‌شدگی عناصر کمیاب در زغال سنگ‌ها را بررسی نمود و قرابت عناصر کمیاب را بر اساس همراهی آن‌ها با مواد آلی و غیر آلی در زغال سنگ‌ها شرح داد. به جز چندین عنصر نادر خاکی (چون اکتینیوم، استاتین، فرانسیم و پروتاکتینیوم) تقریباً همه عناصر دیگر جدول تناوبی در زغال سنگ یافت

می‌شوند. در خاکستر زغال‌سنگ (که حاصل احتراق زغال‌سنگ است) غلظت عناصر از چند پی پی ام تا بیش از ۵۰ درصد وزنی تغییر می‌کند. در بیشتر زغال‌سنگ‌ها عناصری مانند سیلیس، آلومینیوم، گوگرد، آهن و کلسیم در مقادیر چند درصد وزنی وجود دارند. عناصر دیگری چون کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن نیز معمولاً در مقادیر کمتر از ۱ درصد وزنی در زغال‌سنگ دیده می‌شوند. عناصر V, Ge, Ga, REE, Y, Sc, Se, Zr, Hf, Nb, Ta, Au, Re و U، در سال‌های اخیر به دلیل غلظت بالاتر از حد معمول این فلزات در خاکستر برخی از زغال‌سنگ‌ها و سنگ‌های دربرگیرنده لایه‌های زغال‌سنگی مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. غنی‌شدگی عناصر در زغال‌سنگ‌ها به وسیله عوامل متعددی در طول انباشت و زغال‌شدگی کنترل می‌شوند. مثلاً مشخص شده است که در زغال‌سنگ‌های درجه پایین همانند لیگنیت و زغال‌سنگ ساب‌بیتومینه، عناصری از قبیل Ba و Na, Mg, Ca, Sr بیشتر غنی‌شدگی نشان می‌دهند و معمولاً با اجزای آلی زغال‌سنگ همراه هستند (Finkelman, 1982). فراوانی و غلظت عناصر در زغال‌سنگ‌ها بین حوضه‌های زغالی مختلف و حتی بین لایه‌های مختلف در یک حوضه زغالی متفاوت است. این تغییرات به علت تفاوت در فرایندهای ژئوشیمیایی و زمین‌شناختی است که در گذر زمان بر لایه‌های زغال‌سنگی اثر می‌گذارند. این تغییرات خود ناشی از تفاوت در ترکیب اولیه گیاهان، ورود مواد تخریبی، فرایندهای دیاژنز و اپی‌ژنتیکی است که در حین زغال‌شدن پیت صورت می‌گیرد (Orem and Finkelman, 2004).

همانطور که قبلاً اشاره شد عناصر در زغال‌سنگ با هر دو بخش آلی و غیر آلی زغال‌سنگ همراه هستند. در جدول ۲-۲ نحوه رخداد برخی از عناصر در زغال‌سنگ آورده شده است. این نحوه رخداد تا حد زیادی به ترکیب کانی‌شناسی زغال‌سنگ بستگی دارد. اطلاع از نحوه رخداد یا شکل ژئوشیمیایی عناصر در زغال‌سنگ می‌تواند درک ما را در مورد رفتار فنی، اثرات زیست‌محیطی و پتانسیل اقتصادی عناصر در زغال‌سنگ افزایش دهد. از این رو مطالعات ژئوشیمی بر روی عناصر موجود در زغال‌سنگ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

جدول (۲-۲) نحوه رخداد برخی عناصر در زغال‌سنگ به ترتیب کاهش احتمال (Orem and Finkelman, 2005)

Element	Modes of occurrence
Aluminum	Clays, feldspars, organic association, Al-oxides

Arsenic	Solid solution in pyrite, rare organic association
Barium	Barite, crandallite, organic association
Bromine	Organic association
Cadmium	Sphalerite, clay, pyrite
Chromium	Clays (especially illite), organic association, spinels
Copper	Chalcopyrite, organic association, clays
Iron	Pyrite, siderite, sulfates, oxides, organic association
Lead	Galena, PbSe, clays, organic association (?)
Mercury	Solid solution with pyrite, rare organic association
Nickel	Mono-sulfides, pyrite, organic association, and clay
Rare earths	Phosphates, some organic association
Uranium	Organic association, zircon, phosphates
Vanadium	Clays, some organic association
Zinc	Sphalerite

۲-۵- تحرک پذیری و فازهای مختلف ژئوشیمیایی موجود در زغال سنگ

میزان تحرک پذیری، زیست دسترس پذیری و سمناکی عناصر شیمیایی تابع نحوه حضور یا گونه سازی آنها در یک ماده است، زیرا عناصر با فرمها و قدرت های پیوند متفاوتی در محیط حضور دارند. بنابراین تحرک پذیری و زیست دسترس پذیری آنها متفاوت است و هر قدر اتصال فلزات با فازهای مختلف ضعیف تر باشد تحرک پذیری آنها بیشتر بوده و آسان تر در دسترس قرار می گیرند (Tessier et al., 1979).

در اکثر مطالعات مربوط به ارزیابی غلظت فلزات سنگین و شناسایی آلودگی و همچنین بررسی تجمع بالقوه فلزات در زغال سنگ، از روش های تعیین غلظت کل استفاده می شود. در حالی که زغال سنگ ماده ناهمگن با ترکیب پیچیده متشکل از مواد آلی و معدنی است، که برای بررسی نحوه حضور فلزات با توجه با پیوندها و ترکیبات مختلف آن به روش کاملی نسبت با این ویژگی ها نیاز است.

روش های استخراج ترتیبی یک روش آزمایشگاهی و تجزیه ای است که با استفاده از حلال ها و اسیدهای شیمیایی فازهای مختلف فلزات را در زغال سنگ و (یا در هر ماده ژئوشیمیایی دیگری) در طی مراحل مختلف از هم تفکیک می کند. روش استخراج ترتیبی نسبت به دیگر روش های تجزیه ای، توانایی بیشتری برای

جداسازی فلزات در فازهای گوناگون را دارد. طی مراحل استخراج ترتیبی با توجه به پیوند شیمیایی و ترکیبات هر فاز، حذف فلزات به ترتیب از نوع ضعیف‌ترین پیوندها (بالاترین حد تحرک‌پذیری) به قوی‌ترین پیوندها (پایین‌ترین حد تحرک‌پذیری) با استفاده از حلال‌های ساده مثل آب مقطر تا اسیدهای قوی انجام می‌شود (Tessier et al, 1979; Rao et al., 2007). از روش استخراج ترتیبی برای تعیین منشأ فلزات (زمین‌زاد یا انسان‌زاد)، شناسایی گونه‌های فلزات در محیط و دامنه تغییرات عناصر در فازها یا ترکیبات خاص، و همچنین برای ارزیابی و بررسی تحرک‌پذیری و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات و ارتباط گونه فلزات با محیط مورد مطالعه استفاده می‌شود.

۲-۵-۱- جزء تبادل‌پذیر / کاتیون‌های حل شده

فلزاتی که در این جزء قرار می‌گیرند توسط پیوندهای نسبتاً ضعیف الکتروستاتیک روی سطح ماده جامد نگهداشته می‌شوند. جز تبادل‌پذیر عناصر می‌تواند در اثر فرآیندهایی مثل تبادل یونی (جذب-واجذب) از ماده جدا شده و وارد محیط آب یا محلول خاک شود. عواملی مانند تغییر در ترکیب یونی و pH محیط می‌تواند این جزء از فلز را تحت تأثیر قرار داده و باعث تحرک مجدد آن شود. کاتیون‌های K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} روی مکان‌های تبادل‌پذیر در میکاها، رس‌ها و مواد آلی قرار دارند، این کاتیون‌ها به سادگی با آب مبادله می‌شوند و به طور کلی به عنوان جزء زیست‌دسترس‌پذیر و تحرک‌پذیر در نظر گرفته می‌شوند (Rao et al., 2007).

۲-۵-۲- جزء متصل به فاز کربنات‌ها و جداکننده یون‌ها

کربنات‌ها یکی از جذب‌کننده‌های مهم فلزات به شمار می‌آیند. عناصر جزئی می‌توانند همزمان با کربنات‌ها ته‌نشین شوند، در ساختار آن‌ها شرکت کنند، روی سطح کربنات‌ها جذب شوند، یا به نسبت‌های مختلف، جانشین کلسیم موجود در ساختار کلسیت شوند. فلزات موجود در فاز کربناتی دارای اتصال قوی‌ای نبوده و در مقابل تغییرات شرایط محیطی بویژه کاهش pH می‌تواند وارد محیط شود، زیرا فازهای کربناتی به راحتی توسط اسیدهای ضعیف حل می‌شوند. همچنین از آنجا که این فازها بیشتر به صورت نیمه‌پایدار و پلی‌مورفیک در خاک و رسوبات حضور دارند، نسبت به تغییرات شرایط محیطی، حساس هستند. این عوامل با توجه با اندازه

ذره جامد، نوع و مقدار کربنات موجود در ماده و باعث آزادسازی به نسبت آسان فلزات متصل به این فاز می‌شوند (فرقانی و مر، ۱۳۹۱). رایج‌ترین واکنشگری که برای استخراج فلزات متصل به فاز کربناتی مورد استفاده قرار گرفته است، آمونیوم استات است که به شکل مؤثر کربنات را حل می‌کند.

۲-۵-۳- جز متصل به فازهای اکسید آهن و منگنز

اکسیدهای آهن و منگنز، مخازن اصلی برای جذب فلزات سنگین هستند. این ترکیبات، غالباً به صورت پوشش روی سطح کانی‌ها و یا به صورت ذرات مجزای ریز حضور داشته و توسط سازکارهای تشکیل کمپلکس سطحی با فلزات، تبادل یونی و نفوذ به درون شبکه، فلزات جزئی را جذب می‌کنند (Rao et al., 2007). اکسی-هیدروکسیدهای آمورف آهن و منگنز در ابتدا عناصر جزئی را به صورت فازهای تبادل‌پذیر جذب می‌کنند، اما با گذشت زمان، فلزات جذب سطحی شده وارد ساختار فازهای اکسیدی آمورف و متبلور می‌شود و در نتیجه، تحرک آنها کاهش می‌یابد، در شرایط آزمایشگاه، فازهای همراه با اکسیدهای آهن و منگنز معمولاً با هم استخراج می‌شوند.

۲-۵-۴- جزء متصل به ماده آلی

فلزات جزئی می‌توانند از طریق کمپلکس شدن با شکل‌های مختلف ماده آلی، زیست‌انباشت در اندامگان‌های زنده، یا جذب توسط پوشش آلی واقع بر روی ذرات کانی، با مواد آلی همراه شوند. مواد آلی برای جذب یون‌های دو ظرفیتی، در مقایسه با جذب یون‌های یک ظرفیتی توانایی بیشتری دارند. ترتیب احتمالی قدرت پیوند یون‌های فلزی با مواد آلی به صورت زیر می‌باشد (Rao et al., 2007): $Hg > Cu > Pb > Zn > Ni > Co$. فازهای آلی، مواد اکسایش‌پذیر در نظر گرفته می‌شوند، بنابراین فرایندهایی مانند تغییر پتانسیل اکسایش-کاهش به سمت شرایط اکسیدی، می‌تواند به تخریب ماده آلی و آزادسازی فلزات همراه با آن منجر شود. با این وجود بخشی از فلز که همراه ماده آلی است، چندان متحرک در نظر گرفته نمی‌شود، زیرا این بخش معمولاً با مواد هومیک پایداری همراه است، که وزن مولکولی بالایی داشته و آزادسازی فلز در آنها به کندی صورت می‌گیرد.

۲-۵-۵- جزء متصل به سیلیکات‌ها

این جزء شامل فلزات متصل به ساختاری بلوری کانی‌های اولیه و ثانویه است و از مقاوم‌ترین اجزاء تشکیل‌دهنده زغال‌سنگ‌ها است. در بیشتر محیط‌های طبیعی انحلال‌پذیری سیلیکات‌ها اندک است، اما در محیط‌های قلیایی، مقدار نسبتاً زیادی سیلیس وارد محیط می‌شود. رفتار سیلیس، برعکس رفتار کربنات‌ها است، در کربنات‌ها افزایش pH محیط باعث کاهش انحلال‌پذیری می‌شود. پیوند ساختار سیلیکات‌ها از نوع سیلیسیم-اکسیژن بوده و جزء قوی‌ترین اتصال‌ها با ساختمان مکانیکی پایدار و از نظر الکتریکی خنثی است، پس از سیلیسیم، آلومینیم فراوان‌ترین کاتیون موجود در پوسته زمین است، آلومینیم هم در کوردیناسیون چهار و هم در کوردیناسیون شش پایدار است، بنابراین هم می‌تواند جانشین سیلیسیم و هم به جای کاتیون‌های رایج قرار بگیرد. تحرک‌پذیری فلزات در این فاز بسیار پایین بوده، و فلزات بعد از تخریب و هوازگی کانی‌ها و شکسته شدن ساختار بلوری آنها آزاد می‌شوند، هوازگی شیمیایی کانی‌های سیلیکاتی، یون‌های هیدروژن مصرف می‌کند و به صورت متجانس و نامتجانس رخ می‌دهد. هوازگی متجانس شامل انحلال کامل کانی سیلیکاتی و تولید ترکیبات انحلال‌پذیر است. این فاز توسط اکسیدهای قوی هضم می‌شود.

۲-۵-۶- جزء متصل به سولفیدها یا باقی‌مانده

این جزء با ساختار کانی اولیه و ثانویه در داخل ماسرال‌های زغال‌سنگ‌ها یافت می‌شود. سولفیدها تشکیل‌دهنده فرعی رایج پوسته زمین هستند، اما در برخی از محیط‌های زمین‌شناسی، سولفیدها، بخش اصلی سنگ‌ها هستند. سولفیدها در معرض جو یا آب زیرزمینی اکسید می‌شوند، و باعث می‌شود آب اسیدی و حاوی سولفات، فلزات سنگین و شبه فلزات شود. کانی‌های سولفیدی در شرایط به شدت احیایی پایدار هستند، هنگامی که این کانی‌ها در معرض شرایط اکسیدی قرار می‌گیرند، ناپایدار شده و از طریق سازوکارهای اکسایشی مختلف تجزیه می‌شوند. کانی پیریت رایج‌ترین کانی سولفیدی در زغال‌سنگ‌ها است، هوازگی پیریت باعث تشکیل زهاب اسیدی معدن در محیط می‌شود.

۲-۶- مروری بر مطالعات پیشین

تا مطالعات متعددی بر روی آلودگی‌های و گونه‌سازی فلزات در زغال‌سنگ، خاکستر زغال‌سنگ و باطله‌های آن انجام شده است. در بسیاری از این مطالعات، به ارزیابی آلودگی فلزی در محیط‌های مختلف درگیر با زغال‌سنگ و زیست‌دسترس‌پذیری آنها، پرداخته شده است.

در پژوهش انجام شده توسط بوداگ (Bodog et. al., 1996) به منظور بررسی ویژگی فلزات کمیاب در نمونه‌های خاکستر زغال‌سنگ پسماند نیروگاه برق در اتریش از روش استخراج ترتیبی ۵ مرحله‌ای (شامل: فاز تبادل پذیر، فاز متصل به کربنات‌ها، فاز متصل اکسید آهن و منگنز، فاز متصل به ترکیبات سولفیدی فاز باقی‌مانده) استفاده شد. غلظت فلزات در محلول‌های لیچینگ توسط روش ICP مشخص شد، نتایج این مطالعه نشان داد که فلزات Cu, Cd, Zn, Pb در فازهای تبادل‌پذیر و متصل به کربنات‌ها قرار دارند، و نیز قابلیت تحرک‌پذیری و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات به دو عامل غلظت کل و نیز ویژگی فیزیکی- شیمیایی آنها بستگی دارد.

نتایج مطالعه‌ای که توسط اسمدا و زایرنکی به منظور بررسی میزان تفکیک فلزات در دو نوع خاکستر زغال‌سنگ‌ها و زغال‌سنگ نارس با استفاده از روش استخراج ترتیبی چهار مرحله‌ای انجام شده است. که فلزات با درصدهای زیر در این دو نوع زغال‌سنگ حضور دارند: خاکستر زغال‌سنگ Ca (1.2%), K (1.7%), Mg (1.6%), Si (2.5%), Al (10.8%), Fe (7.5%), (3.4%) و برای زغال‌سنگ نارس 2.2% K; 1.6% Mg; 2.2% Na; 2.3% Ca; 4.9% Fe; 14.8% Al; 22.5% Si در این پژوهش آلودگی غیر آلی ناشی از رسوب خاکستر زغال‌سنگ به عنوان یک مسئله مهم زیست‌محیطی ارزیابی گردید (Smeda and Zyrnicki, 2002).

در مطالعه انجام شده توسط رن و همکاران (Ren et. al., 2004) در منطقه زغال‌خیز شین‌بی در چین، به منظور ارزیابی رخداد عناصر کمیاب در زغال‌سنگ نوع لیگنیت از روش استخراج ترتیبی شش مرحله‌ای شامل ۱- جزء عناصر محلول در آب ۲- جزء عناصر تبادل‌پذیر یونی ۳- جزء قابل هضم توسط اسید فلوریدریک (FA) و اسید هومیک (HA) ۴- جزء باقی‌مانده مولکول‌های بزرگ آلی ۵- جزء باقی‌مانده کربنات ۶- جزء باقی‌مانده حاوی سولفید) استفاده شد. نتایج استخراج ترتیبی نشان داد که مقدار ماسرال‌های کانسار مورد مطالعه -99%

96% و مقدار مینرال‌های آن 1.6%-1% است. غلظت فلزات در فازهای تبادل‌پذیر به ترتیب $Zn > V > Cr > Ni > Cu > Co$ است. منشأ عناصر کمیاب به کانی‌های مافیک در سنگ‌های در برگیرنده نسبت داده شد.

در پژوهشی که توسط ژنگ و همکاران (Zheng et. al., 2008) به منظور تعیین و توزیع جیوه در زغال‌سنگ‌های کشور چین از روش استخراج ترتیبی ۶ مرحله‌ای استفاده شد. این شش مرحله عبارتند از: مرحله‌ای اول انحلال‌پذیر با آب مقطر، مرحله حلال آب مقطر، دوم جزء تبادل‌پذیر حذف توسط آمونیوم استات، مرحله سوم متصل به ماده آلی و هضم به وسیله کلروفرم، مرحله چهارم تشخیص جزء متصل به کربنات‌ها و سولفات با استفاده از اسید هیدروکلریک، مرحله پنجم جزء جداکننده سیلیکات‌ها هضم توسط اسید برموفرم، تیزاب سلطانی و اسید فلئوریدریک، مرحله ششم استخراج‌کننده جزء متصل به سولفیدها، با استفاده از حلال تیزاب سلطانی و اسید فلئوریدریک. همچنین در این مطالعه به رابطه جیوه با خاکستر و نیز با عنصر گوگرد پرداخته شد. مقایسه غلظت جیوه با توجه به پایداری و سمیت و نیز حجم بالای باطله‌های زغال‌سنگ آن با مقدار مجاز برای سلامت انسان، نشان داد که آلودگی فلزی در منطقه در حد بحرانی است.

یوان (Yuan, 2009) به منظور ارزیابی ترکیب شیمیایی خاکستر زغال‌سنگ‌های تولیدی نیروگاه برق در شمال چین دو نمونه معرف را انتخاب، و توسط روش استخراج ترتیبی تسیر گونه‌سازی فلزات کروم، وانادیم، روی، کبالت، نیکل، مس، سرب و قلع در خاکستر زغال‌سنگ‌ها را مورد بررسی قرار دارند. بر اساس نتایج به دست آمده، با استفاده از آب دیونیزه فقط مقداری کمی از عناصر کروم، وانادیم، روی و کادمیم حذف شدند. در جزء دوم به غیر از عناصر جزء اول کبالت، نیکل، سرب و قلع به مقدار کمی حذف شدند. در بهترین حالت حدود ۱۰ درصد از عناصر مورد نظر در جزء سوم مشاهده گردید. در جزء چهارم وانادیم و مس بیشترین درصد و قلع و سرب در حدود صفر و مقدار دیگر عناصر تقریباً برابر بدست آمد. در جزء باقی‌مانده ۹۶ درصد قلع و مس، ۸۲ درصد کروم و نیکل، ۵۴ درصد روی، ۳۷ درصد وانادیم، بازیافت گردید. به طور کلی بیشتر عناصر مورد مطالعه در جزء باقی‌مانده بدست آمدند. عناصر Cd, Zn, Cu, V زیست‌دسترس‌پذیری بالاتری نشان می‌دهند و از نظر زیست‌محیطی بیشتر حائز اهمیت هستند.

اسپیرز (Spears, 2013) به منظور ارزیابی گونه‌سازی گوگرد در زغال‌سنگ‌ها از برخی معادن انگلستان، از روش استخراج ترتیبی پنج مرحله‌ای استفاده کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که گونه‌های مختلف گوگرد در طی آزمایش، هضم و آزاد می‌شوند. از HCl برای هضم گوگرد سولفات استفاده شد، سپس HNO₃ برای هضم گوگرد در پیریت مورد استفاده قرار گرفت. گوگرد ماده آلی نیز از اختلاف گوگرد بین فازهای HNO₃ و HCl به دست آمد.

نتایج پژوهشی که توسط آوکاری و همکاران (Okorie et al., 2014) در خصوص گونه‌سازی برخی فلزات منتخب در خاکستر زغال‌سنگ منطقه آوکابا در کشور نیجریه انجام گرفت، نشان داد که فلزات مورد مطالعه (Cr, Fe, Cu, Ni, Pb, Cd, Zn) در سه فاز استخراج ترتیبی مشاهده می‌شوند: Pb بیشتر در جزء تبادل‌پذیر و Cr در فاز کربنات حضور دارد، Cd در تمام جزءها (به غیر از فاز آلی) درصد کمی را به خود اختصاص داده است. Ni نیز در همه فازها مقدار بالایی دارد. تغییرات غلظت در عناصر Ni, Cu, Fe, Cr, Pb, Cd و Zn با استفاده از روش استخراج ترتیبی محاسبه و نتایج زیر به دست آمد:

در فاز تبادل‌پذیر Pb>Fe>Cr>Zn>Ni>Cu>Cd، در فاز کربنات Fe>Cr>Zn>Ni>Cd>Cu>Pb در فاز اکسید آهن- منگنز Cr>Ni>Zn>Pb>Fe>Cd>Cu در فاز آلی Zn>Ni>Cd>Cr>Fe>Cu>Pb و در فاز باقی- مانده Cu>Zn>Cr>Ni>Pb>Cd>Fe.

نتایج پژوهشی که جمشید و همکاران (Jamshed et al., 2016) به منظور ارزیابی فلز جیوه در زغال‌سنگ‌های استان تار در کشور پاکستان با استفاده از روش استخراج ترتیبی سه مرحله‌ای انجام دادند نشان داد که میزان غلظت جیوه هضم شده توسط آب مقطر کمتر از مقدار هضم شده توسط اسید است. برای هضم زغال‌سنگ از حلال‌ها و اسیدهای HCl، HNO₃ و H₂O₂ استفاده شد. همچنین با استفاده از روش استخراج ترتیبی BCR (Pueyo et al., 2008) زمان لازم برای انجام فرآیند استخراج ترتیبی به حداقل کاهش یافت. و نتایج این مطالعه نشان داد که زغال‌سنگ‌های مورد بررسی دارای مقادیر قابل توجهی از فلزات کمیاب B, Cd, Pb, Hg, Mo و به‌ویژه Se هستند.

یانگ و همکاران (Yang et al., 2016) به منظور بهبود روش استخراج ترتیبی برای، بررسی گونه‌سازی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی در زغال‌سنگ منطقه ژندانگ در کشور چین، مطالعه‌ای انجام دادند. در این پژوهش با توجه به روش استخراج ترتیبی و استفاده از اسیدها و حلال‌ها به این نتیجه دست یافتند که با استفاده از حلال آب مقطر در مرحله‌ای اول، میزان سدیم حذف شده به غلظت کل سدیم بین ۵۰ تا ۸۵ درصد، در مرحله‌ای دوم با استفاده از NH_4Cl استخراج سدیم، کلسیم و منیزیم به غلظت کل عناصر برابر بوده است.

در پژوهشی که توسط فینکلمن (Finkelman et al., 2017) به منظور ارزیابی غلظت برخی فلزات بر روی سه نوع زغال‌سنگ، ساب بیتومن، بیتومن و زغال قهوه‌ای در کشور چین انجام گرفت، از روش استخراج ترتیبی، استفاده شده. در این پژوهش چهار حلال انتخاب شد: استات آمونیوم، اسید هیدروکلریک، اسید هیدروفلوئوریدریک و اسید نیتریک، هر یک از این حلال‌ها می‌توانند بیش از یک فاز را حل کنند. با استفاده از این روش نتایج زیر به دست آمد. غلظت آرسنیک سولفیدها در زغال قهوه‌ای حدود ۷۵ درصد، و آرسنیک همراه با پیریت ۴۰ درصد می‌باشد. در زغال‌سنگ نوع بیتومن غلظت بریلیوم در مرحله‌ای استخراج سیلیکات‌ها ۶۰ درصد، در زغال‌سنگ درجه پایین‌تر این مقدار ۳۰ درصد بدست آمد. منیزیم ۲۵ درصد همراه با کربنات‌ها و در زغال‌سنگ درجه پایین‌تر ۷۵ درصد مربوط به کربنات‌ها، همچنین ۵۵ درصد از مولیبدن با سولفیدها در زغال‌سنگ قهوه‌ای همراه بود و در زغال‌سنگ درجه پایین‌تر ۶۵ درصد در سیلیکات حضور داشتند.

مر و اسماعیلی (Moore and Esmaeili, 2012) کانی‌شناسی و ژئوشیمی زغال‌سنگ‌های معدن کارمزد و کیاسر در استان مازندران مورد بررسی قرار داده و بر روی برخی از نمونه‌ها آنالیز استخراج ترتیبی ۶ مرحله‌ای انجام دادند. آنها نشان دادند که زغال‌سنگ‌های کیاسر و کارمزد عمدتاً از کانی‌های پیریت، کلسیت و کلریت (به صورت اتوژنیک) و همچنین کانی‌های رسی، کوارتز و آلپیت تشکیل شده‌اند. نتایج آنالیزهای استخراج ترتیبی نیز نشان داد که سرب و کروم عمدتاً در بخش متصل به ماده آلی و کادمیم در بخش انحلال‌پذیر متمرکز شده‌اند.



فصل سوم

روش انجام تحقیق



۳-۱- نمونه برداری و آماده سازی نمونه ها

جهت دستیابی به اطلاعات در سطح کیفی مطلوب و قابل قبول، نمونه برداری صحیح از اهمیت بالایی برخوردار است. در طراحی برنامه های نمونه برداری باید به هدف یا اهداف نمونه برداری، روش نمونه برداری، انتخاب نقاط نمونه برداری، تعداد نمونه ها و همچنین به روش آماده سازی نمونه ها توجه داشت. از جمله اقدامات ضروری قبل از اجرای نمونه برداری، انجام مطالعات میدانی و شناسایی منابع آلودگی است، تا بتوان از نمونه های برداشت شده، جامعه آماری مناسب و دقیقی را به دست آورد. پس از شناسایی منابع آلودگی (باطله های دیو شده اطراف کارخانه زغال شویی مهماندوست) و نیز با توجه به حجم بالا و مساحت زیاد محیط دیوی باطله ها مورد نظر ایستگاه های نمونه برداری در سه سایت مختلف، شامل نمونه های باطله های قدیمی با قدمت حدود ۳۰ سال، نمونه های باطله های قدیمی ۱۰ با قدمت سال، و نمونه های باطله های جدید انتخاب شد و نمونه برداری از هر سایت و در نقاط مختلف صورت پذیرفت (شکل ۳-۱).



شکل (۳-۱) تصویر گوگل ارث از منطقه اطراف کارخانه زغال شویی مهماندوست (طرز) و نقاط نمونه برداری از باطله‌ها

از هر یک از سایت‌ها ۲ نمونه معرف برداشت شد، چهار نقطه متفاوت به شکل مربع با فاصله تقریباً مساوی در نظر گرفته شد و از هر نقطه حدود ۲۵۰ گرم نمونه برداشت شد و سپس نمونه‌ها با یکدیگر ترکیب شدند و یک نمونه معرف تهیه گردید. در مجموع ۴ نمونه معرف از باطله‌های دیو شده در اطراف کارخانه، تهیه شد که این نمونه‌ها به کیسه پلی‌اتیلن منتقل و شماره‌گذاری شده و موقعیت هر ایستگاه نیز توسط دستگاه GPS ثبت گردید (جدول ۳-۱).

جدول (۳-۱) مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری باطله‌های زغال سنگ در منطقه مورد مطالعه

شماره نمونه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱-۱	۵۴° ۳۱' ۷۲"	۳۶° ۲۱' ۲۳"
۲-۱	۵۴° ۳۱' ۶۵"	۳۶° ۲۱' ۰۵"
۳-۱	۵۴° ۳۱' ۷۰"	۳۶° ۲۱' ۶۸"
۴-۱	۵۴° ۳۱' ۰۵"	۳۶° ۲۱' ۳۱"
۱-۲	۵۴° ۳۱' ۸۷"	۳۶° ۲۱' ۳۷"
۲-۲	۵۴° ۳۱' ۷۴"	۳۶° ۲۱' ۱۲"
۳-۲	۵۴° ۳۱' ۰۱"	۳۶° ۲۱' ۲۴"
۴-۲	۵۴° ۳۱' ۳۶"	۳۶° ۲۱' ۹۸"
۱-۳	۵۴° ۳۱' ۷۲"	۳۶° ۲۱' ۲۵"
۲-۳	۵۴° ۳۱' ۶۲"	۳۶° ۲۱' ۷۴"
۳-۳	۵۴° ۳۱' ۱۰"	۳۶° ۲۱' ۳۴"

۳۶° ۲۱' ۷۱"	۵۴° ۳۱' ۸۲"	۴-۳
۳۶° ۲۱' ۰۶"	۵۴° ۳۱' ۵۰"	۱-۴
۳۶° ۲۱' ۳۹"	۵۴° ۳۱' ۱۴"	۲-۴
۳۶° ۲۱' ۸۰"	۵۴° ۳۱' ۶۹"	۳-۴
۳۶° ۲۱' ۶۷"	۵۴° ۳۱' ۷۰"	۴-۴

فرآیند آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک کردن، کاهش اندازه و همگن‌سازی نمونه است. ابتدا نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت سه روز خشک شدند و بعد از خشک شدن، به منظور کاهش اندازه ابتدا نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سنگ‌شکن فکی خرد شده و سپس با هاون دستی و پودر شدند. در نهایت به منظور همگن‌سازی نمونه‌های پودر شده از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) عبور داده شدند.

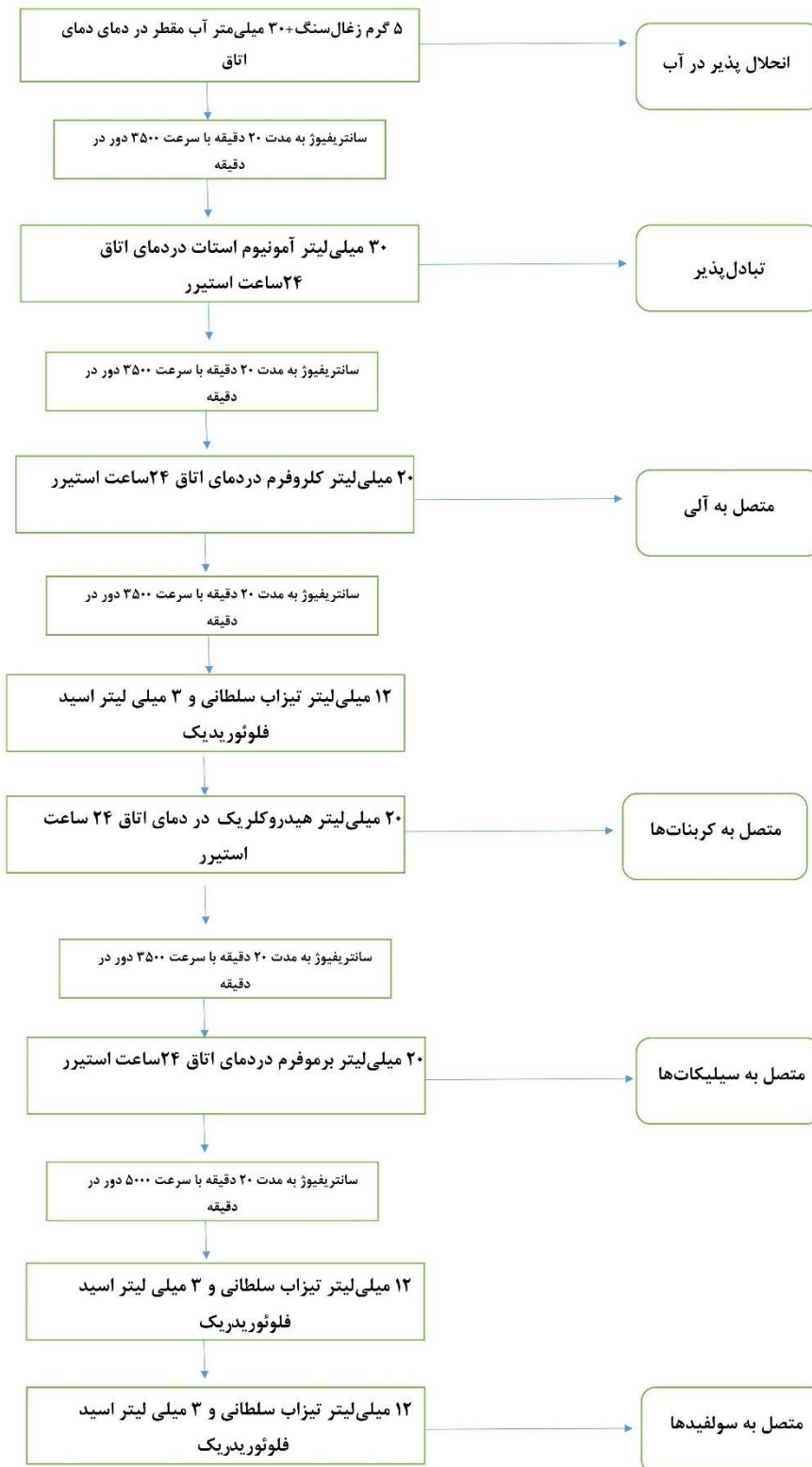
۳-۲- روش استخراج ترتیبی

باطله‌های زغال سنگ یکی از محصولات جانبی کارخانه‌های زغال شویی است، که معمولاً به صورت غیراصولی در اطراف کارخانه زغالشویی دپو می‌شوند که آلودگی‌های مختلف از جمله، آلودگی خاک و زمین‌های کشاورزی منطقه و همچنین آب‌های سطحی و زیرزمینی را در پی دارند. این باطله‌ها نوعاً دارای غلظت بالایی از فلزات سنگین و مواد سمی هستند. با این حال همانطور که قبلاً گفته شد پتانسیل آلوده‌کنندگی باطله‌های زغال سنگ به تحرک‌پذیری و گونه‌سازی فلزات در آن بستگی دارد. در این پژوهش به منظور تعیین فازهای مختلف ژئوشیمیایی از روش استخراج ترتیبی ژنگ و همکاران (Zheng et al., 2008) استفاده شد که فلوچارت آن در شکل ۲-۳ آورده شده است.

در هر مرحله از روش استخراج ترتیبی ۶ مرحله‌ای به منظور حذف فازهای استخراج ترتیبی از اسیدها، هضم‌کننده یا حلال‌های شیمیایی استفاده شد و سپس محلول حاصل با استفاده از دستگاه استیرر (همگن گردید در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت). در ادامه عمل جدایش فاز توسط دستگاه سانتریفیوژ (به مدت زمان و دور مشخص) انجام گرفت. محلول به دست آمده فیلتر گردیده و سپس ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه می‌شود، در آخر ۰/۱ میلی‌لیتر دی‌کرمات پتاسیم به عنوان نگهدارنده به محلول اضافه شد.

مراحل مختلف این روش عبارتند از:

۱-مرحله‌ای اول (فاز انحلال پذیر در آب یا F1): در این مرحله ابتدا به تعداد هر لوله فالكون مورد استفاده دستگاه سانتریفیوژ (در اینجا ۴ عدد) ۵ گرم از نمونه پودر باطله زغال سنگ وزن شد و در ادامه ۳۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. به منظور همگن سازی محلول آب و پودر باطله های زغال سنگ از دستگاه استیرر (به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق) استفاده شد (شکل ۳-۳ الف). سپس لوله های فالكون جهت جداسازی به دستگاه تجزیه سانتریفیوژ (۲۰ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه) انتقال داد شد (شکل ۳-۳ ب و ج). در پایان سانتریفیوژ محلول حاوی فاز کاتیون ها به دست آمد.

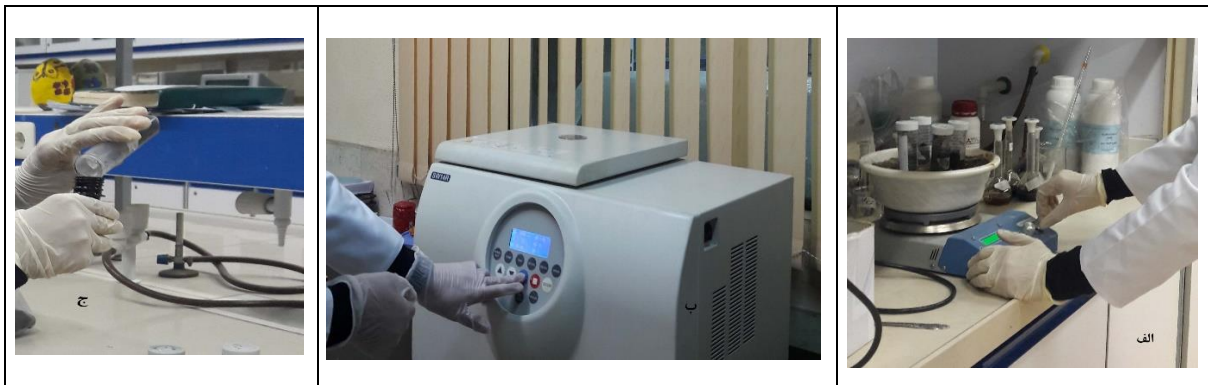


شکل (۳-۲) مراحل استخراج ترتیبی بر اساس روش ژنگ و همکاران (Zheng et al., 2008)

۲- مرحله دوم (فاز تبادل پذیر یا F2): در این مرحله ۳۰ میلی لیتر آمونیوم استات ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) به جامد باقی مانده از مرحله قبل اضافه شده و مانند مرحله قبل همگن سازی توسط دستگاه استیرر و جداسازی

توسط دستگاه سانتریفیوژ انجام شد. سپس ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد و بعد از فیلتر شدن محلول ۰/۱ میلی لیتر دی کرمت پتاسیم ۱۰٪ به عنوان نگهدارنده به آن اضافه گردید.

۳-مرحله سوم (فاز متصل به ماده آلی یا F3): در این مرحله، ۲۰ میلی لیتر کلروفرم (CHCl_3) به جامد باقی مانده از مرحله قبل اضافه شد. با استفاده از دستگاه استیرر (به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق) همگن سازی



شکل (۳-۳) الف استیرر ب) سانتریفیوژ و ج) تفکیک محلول از جامد

محلول انجام شده و در ادامه با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ (۲۰ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه) جداسازی صورت گرفت. در ادامه ۱۲ میلی لیتر تیزاب سلطانی و ۳ میلی لیتر اسید فلئوریدریک به آن اضافه گردید. سپس محلول به دست آمده، فیلتر شده و ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. و در آخر نیز ۰/۱ میلی لیتر دی کرمت پتاسیم ۱۰٪ نرمال به عنوان محلول نگهدارنده به آن اضافه شد.

۴-مرحله چهارم (فاز متصل به کربنات ها یا F4): در این مرحله ۲۰ میلی لیتر هیدروکلریک ۰/۵٪ به جامد باقی مانده از مرحله قبل اضافه شد، با استفاده از دستگاه استیرر (به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق) همگن سازی محلول انجام شد، و در ادامه با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ (۲۰ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه) جداسازی صورت گرفت.

۵-مرحله پنجم (فاز متصل به سیلیکات ها یا F5): در این مرحله به جامد باقی مانده از مرحله چهارم ۲۰ میلی لیتر برموفرم (CHBr_3) اضافه شد و توسط دستگاه استیرر (به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق) همگن سازی محلول انجام گردید، و در ادامه با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ (۲۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه)

جداسازی صورت گرفت. در ادامه ۱۲ میلی لیتر تیزاب سلطانی و ۳ میلی لیتر اسید فلئوریدریک به آن اضافه شد.

۶- مرحله ششم (فاز متصل به سولفیدها یا F6): در این مرحله به جامد باقی مانده از مرحله قبلی ۱۲ میلی لیتر تیزاب سلطانی (HNO₃/HCl:3/1) و سپس ۳ میلی لیتر اسید فلئوریدریک اضافه شده و محلول به دست آمده فیلتر گردید (Zheng et al., 2008).

۳-۳- تعیین غلظت کل عناصر در نمونه های زغال سنگ

به منظور انجام تجزیه شیمیایی نمونه های زغال سنگ، از هر نمونه حدود ۳۰ گرم زغال سنگ عبور داده شده از الک ۲۳۰ مش (قطر کمتر از ۶۳ میکرون) جدا و برای تعیین غلظت عناصر توسط دستگاه طیفسنج جذب اتمی ICP-MS به آزمایشگاه مرکز تحقیقات شرکت کانساران بینالود ارسال گردید.

۳-۴- کانی شناسی نمونه های زغال سنگ

به منظور تعیین کانی شناسی زغال سنگ، نمونه های مورد مطالعه پس از پودر شدن و عبور دادن از الک ۶۳ میکرون، به آزمایشگاه XRD دانشکده معدن دانشگاه صنعتی شاهرود ارسال و آنالیز گردیدند.

۳-۵- محاسبه ضریب غنی شدگی عناصر بالقوه سمی در نمونه های باطله

برای محاسبه ضریب تمرکز یا غنی شدگی (Concentration coefficient یا CC) فلزات مورد مطالعه در زغال سنگ از رابطه زیر استفاده شد (Finkelman, 1995):

$$CC = \text{Average samples} / \text{World coal} \quad \text{رابطه ۳-۱}$$

که در آن Average samples متوسط غلظت عنصر مورد نظر در نمونه زغال سنگ و World coal متوسط غلظت همان فلز در زغال سنگ های جهانی است. بر اساس نظریه دای و همکاران (Dai et al., 2012) غنی شدگی عناصر کمیاب در زغال سنگ ها به ۶ رده طبقه بندی می شود: غنی شدگی غیر معمول (CC

100 >، غنی‌شدگی مهم (100 > CC > 10)، غنی‌شدگی (10 < CC < 5)، کمی غنی‌شدگی (CC < 2) >، 5 <، نرمال (2 < CC < 0.5) و تهی‌شدگی (CC < 0.5)، نسبت غلظت عناصر کمیاب در نمونه‌های زغال‌سنگی در مقایسه با میانگین زغال‌سنگ‌های جهان (Ketris and Yudovich., 2009) با CC مشخص می‌شود.

۳-۶- محاسبه درصد بازیافت (Recovery Percentage)

به منظور بررسی دقت و صحت نتایج به دست آمده در طی فرآیند استخراج ترتیبی، مجموع غلظت فلزات استخراج شده توسط حلال و اسیدها شیمیایی با استفاده از روش استخراج ترتیبی، با نتایج به دست آمده از تجزیه غلظت کل فلزات مقایسه و درصد بازیافت (R) فلزات مورد مطالعه از رابطه (۳-۴) محاسبه گردید (Rao et al., 2007):

$$R = \frac{(C_{F1} + C_{F2} + \dots + C_{Fn})}{C_{Total}} \times 100 \quad \text{رابطه ۳-۴}$$

در این رابطه C_{Total} غلظت کل فلز و C_F غلظت فلز در هر یک از فازهای استخراج شده است.

۳-۷- ضریب تحرک‌پذیری فلزات سنگین

میزان تحرک‌پذیری عناصر شیمیایی وابسته به نحوه حضور یا گونه‌سازی آنها در ترکیب ماده است. زیرا عناصر می‌توانند در چندین فرم شیمیایی و با قدرت پیوند متفاوت، حضور داشته باشند. بنابراین، همه فلزات ویژگی شیمیایی و فیزیکی یکسانی ندارند، در نتیجه با توجه به ویژگی‌های مختلف مانند: تحرک‌پذیری، واکنشگری، انحلال‌پذیری، سمیت و زیست‌دسترس‌پذیری در گروه‌های متفاوت طبقه‌بندی می‌شوند. بنابراین به منظور ارزیابی تحرک‌پذیری و انحلال‌پذیری فلزات سنگین با استفاده از نتایج آزمایش استخراج ترتیبی ضریب تحرک‌پذیری را محاسبه می‌کنند. برای تعیین ضریب تحرک‌پذیری فازهای استخراج ترتیبی را به دو دسته فاز یا بخش تحرک‌پذیر و فاز یا بخش ساکن طبقه‌بندی می‌کنند، فازهای تبادل‌پذیر و متصل به کربنات،

ضعیف‌ترین پیوندها و بالاترین تحرک را دارا می‌باشند. بنابراین ضریب تحرک‌پذیری، و تحرک بالقوه فلزات در ترکیبات مانند زغال‌سنگ، باطله‌ها، خاک، و رسوب را می‌توان از رابطه (۲-۳) محاسبه کرد.

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{(F_1 + F_2 + \dots + F_n)} \quad \text{رابطه ۲-۳}$$

که در آن MF فاکتور یا ضریب تحرک‌پذیری (Mobility Factor)، $F_1 + F_2$ بیانگر مجموع غلظت فلزات در فازهای متحرک (فازهای اول و دوم استخراج ترتیبی) به مجموع کل فازها است (Narwal and Singh 1998).

۳-۸-۳- کد ارزیابی خطر (Risk Asssment Code)

به منظور ارزیابی خطر زیست‌محیطی مرتبط با آلودگی فلزات سنگین در نمونه‌های باطله‌های زغال‌سنگ، از کد ارزیابی خطر (RAC) استفاده شد. بر اساس این ضریب، می‌توان توانایی اتصال بین فلزات و فازهای ژئوشیمیایی مختلف در زغال‌سنگ و توانایی فلزات در رهاسازی و ورود به زنجیره غذایی را سنجید. برای محاسبه کد ارزیابی ریسک، طبق رابطه (۳-۳) از مجموع درصد فلزات در فازهای اول و دوم استفاده می‌شود.

$$RAC = \sum F_1 + F_2 \quad \text{رابطه ۳-۳}$$

برای کد ارزیابی خطر، رده‌بندی زیر توسط پرین و همکاران (Perin et al., 1985) ارائه شده است:

جدول (۲-۳) رده‌بندی کد ارزیابی ریسک اکولوژیکی (Perin et al., 1985)

RAC	سطح (%)
بدون ریسک	< ۱
ریسک پایین	۱-۱۰
ریسک متوسط	۱۱-۳۰
ریسک بالا	۳۱-۵۰
ریسک خیلی بالا	> ۵۰

۳-۹- ارزیابی پتانسیل آلوده‌کنندگی باطله‌های زغال‌سنگ

به منظور ارزیابی آلودگی باطله‌های زغال‌سنگ، با استفاده از نتایج آنالیز استخراج ترتیبی، می‌توان از ضریب آلودگی انفرادی و ضریب آلودگی کلی نیز استفاده کرد. ضریب آلودگی انفرادی عناصر از رابطه زیر (۳-۵) محاسبه می‌شود:

$$\text{ICF} = \sum \text{non-residual fractions} / \text{the residual fraction} \quad \text{رابطه ۳-۵}$$

منظور از فازهای غیرباقی‌مانده فازهای تبادل‌پذیر/انحلال‌پذیر در آب، متصل به کربنات، متصل به ماده آلی و سیلیکات‌ها است (فرقانی و مر ۱۳۹۱).

۳-۱۰- روش تحلیل خوشه‌ای (Cluster Analysis)

آنالیز خوشه‌ای یکی از انواع روش‌های آماری چند متغیره است، که در مطالعات ژئوشیمیایی و زیست‌محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در آنالیز خوشه‌ای هدف اصلی طبقه‌بندی متغیرها و کشف گروه‌های از داده‌ها بر اساس ویژگی مشابه آنها است. در این روش در حقیقت داده‌های اولیه به یک سری گروه یا خوشه‌های اصلی که دارای حداکثر تشابه داخل خوشه‌ای و حداکثر تفاوت بین خوشه‌ای هستند طبقه‌بندی می‌شود (McKenna, 2003).



فصل چهارم

خلط کل و کوزه سازی فلزات سنگین در نمونه های

زغال سنگ



۴-۱- بررسی غلظت کل و توزیع فلزات سنگین در نمونه‌های باطله زغال سنگ

عناصر کمیاب که فلزات سنگین در زمره آنها قرار می‌گیرند، عناصری هستند که در مقادیری بین ۰/۱ تا ۱ درصد وزنی در زغال سنگ‌ها یافت می‌شوند و غلظت آن‌ها برحسب ppm یا یک بخش در میلیون گزارش می‌شود (Swaine, 1990). عناصر کمیاب در زغال سنگ‌ها به هر دو شکل آلی و غیر آلی حضور دارند و بیشتر این عناصر به طور همزمان در هر دو شکل رخ می‌دهند. سوختن زغال سنگ، فروشویی یا آبشویی باطله‌های زغال سنگ همراه با عملیات معدنکاری باعث آزاد شدن این عناصر می‌شود که در صورت رها شدن در محیط می‌توانند باعث آلودگی بخش‌های مختلف محیط شوند (Swaine & Goodarzi, 1995; Finkelman & Gross, 1999). برخی از عناصر کمیاب مانند Zn, Ni, Cu, Cr, Cd, Pb و As می‌توانند در جریان استخراج، آماده‌سازی و سوختن زغال سنگ سبب آلودگی‌های شدید محیط‌زیست شوند (Finkelman, 2002). فینکلمن (Finkelman, 1995) در حدود ۲۵ عنصر کمیاب در زغال سنگ‌ها را تحت عنوان عناصر اولویت‌دار از نظر زیست‌محیطی معرفی نموده است. این عناصر شامل Zn, B, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, F, Pb, Hg, Mn, Ni, Mo, P, Se, Ag, Tl, Th, Sn, V, U, Sb, As, Ba, Be می‌باشند. سواپن (Swaine, 1995) نیز عناصر کمیاب را در زغال سنگ به دو دسته عناصر با اهمیت زیست‌محیطی اولیه (مانند As, Pb, Cd, Ni, Cr) و عناصر با اهمیت زیست‌محیطی ثانویه (مانند Cu, U, Zn, V, Be, B) تقسیم‌بندی نمود. بر اساس قانون هوای پاک آمریکا (Air Clean Act) که در سال ۱۹۹۰ ارائه شده از میان عناصر دارای پتانسیل زیست‌محیطی خطرناک، فلزات و شبه فلزات Se, Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Ni, Mn, Hg, Pb و همچنین عناصر رادیواکتیو U و Th جزو آلوده‌کننده‌های بالقوه خطرناک به شمار می‌آیند.

آمار توصیفی غلظت کل فلزات سنگین، در هر یک از نمونه‌های مورد مطالعه، در جدول ۴-۱ آورده شده است. همچنین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌ها با مقادیر متناظر آنها در زغال سنگ‌های جهانی و همچنین در پوسته زمین مقایسه گردید (جدول ۴-۲). در زیر به تغییرات غلظت هر یک از این فلزات پرداخته می‌شود.

جدول (۴-۱) آمار توصیفی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های باطله‌های زغال‌سنگ برداشت‌شده از محل دپو باطله‌های مختلف (مقادیر بر حسب mg/kg)

عنصر	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	As	Cr
MC1	۲۴/۷	۱۲/۳۳	۶۲/۱	۶۰	۵۱	۱۲/۳۳	۱۶۴
MC2	۳۲/۷۱	۱۹/۴۱	۶۷/۹	۶۷	۸۷	۱۷/۲۹	۱۳۸
MC3	۳۱/۸۳	۱۲/۷۵	۶۴/۱	۶۷	۴۷	۰/۷۹	۲۰۲
MC4	۴۱/۰۴	۱۴/۵۳	۹۴/۵	۷۹	۵۸	۱۶/۱۵	۲۳۳
بیشینه	۴۱/۰۴	۱۹/۴۱	۹۴/۵	۷۹	۸۷	۱۷/۲۹	۲۳۳
کمینه	۲۴/۷	۱۲/۳۳	۶۲/۱	۶۰	۴۷	۰/۷۹	۱۳۸
میانگین	۳۲/۵۷	۱۴/۷۵۵	۷۲/۱۵	۶۸/۲۵	۶۰/۷۵	۱۱/۶۴	۱۸۴/۲۵

جدول (۴-۲) مقایسه غلظت فلزات مورد مطالعه با مقیاس‌های جهانی و میانگین غلظت فلزات در پوسته زمین

	MC1	MC2	MC3	MC4	WCR	CA	WCA
Cr	۱۶۴	۱۳۸	۲۰۲	۲۳۳	۰/۵-۶۰	۱۰۰	۱۰
As	۱۲/۳۳	۱۷/۲۹	۰/۷۹	۱۶/۱۵	-	۸/۱	۵
Zn	۵۱	۸۷	۴۷	۵۸	۳-۳۰۰	۷۰	۵۰
Cu	۶۰	۶۷	۶۷	۷۹	۰/۵-۵۰	۵۵	۱۵
Ni	۶۲/۱	۶۷/۹	۶۴/۱	۹۴/۵	۰/۵-۵۰	۷۵	۱۵
Cd	۱۲/۳۳	۱۹/۴۱	۱۲/۷۵	۱۴/۵۳	۰/۱-۳	۰/۲	۰/۳
Pb	۲۴/۷	۳۲/۷۱	۳۱/۸۳	۱۴/۰۴	۲-۸۰	۱۲/۵	۲۵

CA: Crustal Aaverage (Mason and Moore, 1982)

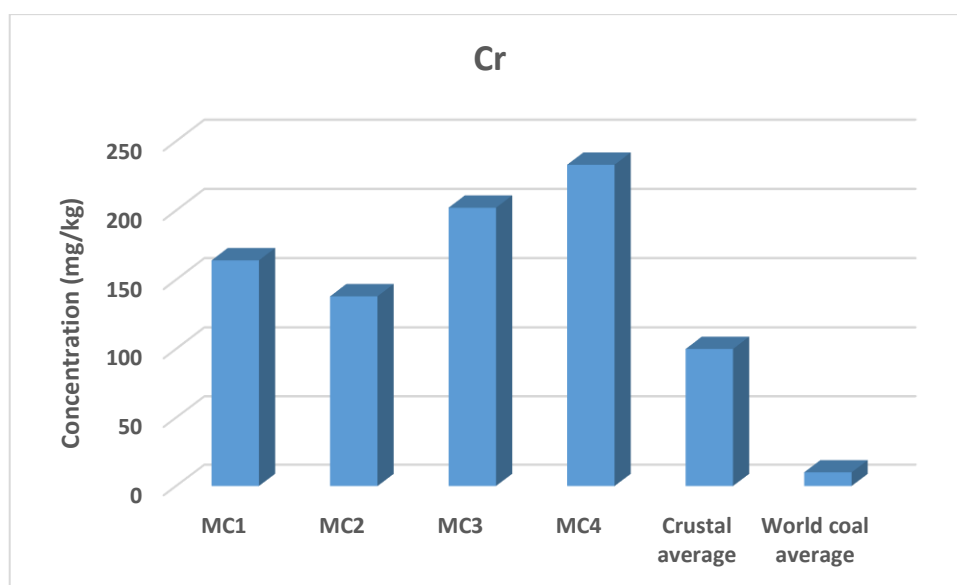
WCR: World Coal Range (Swaine, 1990)

WCA: World Coal Average (Ketris and Yudovich, 2009)

۴-۱-۱-۱- کروم

میانگین غلظت کروم در زغال‌سنگ‌های جهانی 10 mg/kg و در پوسته زمین 100 mg/kg است (Ketris and Yudovich, 2009; Mason and Moore, 1982). بیشترین غلظت کروم در باطله‌های مورد مطالعه 233 mg/kg (شماره ۴ باطله ۱۰ ساله) و کمترین غلظت آن 164 mg/kg (شماره ۱ باطله ۳۰ ساله) مشاهده می‌شود. میانگین کروم در نمونه‌های مورد مطالعه $184/25 \text{ mg/kg}$ است. همانطور که در

شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود، در همه نمونه‌ها، غلظت کروم بالاتر از مقادیر آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و پوسته است. همچنین مشخص شد که غلظت کروم در باطله‌های ۱۰ ساله (نمونه شماره ۳ و ۴) بیشتر از غلظت کروم در باطله‌های ۳۰ ساله (۱ و ۲) است. کروم معمولاً به شکل سه ظرفیتی و همراه با کانی‌های رسی، سولفیدها و یا بخش آلی زغال‌سنگ یافت می‌شود (Finkelman, 1981). در زغال‌سنگ‌هایی که حاوی غلظت بالایی از Cr هستند حتی کانی کرومیت هم یافت شده است (Ruppert et al., 1991).

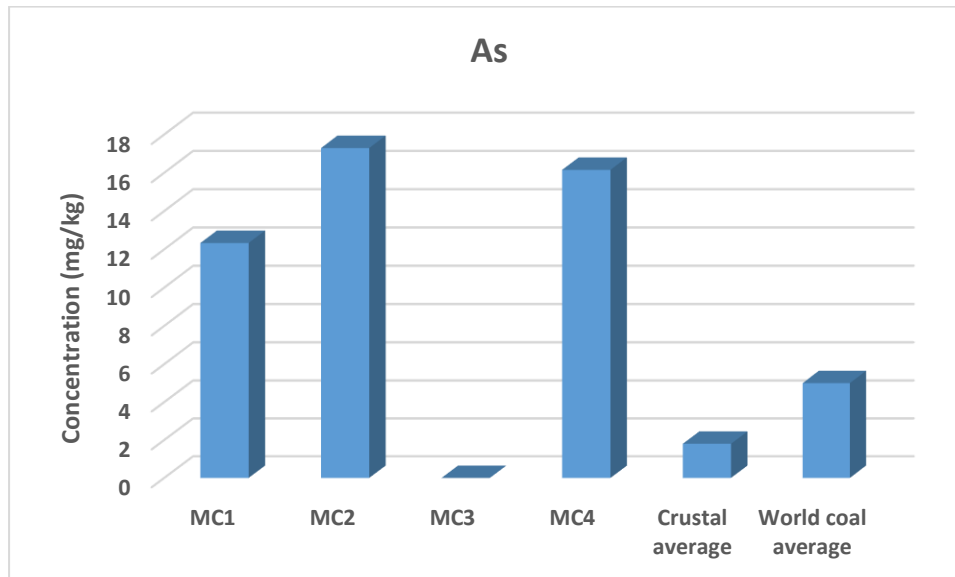


شکل (۴-۱) نمودار مقایسه کروم در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و میانگین پوسته‌ای

۴-۱-۲-آرسنیک

غلظت میانگین آرسنیک در زغال‌سنگ‌های جهانی 5 mg/kg و در پوسته زمین $1/8 \text{ mg/kg}$ است (Ketris) and Yudovich, 2009; Mason and Moore, 1982). با توجه با نتایج به دست آمده، غلظت آرسنیک در نمونه‌ها متغیر است به طوری که بیشترین غلظت آرسنیک $17/29 \text{ mg/kg}$ و کمترین آن $0/79 \text{ mg/kg}$ بدست آمد (میانگین $11/64 \text{ mg/kg}$). شکل ۴-۲ نمودار مقایسه آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه را با مقادیر استاندارد جهانی نشان می‌دهد. میانگین غلظت As، از میانگین جهانی و همچنین غلظت آن در پوسته زمین بیشتر است. اگرچه منشأ آرسنیک در زغال‌سنگ کانی پیریت است، و پیریت را

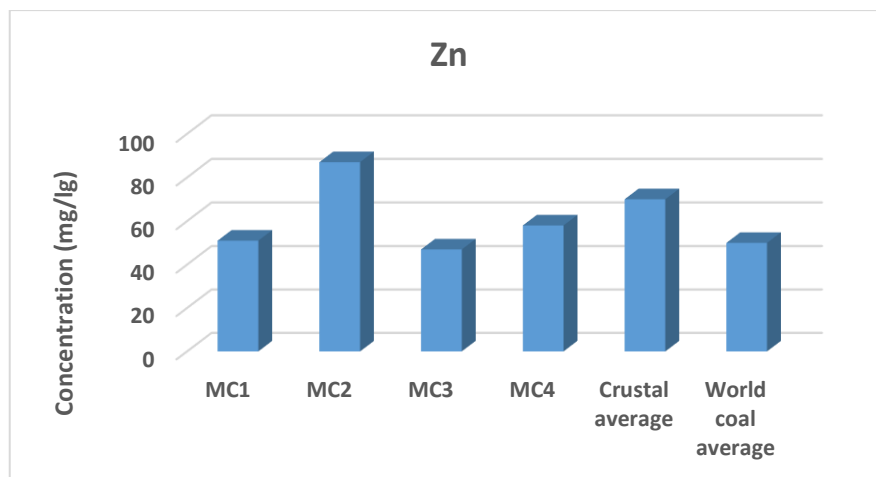
میزبان اصلی آرسنیک می‌دانند، اما در برخی از زغال‌سنگ‌ها منشأ آن به مواد آلی، ترکیبات رسی و حتی فسفات مرتبط است. هر چه درجه زغال‌شدگی بالاتر باشد از میزان آرسنیک زغال‌سنگ کاسته می‌شود (Finkelman et. al., 2017).



شکل (۴-۲) نمودار مقایسه آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و میانگین پوسته‌ای

۴-۱-۳- روی

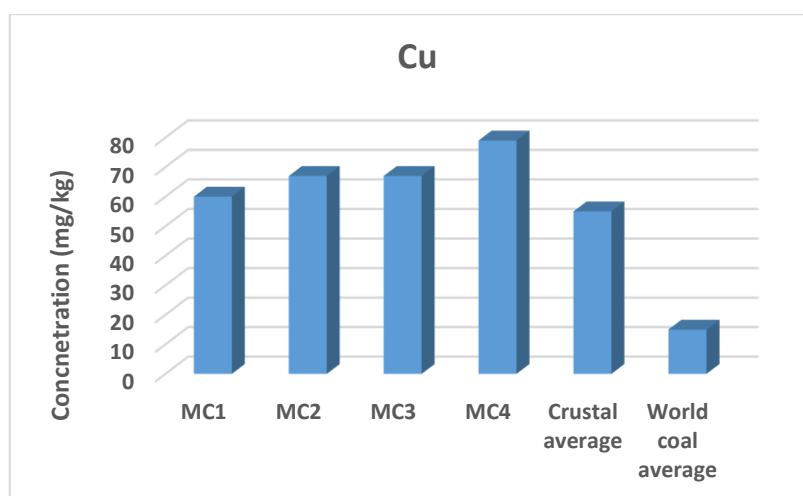
غلظت میانگین روی در زغال‌سنگ‌های جهانی 50 mg/kg و در پوسته زمین حدود 70 mg/kg است (Ketris and Yudovich, 2009; Mason and Moore, 1982). بیشترین غلظت روی در باطله‌های مورد مطالعه، 87 mg/kg (باطله ۲، ۳۰ ساله)، کمترین غلظت آن 47 mg/kg (باطله ۳، ۱۰ ساله) و میانگین آن $60/75 \text{ mg/kg}$ است. بنابراین بیشترین غلظت روی از مقیاس‌های مطرح جهانی بیشتر است و همچنین کمترین میزان غلظت آن از این مقیاس‌های معرفی شده کمتر است (شکل ۴-۳). روی طی فرآیند هوازگی زغال‌سنگ بسیار متحرک است و به راحتی توسط کربنات‌ها و یا ترکیبات آلی، به‌ویژه در حضور ترکیبات گوگردی جذب می‌شود. اسفالریت منشأ اصلی روی در زغال‌سنگ است ولیکن حضور آن در زغال‌سنگ به وجود کانی‌های سولفیدی دیگر چون پیریت نیز مربوط می‌شود (Finkelman et. al., 2017).



شکل (۳-۴) نمودار مقایسه روی در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و میانگین پوسته ای

۴-۱-۴-۴-مس

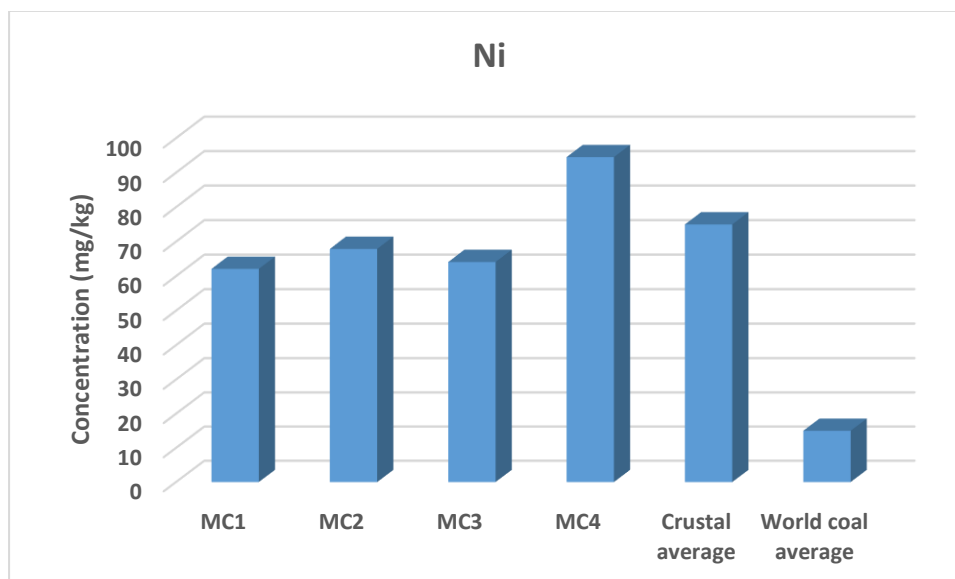
بیشترین غلظت مس در باطله‌های مورد مطالعه 79 mg/kg (شماره ۴) و کمترین غلظت آن 60 mg/kg (شماره ۱) مشاهده می‌شود. میانگین مس آنها $68/25 \text{ mg/kg}$ همانطور که در شکل ۴-۴ مشاهده می‌شود، در همه نقاط نمونه‌برداری، غلظت مس بالاتر از میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی (15 mg/kg) و پوسته بالایی (55 mg/kg) است. مس در زغال‌سنگ عمدتاً به صورت کانی کالکوپیریت و گاهی اوقات به صورت فازهای کربناته و یا آلی مشاهده می‌شود (Finkelman et al., 2017).



شکل (۴-۴) نمودار مقایسه مس در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و میانگین پوسته ای

۴-۱-۵- نیکل

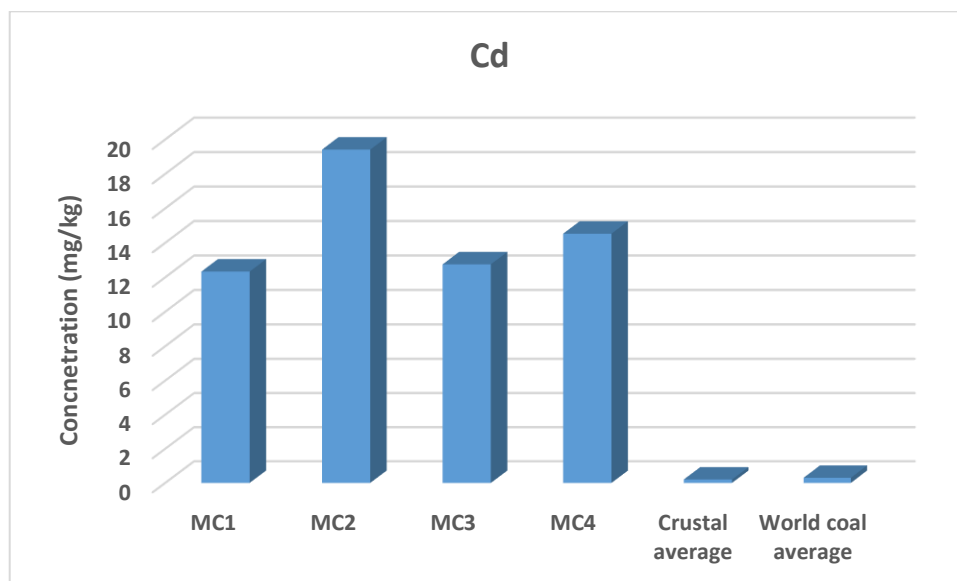
میانگین غلظت نیکل در زغال‌سنگ‌های جهانی 15 mg/kg ، در پوسته زمین 75 mg/kg و در زغال‌سنگ‌های جهانی 0.5 تا 50 mg/kg است (Ketriss and Yudovich, 2009; Mason and Moore, 1982). حداکثر غلظت نیکل در باطله‌های مورد مطالعه $94/5 \text{ mg/kg}$ (شماره ۴) و حداقل غلظت آن 62 mg/kg (شماره ۱) و همچنین میانگین نیکل آنها $72/15 \text{ mg/kg}$ است شکل ۴-۵ میانگین و حداقل میزان غلظت نیکل در نمونه‌ها از غلظت نیکل پوسته زمین کمتر است. حداکثر غلظت نیکل در نمونه‌ها ۶ برابر غلظت میانگین نیکل در زغال‌سنگ‌های جهانی است. نیکل در زغال‌سنگ‌ها با سولفیدها و مونوسولفیدها، سولفات‌ها و همچنین کربنات‌ها و مواد آلی در ارتباط است (Finkelman et. al., 2017).



شکل (۴-۵) نمودار مقایسه نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و میانگین پوسته ای

۴-۱-۶-کادمیم

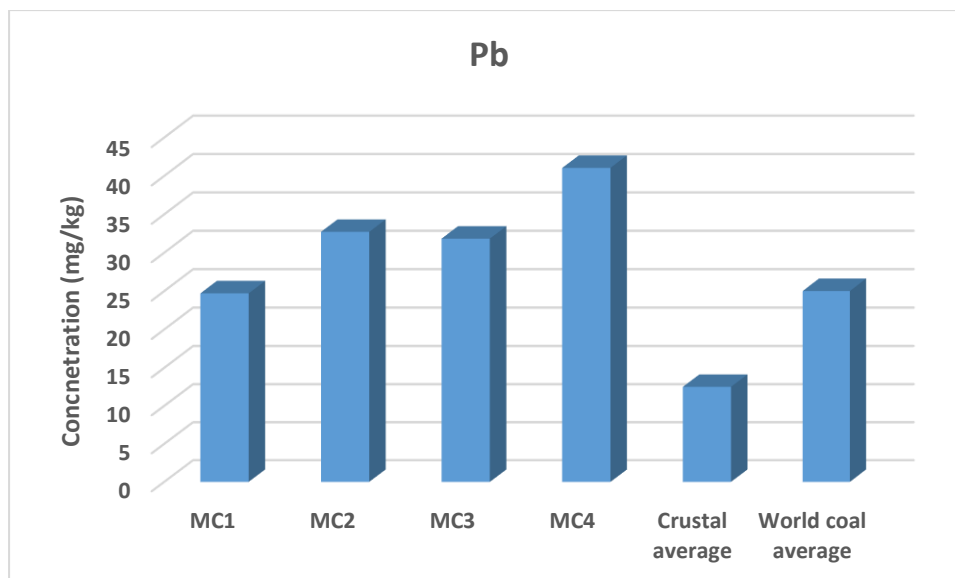
حداکثر غلظت کادمیم در باطله‌های مورد مطالعه، $19/41 \text{ mg/kg}$ ، حداقل غلظت آن $12/33 \text{ mg/kg}$ و میانگین غلظت آن $14/75 \text{ mg/kg}$ است (شکل ۴-۶). اختلاف غلظت کادمیم نمونه‌های مطالعه شده با میانگین غلظت جهانی قابل توجه است. اکثراً کادمیم زغال سنگ با اسفالریت همراه است، و نیز هر چه درجه زغال شدگی پایین باشد کادمیم آن بیشتر است.



شکل (۴-۶) نمودار مقایسه کادمیم در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین آن در زغال سنگ‌های جهانی و میانگین پوسته ای

۴-۱-۷-سرب

سرب در زغال سنگ به طور کلی با مواد معدنی زغال سنگ به ویژه کانی‌های سولفیدی گالن، پیریت، آلومینیوسیلیکات‌ها و کربنات‌ها در ارتباط است، زغال سنگ‌های کم سولفور معمولاً مقدار سرب کمی دارند. غلظت میانگین سرب در زغال سنگ‌های جهانی 25 mg/kg و در پوسته زمین $12/5 \text{ mg/kg}$ است (Ketriss and Yudovich, 2009; Mason and Moore, 1982). حداکثر و حداقل غلظت سرب در باطله‌های مورد مطالعه به ترتیب $41/04 \text{ mg/kg}$ و $24/7 \text{ mg/kg}$ و میانگین آن $32/57 \text{ mg/kg}$ است. در نمونه شماره ۴ غلظت سرب از سایر نمونه‌ها و همچنین از مقادیر آن در زغال سنگ‌های جهانی و پوسته بالایی بیشتر است (شکل ۴-۷).



شکل (۴-۷) نمودار مقایسه سرب در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و میانگین پوسته ای

۴-۲- ارزیابی کیفیت و شدت آلودگی باطله‌های زغال شویی در منطقه مورد مطالعه با

استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی

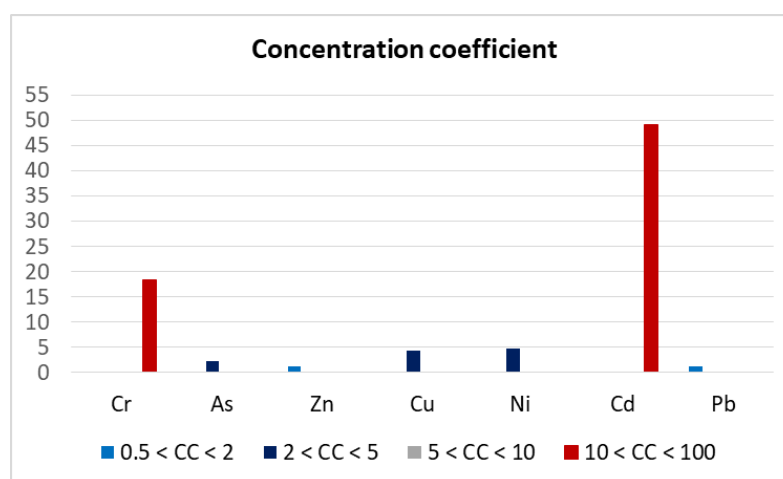
۴-۲-۱- ضریب غنی‌شدگی

دای و همکاران (Dai et al., 2012) درجه غنی‌شدگی عناصر کمیاب در زغال‌سنگ‌ها نسبت به میانگین غلظت آنها در زغال‌سنگ‌های جهانی را به ۶ رده طبقه‌بندی نموده‌اند: غنی‌شدگی غیرمعمول ($CC > 100$)، غنی‌شدگی مهم ($10 < CC < 100$)، غنی‌شدگی ($5 < CC < 10$)، کمی غنی‌شدگی ($2 < CC < 5$)، نرمال ($0.5 < CC < 2$) و تهی‌شدگی ($CC < 0.5$). از بین عناصر مورد مطالعه، سرب و روی در دره غنی‌شدگی نرمال؛ آرسنیک، مس و نیکل در رده کمی غنی‌شدگی و کروم و کادمیم در رده غنی‌شدگی مهم قرار می‌گیرند (جدول ۴-۳ و شکل ۴-۸). از آنجا که بخش اعظم زغال‌سنگ را ماده آلی تشکیل می‌دهد غنی‌شدگی اندک تا نرمال بیشتر عناصر در زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه نشان‌دهنده آفینیت بالایی فلزات مورد مطالعه به بخش معدنی (غیرآلی) زغال‌سنگ است. در حین فرایند تهیه کنستانتره در کارخانه زغال‌شویی از درصد خاکستر زغال‌سنگ کاسته می‌شود و به حداکثر ۱ تا ۱۵ درصد می‌رسد. این مسئله نشان می‌دهد که بخش آلی

زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه دچار تغلیظ شده و از درصد بخش معدنی کاسته می‌شود و بدین علت بیشتر فلزات غنی‌شدگی اندک تا متوسطی در زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه نشان می‌دهند.

جدول (۴-۳) رده‌بندی ضریب غنی‌شدگی فلزات در نمونه‌های باطله مورد مطالعه

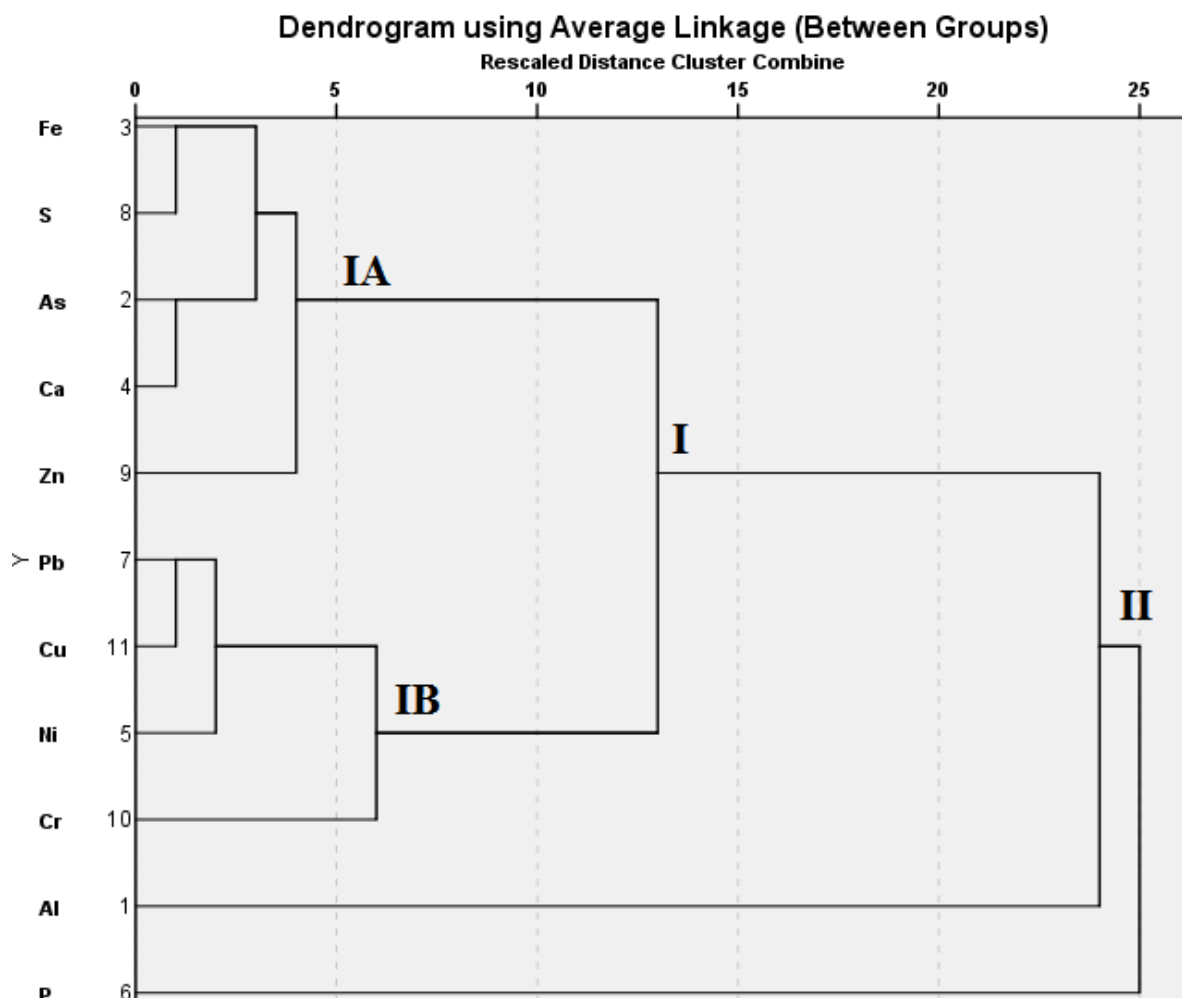
CC	Cr	As	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
$0.5 < CC < 2$			۱/۲۱				۱/۳
$2 < CC < 5$		۲/۳۲		۴/۲۸	۴/۸۱		
$5 < CC < 10$							
$10 < CC < 100$	۱۸/۴۲					۴۹/۱	



شکل (۴-۸) ضریب غنی‌شدگی فلزات در نمونه‌های باطله مورد مطالعه

به منظور بررسی رابطه بین فلزات مورد مطالعه با یکدیگر و برخی عناصر کمیاب و اصلی در زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه از خوشه‌بندی سلسه‌مراتبی با متد *Between-group linkage* و فاصله‌بندی همبستگی پیرسون *Perason correlation* استفاده شد. نمودار شاخه درختی حاصل از این روش در شکل ۴-۹ آورده شده است. بر اساس شکل بدست آمده ۲ خوشه اصلی را می‌توان تشخیص داد که در آن خوشه شماره ۱ (I) خود به دو زیرخوشه IA و IB قابل تفکیک است. زیرشاخه IA شامل Fe, S, As و Zn و زیرخوشه IB شامل Cr و Pb, Cu, Ni است که این دو زیرشاخه، خوشه اصلی I را تشکیل می‌دهند. قرارگیری این فلزات در یک گروه با S و Fe جالب توجه است چراکه نشان‌دهنده همبستگی بالای این فلزات با گوگرد (کل) و آهن

یعنی همان اجزا اصلی کانی پیریت است. آلومینیم و فسفر رابطه ضعیفی با یکدیگر و همچنین سایر عناصر نشان می‌دهند که بیانگر این است که کانی‌های حاوی آلومینیم (مانند کانی‌های رسی) و فسفر نقش کمی در تمرکز فلزات در زغال سنگ‌های مورد مطالعه داشته‌اند.



شکل (۴-۹) دندوگرام رابطه فلزات سنگین با برخی عناصر دیگر در نمونه‌های زغال سنگ

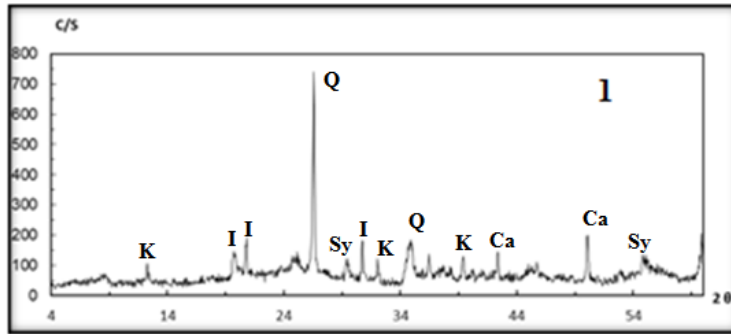
۴-۳- بررسی ترکیبات کانی‌شناسی باطله‌های زغال شویی

در جدول (۴-۴) کانی‌های تشخیص داده شده در نمونه‌های مورد مطالعه و پراش نگار هر چهار نمونه در شکل‌های ۴-۱۰، ۴-۱۱، ۴-۱۲ و ۴-۱۳ نشان شده است. کانی‌های موجود در باطله‌های کارخانه زغال شویی البرز شرقی، به ترتیب شامل کوارتز (SiO_2)، ایلیت $(\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH})_4)$ ، کائولینیت

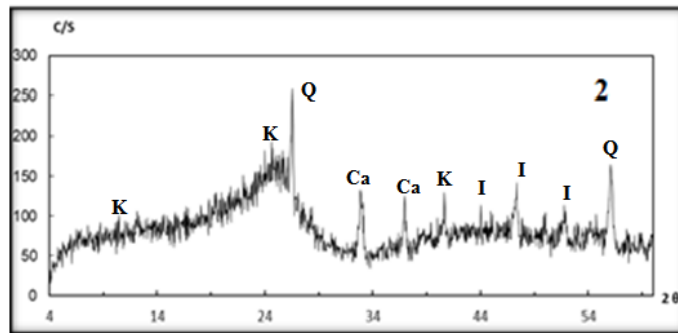
($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) و موسکویت ($(KAl_2Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)، کانی‌های کربناته شامل کلسیت ($CaCO_3$)، سیدریت و آنکریت ($Ca(Fe, Mg, Mn)CO_3$)؛ کانی سولفیدی کانی پیریت (FeS_2) و کانی سولفات ژیپس ($CaSO_4$) است. کوارتز در همه نمونه‌ها دیده می‌شود، اما پیریت در نمونه ۱ و ۲ دیده نمی‌شود، اما این مسئله دلیلی بر عدم وجود کانی پیریت نمی‌تواند باشد چراکه در روش پراش پرتو ایکس (XRD) کانی زیر ۵ درصد تشخیص داده نمی‌شود. ژیپس احتمالاً به صورت ثانویه و در اثر ته‌نشست سولفات حاصل از اکسیداسیون پیریت تشکیل شده است. به طور کلی کانی‌شناسی زغال‌سنگ بیشتر نشان‌دهنده محیط ژئوشیمیایی و فرایندهای دیاژنتیکی است که در حین و پس از فرایند زغالی شدن رخ می‌دهند. بر اساس نتایج بدست آمده در همه نمونه‌ها کوارتز و کانی‌های رسی (ایلیت و کائولینیت) وجود دارد. کوارتز در زغال‌سنگ معمولاً منشأ اتوژنیک، آواری و حتی اپی ژنتیک دارد در حالیکه کائولینیت در غالب موارد منشأ اتوژنیک دارد. منشأ ایلیت در زغال‌سنگ منحصراً آواری است. کانی‌های کربناته چون کلسیت، سیدریت و آنکریت در یک نمونه و کانی پیریت در دو نمونه از زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه مشاهده گردید. پیریت از نظر زیست‌محیطی یک کانی حائز اهمیت در زغال‌سنگ به حساب می‌آید چراکه اکسید شدن آن می‌تواند به تولید زهاب اسیدی معدن منتهی شود. ضمن آنکه بسیاری از فلزات سنگین و عناصر کمیاب نیز در زغال‌سنگ با فاز سولفیدی یا پیریت همراه هستند. کانی‌های کربناته غالباً نیز به صورت اپی ژنتیک و پس از نهشته شدن زغال‌سنگ در داخل رگه‌ها و شکستگی‌های موجود در آن رخ می‌دهند. این کانی‌ها در مقادیر بالا نقش مهمی در خنثی‌سازی زهاب اسیدی معدن دارند.

جدول (۴-۴) کانی‌های اصلی نمونه‌های باطله زغال‌سنگ برداشت شده از منطقه مورد مطالعه

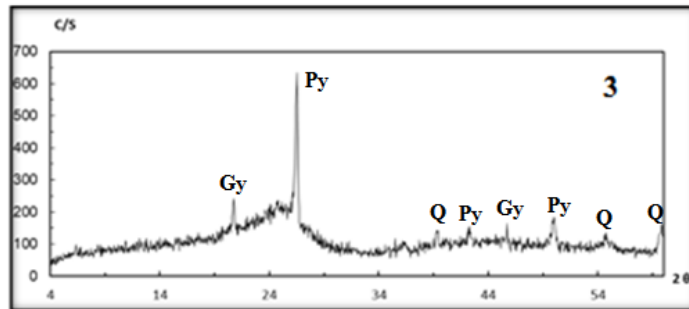
کانی‌های اصلی	نمونه‌ها
کوارتز، ایلیت، کائولینیت، کلسیت، سیدریت	۱
کوارتز، کائولینیت، کلسیت، ایلیت	۲
پیریت، کوارتز، ژیپس	۳
کوارتز، کائولینیت، کلریت، ایلیت، پیریت	۴



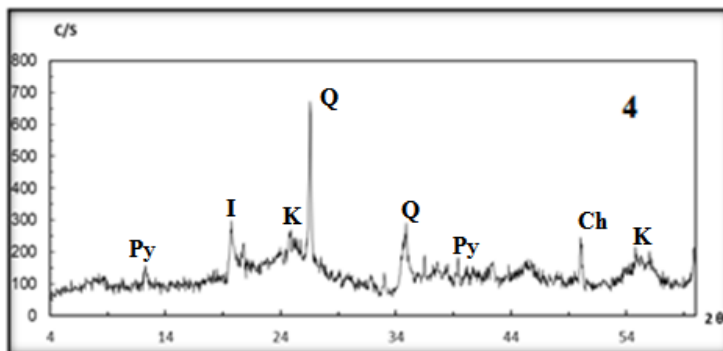
شکل (۴-۱۰) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۱ (Q: کوارتز، K: کائولینیت، I: ایلیت، Ca: کلسیت، Sy: سیدریت)



شکل (۴-۱۱) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۲ (Q: کوارتز، K: کائولینیت، I: ایلیت، Ca: کلسیت)



شکل (۴-۱۲) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۳ (Q: کوارتز، Py: پیریت، Gy: ژپس)



شکل (۴-۱۳) نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۴ (Q: کوارتز، K: کائولینیت، I: ایلیت، Ch: کلریت، Py: پیریت)

۴-۴-گونه پذیری فلزات سنگین در باطله‌های زغال سنگ

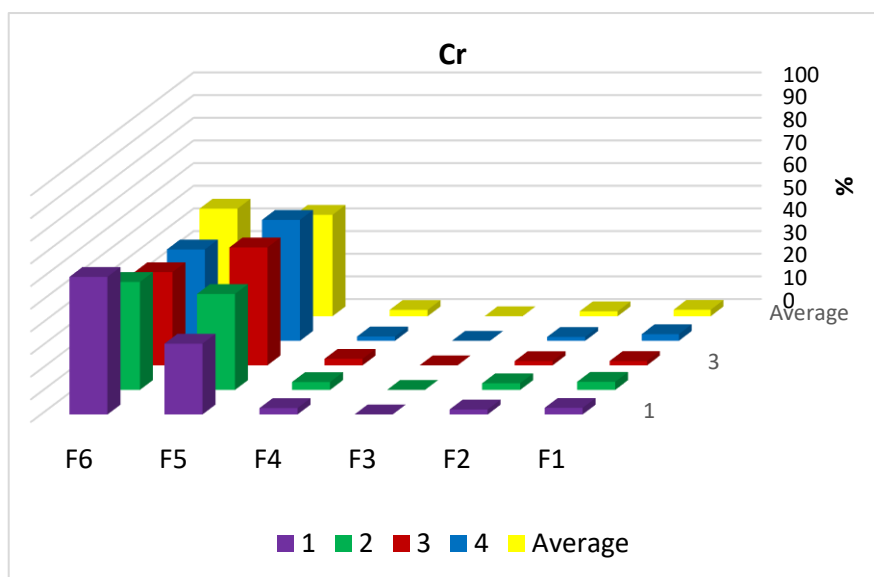
در پژوهش‌های زیست‌محیطی، بررسی و ارزیابی گونه‌سازی فلزات در فازهای مختلف زغال سنگ، به منظور پیش‌بینی رفتار آنها و همچنین تحرک پذیری این فلزات در محیط، نسبت به ارزیابی غلظت کل فلزات از اهمیت بیشتری برخوردار است.

با استفاده از روش‌های استخراج ترتیبی، می‌توان فلزات موجود در فازهای گوناگون زغال سنگ را تعیین و میزان تحرک پذیری و زیست‌دسترس پذیری آنها را محاسبه کرد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش استخراج ترتیبی به روش ژنگ و همکاران (۲۰۰۸)، گونه‌پذیری فلزات در ۴ نمونه باطله‌های زغال شویی مورد مطالعه و مشخص گردید. در ادامه نتایج آزمایش استخراج ترتیبی برای هر فلز آورده شده است.

۴-۴-۱-کروم

درصد همراهی عنصر کروم با فازهای مختلف در نمونه‌های باطله مورد مطالعه در (شکل ۴-۱۴) نشان داده و غلظت آنها در جدول (۴-۵) آورده شده است. بالاترین سهم کروم در فاز متصل به سولفید (۶۰/۷۱٪ و میانگین ۴۷/۴۵٪)، و پایین‌ترین سهم در فاز متصل به ماده آلی (۰/۰۰۸٪ و میانگین ۰/۰۲۲۵٪) قرار دارد. حضور کروم در زغال سنگ بیشتر به بخش کانی‌های رسی، سولفیدی و تا حدی با بخش آلی زغال سنگ مربوط است (Huggins et al., 2000). به طور کلی روند گونه‌پذیری کروم در باطله‌های زغال‌شویی به صورت زیر است:

$$F6 > F5 > F1 > F4 > F2 > F3$$



شکل (۴-۱۴) درصد کروم استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی

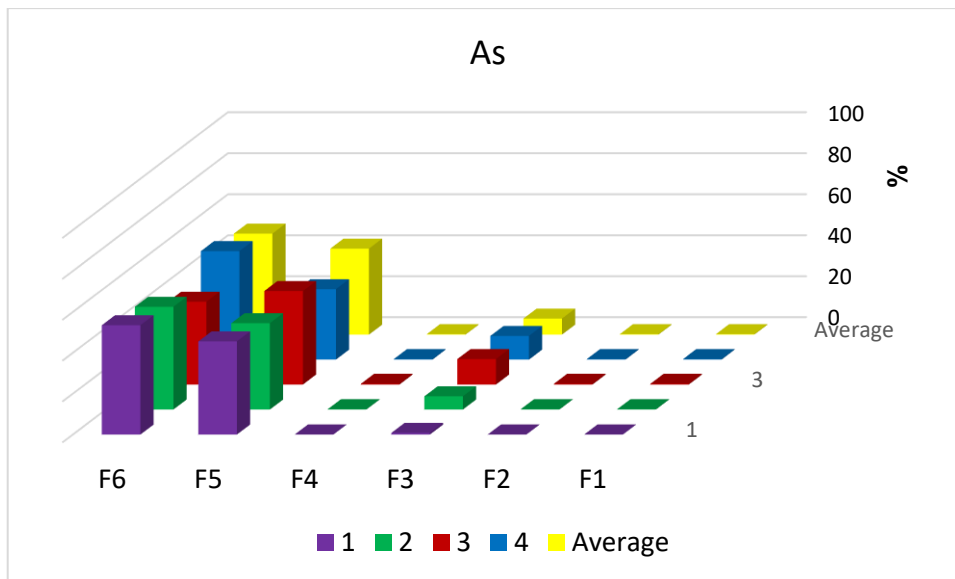
جدول (۴-۵) غلظت فلز کروم در فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر حسب mg/kg (محلول)

	۱	۲	۳	۴
F1	۶/۱۰	۳/۵۷	۱۱/۹۳	۲/۹۲
F2	۴/۱۹	۲/۹۳	۹/۹۰	۷/۷۵
F3	۰/۹۶۲	۰/۷۱۷	۰/۸۰۵	۲/۷۰
F4	۱۹/۰۲	۱۳/۴۹	۱۲/۹۰	۱۰/۹۱
F5	۴۵/۱۴	۴۲/۳۳	۶۶/۰۵	۴۴/۳۶
F6	۹۷/۲۷	۶۹/۶۴	۱۱۰/۱۵	۱۵۳/۳۲

۴-۲-۴-۴-آرسنیک

براساس نتایج استخراج ترتیبی بیشترین غلظت آرسنیک (۵۳/۳٪) در مرحله آخر (فاز متصل به سولفید) حضور دارد (شکل ۴-۱۵ و جدول ۴-۶). بعد از آن بیشترین غلظت آرسنیک (۴۵/۸٪)، از فاز سیلیکات‌ها استخراج شد. درصد بالایی از حضور آرسنیک در زغال‌سنگ بیشتر به وجود پیریت و کانی‌های رسی و بخش کمی نیز از آن به ترکیبات آلی و فسفات مربوط می‌شود (Zheng et al., 2008). روند گونه‌پذیری آرسنیک در باطله‌های زغال شویی به صورت زیر است:

$$F6 > F5 > F3 > F4 = F2 = F3$$



شکل (۴-۱۵) درصد آرسنیک استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی

جدول (۴-۶) غلظت آرسنیک در فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر حسب mg/kg (محلول)

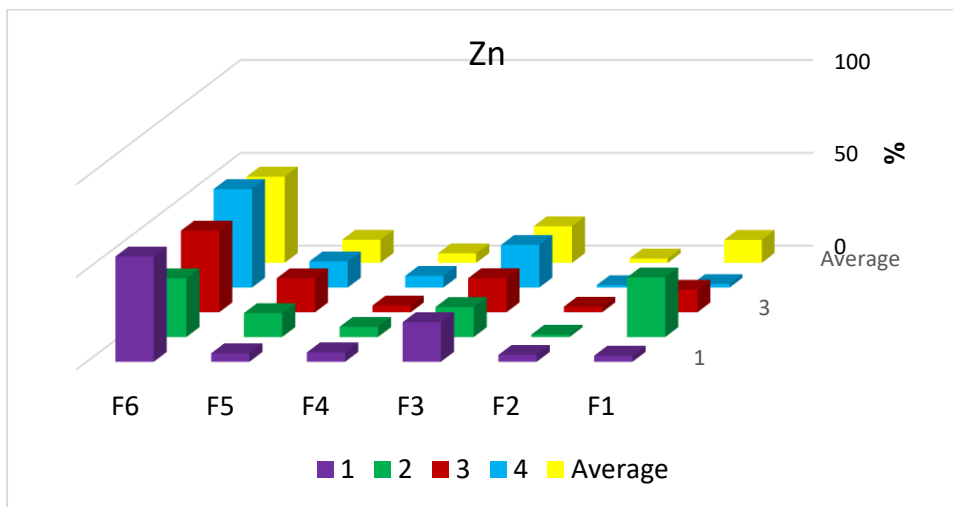
	۱	۲	۳	۴
F1	۰/۱۴	۰/۲۳	۰/۱۹	۰/۱۹
F2	۰/۴۳	۰/۲۳	۰/۱۶	۰/۲۸
F3	۰/۸۱	۳/۴۹	۰/۱۷	۲/۵۹
F4	۰/۴۱	۰/۲۳	۰/۱۳	۰/۱۱
F5	۴/۵۸	۵/۲۸	۰/۵۷	۵/۴۷
F6	۵/۵۰	۶/۲۹	۰/۴۹	۷/۰۴

۴-۴-۳- روی

شکل ۴-۱۶ و جدول ۴-۷ گونه‌سازی عنصر روی را در نمونه‌های باطله زغال شویی نشان می‌دهد. براساس نتایج به دست آمده، میانگین روی استخراج شده در مرحله سولفید ۴۶/۵٪ است. بالاترین میزان استخراج روی در فاز سولفیدی و فاز متصل به ماده آلی است.

حضور روی در زغال سنگ بیشتر به بخش کانی‌های پیریت، مشاهده می‌شود و مقدار کمی از آن در بخش آلی آن گزارش شده است (Orem and Finkelman, 2003). روند گونه‌پذیری روی در باطله‌های زغالشویی به صورت زیر است:

$$F6 > F3 > F5 > F1 > F4 > F2$$



شکل (۴-۱۶) درصد روی استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر حسب درصد

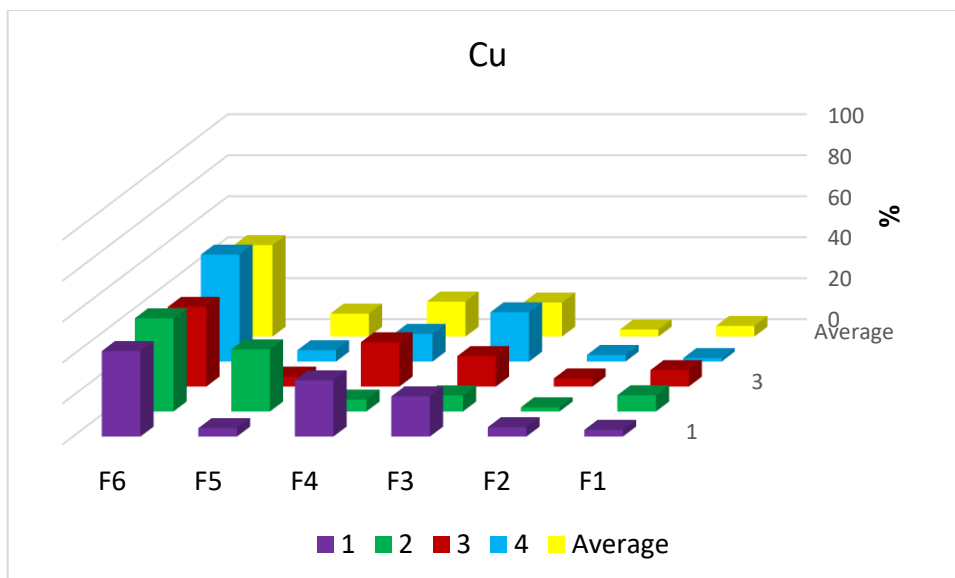
جدول (۴-۷) غلظت فلز روی در فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر حسب mg/kg (محلول)

	۱	۲	۳	۴
F1	۳/۲۸	۳۲/۲۳	۳/۲۳	۱/۹۰
F2	۳/۷۱	۱/۲۸	۳/۰۵	۱/۳۴
F3	۲۱/۴۰	۱۶/۲۳	۸/۴۵	۶/۰۵
F4	۵/۱۰	۵/۵۳	۳/۰۷	۴/۳۰
F5	۴/۶۰	۱۲/۹۳	۸/۳۸	۱۰/۱۵
F6	۲۲/۹۰	۱۹/۷۷	۲۴/۱۵	۳۳/۲۰

۴-۴-۴- مس

شکل ۴-۱۷ و جدول ۴-۸ گونه‌سازی فلز مس را در نمونه‌های باطله‌های زغال شویی مورد مطالعه، نشان می‌دهد. بالاترین درصد مس (۵۲/۲۹٪)، از فاز سولفید استخراج شد. پس از آن فازهای متصل به کربنات‌ها و ماده آلی بیشترین غلظت مس را نشان می‌دهند. حضور مس در زغال سنگ مرتبط به کالکوپیریت، سولفیدها و ترکیبات آلی است. روند گونه‌پذیری مس در باطله‌های زغالشویی به صورت زیر است:

$$F6 > F4 > F3 > F5 > F1 > F2$$



شکل (۴-۱۷) درصد روی استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی

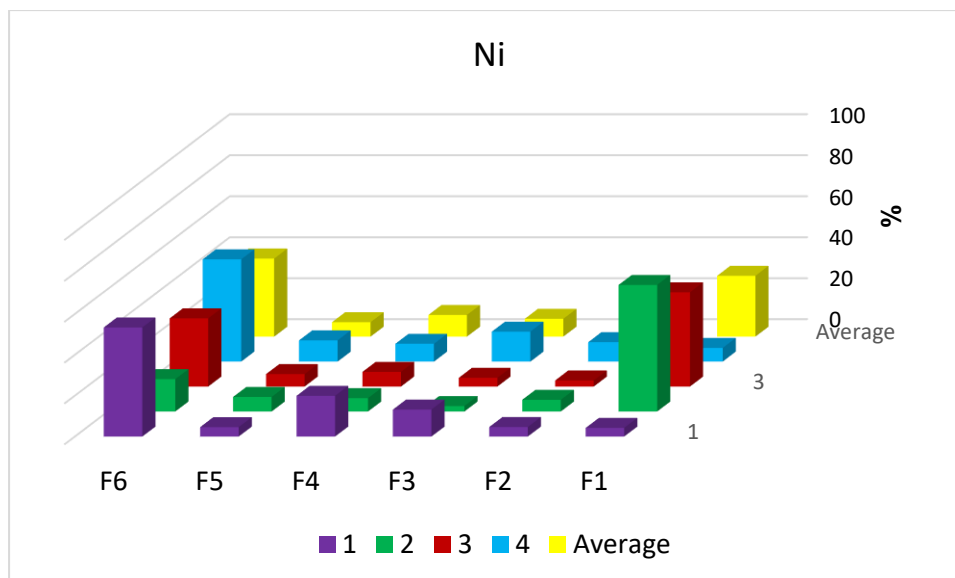
جدول (۴-۸) غلظت فلز مس در فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر mg/kg (محلول)

	۱	۲	۳	۴
F1	۳/۳	۸/۰۱	۹/۱۶	۵/۷۱
F2	۴/۶	۲/۰۷	۵/۱۱	۳/۲۶
F3	۹/۶۶	۷/۹۴	۱۱/۹۲	۱۴/۱۲
F4	۱۰/۵	۵/۸۷	۱۴/۷۰	۱۳/۶۱
F5	۱۴/۱۰	۲۲/۴۵	۹/۹۰	۵/۵۸
F6	۲۱/۸۴	۲۴/۹۴	۱۹/۰۳	۳۵/۲۹

۴-۴-۵-نیکل

شکل ۴-۱۸ و جدول ۴-۹ گونه‌سازی فلز نیکل را در نمونه‌های باطله‌های زغال شویی مورد مطالعه، نشان می‌دهد. بالاترین درصد نیکل (۵۳/۳۹٪)، از فاز سولفید استخراج شد. پس از آن بیشترین غلظت نیکل با فازهای تبادل‌پذیر، متصل به کربنات‌ها و متصل به ماده آلی مشاهده می‌شود. حضور نیکل در زغال‌سنگ مرتبط با ترکیبات مونوسولفیدی، سولفیدها و کربنات‌ها است (Moore and Esmaili, 2012). روند گونه‌پذیری نیکل در باطله‌های زغال شویی به صورت زیر است:

$$F6 > F1 > F4 > F3 > F5 > F2$$



شکل (۴-۱۸) درصد نیکل استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی

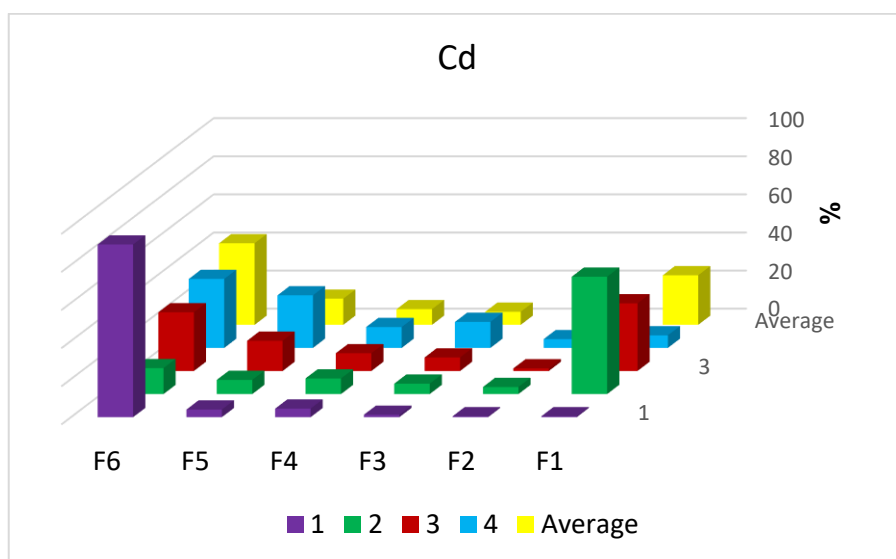
جدول (۴-۹) غلظت فلز نیکل در فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر حسب mg/kg (محلول)

	۱	۲	۳	۴
F1	۴/۲۳	۳۵/۹۸	۳۹/۱۳	۶/۷۰
F2	۴/۶۶	۵/۷۴	۲/۰۲	۹/۵۰
F3	۱۰/۲۰	۲/۶۹	۳/۳۱	۱۴/۶۵
F4	۱۳/۹۲	۶/۵۶	۵/۲۱	۸/۷۲
F5	۸/۶۰	۷/۱۴	۴/۱۰	۱۰/۳۸
F6	۲۳/۳۹	۱۰/۱۸۶	۱۰/۴۰	۴۵/۶۲

۴-۴-۶-کادمیم

درصد همراهی عنصر کادمیم با فازهای مختلف در نمونه‌های باطله مورد مطالعه در (شکل ۴-۱۹) نشان داده شده است. بالاترین سهم کادمیم در فاز متصل به سولفید (۹۰/۶٪ و میانگین ۴۲/۷۹٪)، و پایین‌ترین سهم در فاز متصل به کربنات‌ها (۳/۰۲٪ و میانگین ۵/۷۳٪) قرار دارد (جدول ۴-۱۰). حضور کادمیم در زغال سنگ بیشتر به وجود کانی‌های سولفیدی بویژه اسفالریت و پیریت برمی‌گردد (Swaine and Goodarzi, 1995). روند گونه‌پذیری کادمیم در باطله‌های زغال شویی به صورت زیر است:

$$F6 > F1 > F5 > F4 > F3 > F2$$



شکل (۴-۱۹) درصد کادمیم استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی

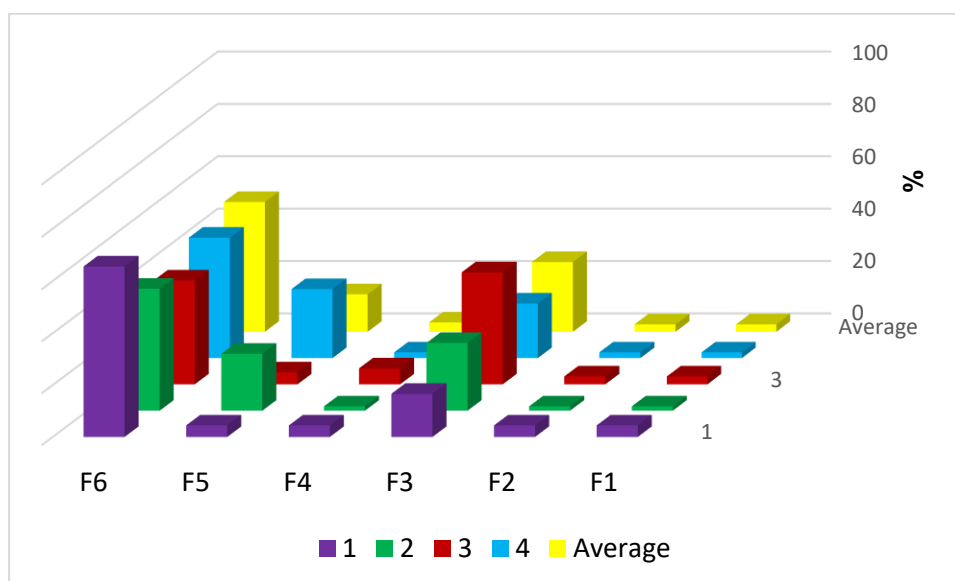
جدول (۴-۱۰) غلظت فلز کادمیم در فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر حسب mg/kg (محلول)

	۱	۲	۳	۴
F1	۰/۴۳	۹/۵۸	۴/۵۱	۱/۶۰
F2	۰/۴۳	۱/۳۰	۱/۱۰	۱/۶۰
F3	۱/۲۱	۱/۴۶	۱/۳۷	۱/۹۵
F4	۲/۴۶	۲/۱۹	۱/۴۵	۱/۲۰
F5	۱/۹۷	۱/۴۲	۲/۱۱	۲/۲۷
F6	۵/۶۷	۳/۵۸	۲/۸۹	۴/۳۸

۴-۴-۷-سرب

براساس نتایج استخراج ترتیبی بیشترین غلظت سرب (۶۵/۵۵٪ و میانگین ۴۲/۶۲٪) در مرحله آخر (فاز متصل به سولفید) حضور دارد (شکل ۴-۲۰ و جدول ۴-۱۱). بعد از آن بیشترین غلظت سرب با میانگین (۲۶/۶۹٪)، از فاز متصل به ماده آلی استخراج شد. به طور کلی درصد بالایی از حضور سرب در زغال سنگ بیشتر به وجود کانی‌هایی چون گالن، پیریت، سولفات‌ها، کربنات‌ها و سیلیکات‌ها مرتبط است و بخش کمی از آن نیز با ترکیبات آلی زغال سنگ همراه است (Swaine and Goodarzi, 1995). روند گونه‌پذیری سرب در باطله‌های مورد مطالعه به صورت زیر است:

F6 > F3 > F5 > F4 > F1 > F2



شکل (۴-۲۰) درصد سرب استخراج شده از فازهای مختلف ژئوشیمیایی

جدول (۴-۱۱) غلظت فلز سرب در فازهای مختلف ژئوشیمیایی بر حسب mg/kg (محلول)

	۱	۲	۳	۴
F1	۲/۴۳	۱/۵۸	۱/۵۱	۵/۶۰
F2	۳/۴۰	۳/۳۰	۱/۶۰	۴/۷۹
F3	۵/۲۱	۶/۴۶	۵/۳۷	۸/۹۵
F4	۱/۴۶	۱/۱۹	۲/۴۵	۴/۲۰
F5	۲/۹۷	۵/۴۲	۱/۱۱	۶/۲۷
F6	۹/۶۷	۱۳/۵۸	۱۸/۸۹	۱۲/۳۸

۴-۵- بررسی نقش اسیدها و حلال‌های مورد استفاده بر استخراج پذیری

(Extractibility) فلزات در نمونه‌های مورد مطالعه

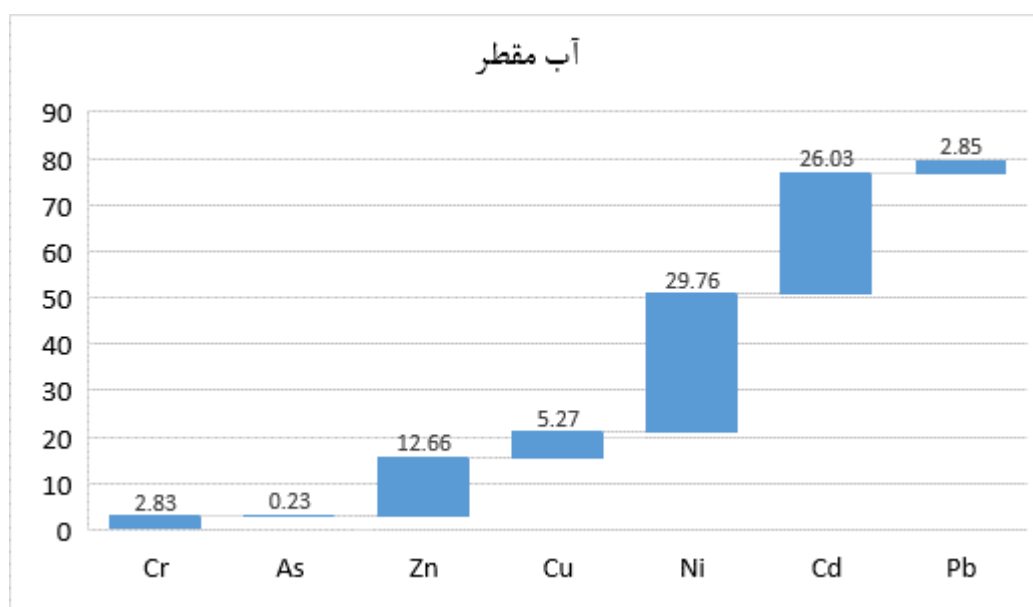
اسیدها و حلال‌های مورد استفاده در روش استخراج ترتیبی بر اساس روش ژنگ و همکاران (Zheng et al., 2008)

عبارت بودند از: آب مقطر، آمونیام استات ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{O}_2$)، کلروفرم (CHCl_3)، هیدروکلریک اسید

(HCl)، برموفرم (CHBr_3)، فلئوئوریدریک اسید (HF)، نیتریک اسید (HNO_3) و دی کرمات پتاسیم

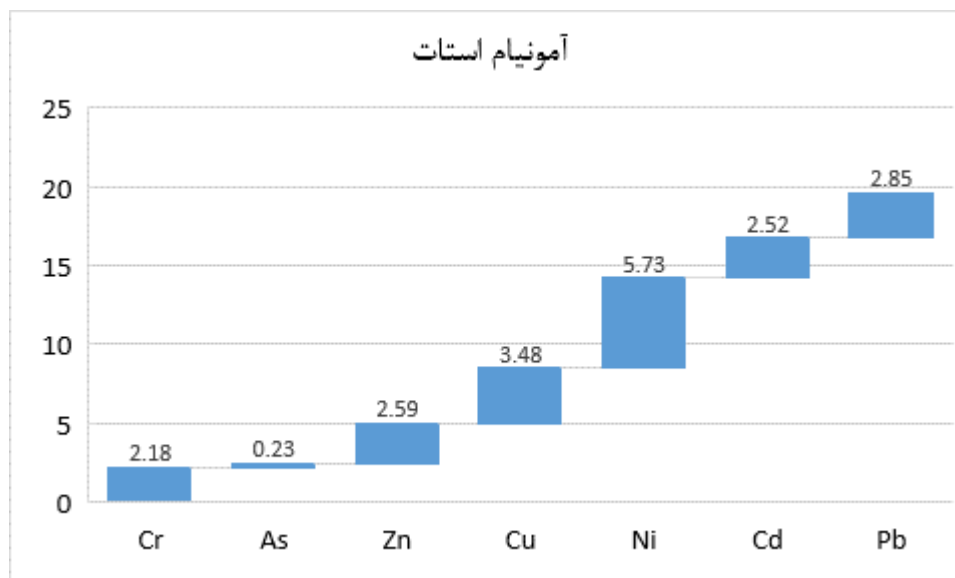
($K_2Cr_2O_7$). در ادامه به نقش هر کدام از این محلول و اسیدها در میزان استخراج پذیری عناصر سنگین در نمونه میانگین پرداخته می‌شود.

۱- استخراج فلزات سنگین از فاز اول با استفاده از آب مقطر (دوبار تقطیر) انجام گرفت. در این مرحله عناصری که دارای سست‌ترین یا ضعیف‌ترین پیوندها با اجزا اصلی زغال سنگ هستند جدا می‌شوند. در این مطالعه با توجه به نتایج به دست آمده شکل (۴-۲۱) بیشترین درصد حذف مربوط به فلز نیکل و کادمیم (به ترتیب ۲۹/۷۶ و ۲۶/۰۳ درصد) و کمترین میزان مربوط به آرسنیک (۰/۲۳ درصد) است.



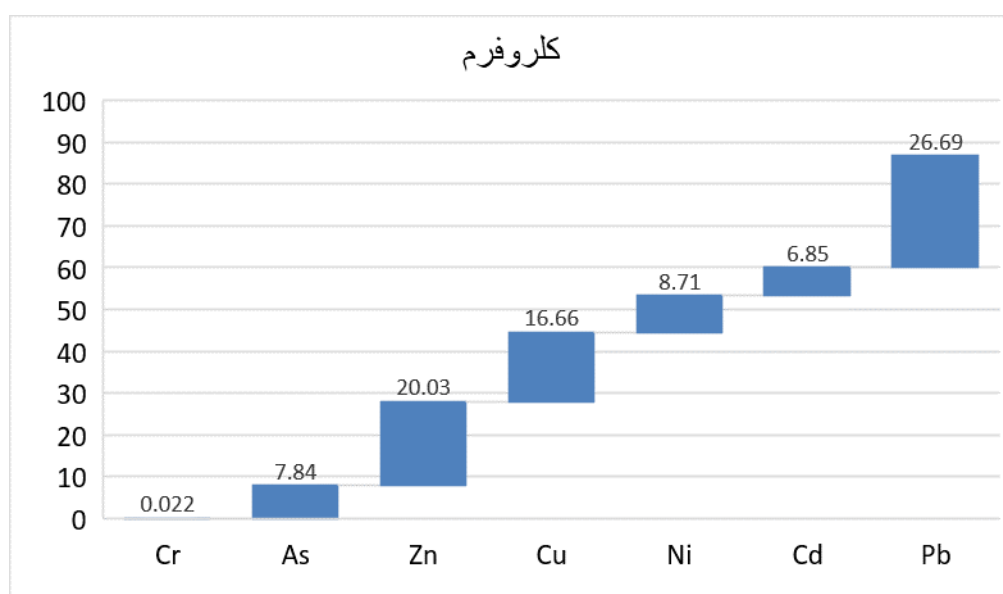
شکل (۴-۲۱) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله اول (فاز انحلال‌پذیر در آب) توسط آب مقطر

۲- حذف عناصر سنگین در فاز تبادل پذیر با استفاده از آمونیاک استات صورت گرفت. عناصری که در این فاز قرار دارند در اثر اسیدی شدن محیط یا کاهش pH جدا می‌شوند (Tessier et al., 1979). با وجود این که از نظر ساختاری فاز دوم از فاز اول مقاوم‌تر هستند ولی غلظت فلزات سنگین در این فاز نیز مانند فاز اول میزان کمی را به خود اختصاص می‌دهد. بر اساس شکل (۴-۲۲) بیشترین غلظت و کمترین غلظت به ترتیب مربوط به عناصر نیکل (۵/۷۳ درصد) و آرسنیک (۰/۲۳ درصد) است.



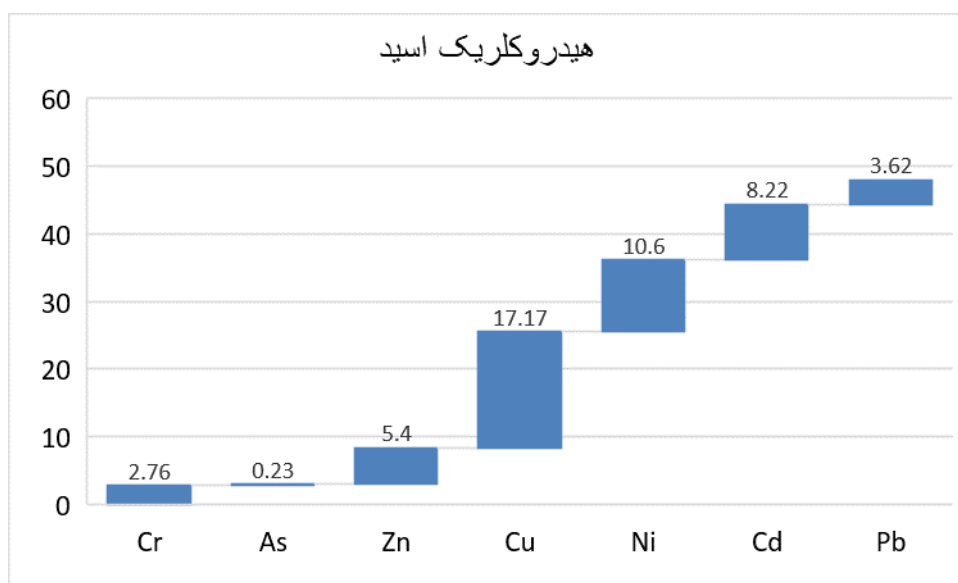
شکل (۴-۲۲) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله دوم (فاز تبادل پذیر) توسط آمونیوم استات

۳- استخراج عناصر سنگین در فاز متصل به ماده آلی زغال سنگ، با استفاده از کلروفرم به عنوان حذف کننده و نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید (تیزاب سلطانی) و فلوئوریدریک اسید به عنوان هضم کننده، انجام گرفت. با استفاده از این حلال ها ۲۶/۶۹ درصد از فلز سرب، ۱۶/۶۶ درصد از مس و کمترین میزان نیز از فلز کروم (۲۲/۰ درصد) استخراج گردید (شکل ۴-۲۳).



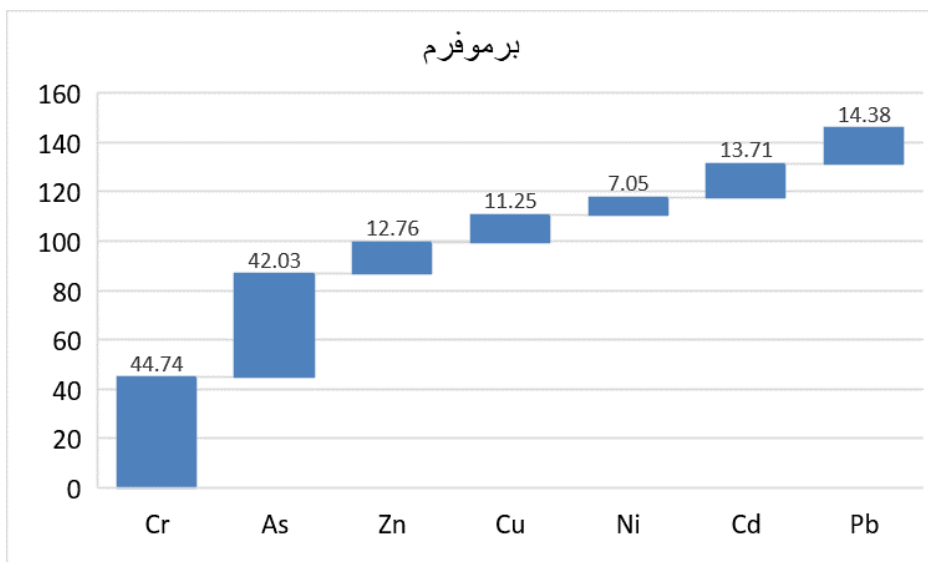
شکل (۴-۲۳) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله سوم (فاز متصل به ماده آلی) توسط کلروفرم

۴- حذف عناصر سنگین در فاز متصل به کربنات‌ها با استفاده از هیدروکلریک اسید صورت گرفت. در این فاز به طور کلی میزان استخراج فلزات چندان بالا نیست. با استفاده از هیدروکلریک درصد استخراج کروم نسبت به مرحله قبل افزایش یافته و در مقابل استخراج پذیری دو فلز سرب و روی کاهش یافته است. بر اساس شکل (۴-۲۴) بیشترین درصد حذف مربوط به مس (۱۷/۱۷ درصد) و کمترین میزان مربوط به شبه فلز آرسنیک است (۰/۲۳ درصد).



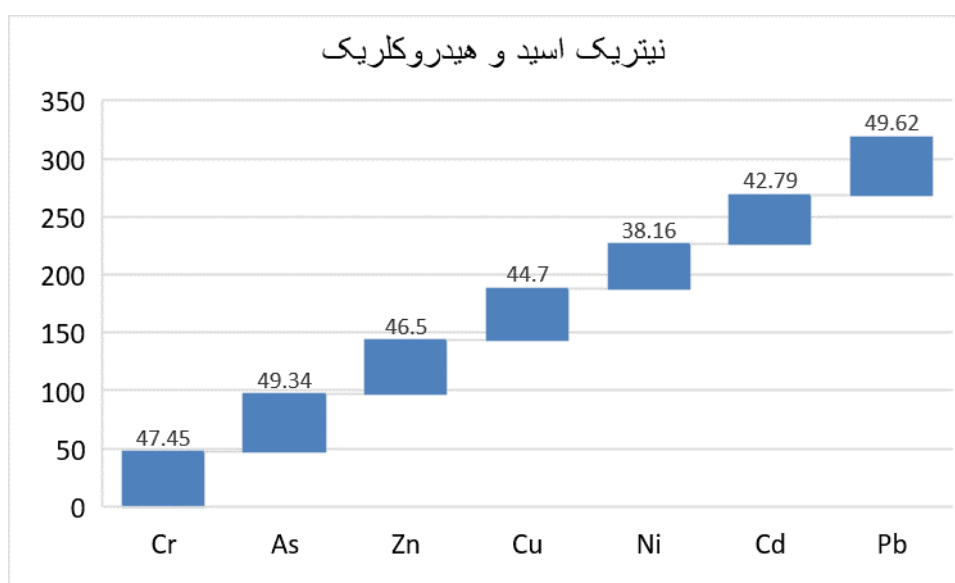
شکل (۴-۲۴) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله چهارم (فاز متصل به کربنات‌ها) توسط هیدروکلریک اسید

۵- حذف فلزات متصل به سیلیکات‌ها با استفاده از برموفرم به عنوان حذف‌کننده و همچنین نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید (تیزاب سلطانی) و اسید فلوئوریدریک جهت هضم نمونه استفاده شد. نتایج استخراج فلزات مقدار قابل توجهی از آرسنیک و کروم در این مرحله استخراج شد (به ترتیب ۴۲/۰۳ و ۴۴/۷۴ درصد). از میزان استخراج فلزات نیکل و مس در این مرحله کاسته شده و کمترین میزان استخراج برای فلز نیکل بدست آمد (شکل ۴-۲۵)



شکل (۴-۲۵) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله پنجم (فاز متصل به سیلیکات‌ها) توسط برموفرم

۶- حذف فاز متصل به سولفیدها با استفاده از اسید هیدروکلریک، نیتریک اسید و اسید فلوئوریدریک انجام گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد میزان قابل توجهی از عناصر سنگین در این فاز از ماده حذف شد به طوری که بین ۳۸ تا ۴۹ درصد غلظت کل همه فلزات از این فاز استخراج گردید (شکل ۴-۲۶). سرب، آرسنیک و کروم بیشتر درصد استخراج را در این مرحله نشان می‌دهند (به ترتیب ۴۹/۶۲، ۴۹/۳۴ و ۴۷/۴۵). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بخش اعظم فلزات در باطله‌های زغال‌سنگ به شکل سولفیدی حضور دارند هر چند درصد کانی پیریت در این نمونه‌ها کم باشد.



شکل (۴-۲۶) درصد حذف فلزات مختلف در مرحله ششم (فاز متصل به سیلیکات‌ها) توسط اسیدهای قوی

۴-۶- محاسبه درصد بازیافت

به منظور بررسی دقت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی فلزات سنگین در نمونه‌های باطله، از درصد بازیافت استفاده گردید. درصد بازیافت برای هر فلز از نسبت مجموع غلظت همه فاز به غلظت کل همان فلز بدست می‌آید (Rao et al., 2007). جدول ۴-۱۵ نشان‌دهنده مقادیر درصد بازیافت برای همه فلزات در هر ۴ نمونه مورد مطالعه است.

همانطور که مشاهده می‌شود درصد بازیافت از حدود ۷۲/۵۱ برای آرسنیک (در نمونه شماره ۴) تا ۱۱۹ برای فلز روی (در نمونه شماره ۱) تغییر می‌کند. میانگین درصد بازیافت برای همه فلزات و برای هر چهار نمونه حدود ۹۷/۱۱ درصد بدست آمد که در بازه قابل قبول (۹۵-۱۰۴ درصد) قرار می‌گیرد. بنابراین نتایج بدست آمده از این روش تا حد زیادی اطمینان‌بخش (Reliable) و تکرارپذیر (Reproducible) است. به‌طور کلی درصد یا نرخ بازیافت در فرایند استخراج ترتیبی به نوع ماتریس مورد آنالیز (خاک، رسوب،.....)، نوع و خلوص مواد و حلال‌های مورد استفاده، تعداد مراحل استخراج، زمان و پارامترهای آزمایشگاهی مانند دما و pH بستگی دارد (Rao et al., 2007; Tessier et al., 1979). با این حال خاطر نشان می‌سازد که برای تعیین صحت نتایج حاصل از روش استخراج ترتیبی مورد استفاده باید این نتایج با نتایج همین آزمایش بر روی یک ماده مرجع مقایسه گردند.

جدول (۴-۱۲) درصد بازیافت فلزات مختلف برای هر چهار نمونه مورد مطالعه

نمونه	Cd			Pb			Cr		
	غلظت کل	مجموع غلظت در همه فازها	درصد بازیافت	غلظت کل	مجموع غلظت در همه فازها	درصد بازیافت	غلظت کل	مجموع غلظت در همه فازها	درصد بازیافت
۱	۱۲/۳۳	۱۱/۷۴	۹۵/۲۴	۲۴/۷۰	۲۵/۱۴	۱۰۱/۷۸	۱۶۴/۰۰	۱۷۲/۶۸	۱۰۵/۰۰
۲	۱۹/۴۱	۱۹/۵۳	۱۰۰/۶۱	۳۲/۷۱	۳۱/۵۳	۹۶/۳۹	۱۳۸/۰۰	۱۳۲/۶۷	۹۵/۱۴
۳	۱۲/۷۵	۱۳/۴۳	۱۰۵/۳۳	۳۱/۸۳	۳۰/۹۳	۹۷/۱۷	۲۰۲/۰۰	۲۱۱/۷۳	۱۰۴/۸۱
۴	۱۴/۵۳	۱۳/۰۰	۸۹/۴۷	۴۱/۰۴	۴۲/۱۹	۱۰۲/۸۰	۲۳۳/۰۰	۲۲۱/۹۶	۹۵/۲۶

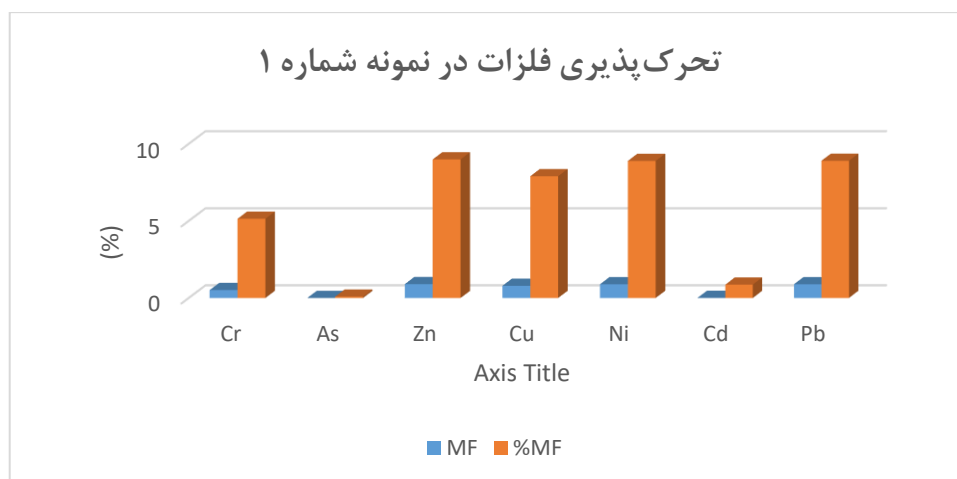
نمونه	As			Zn			Cu		
	غلظت کل	مجموع غلظت در همه فازها	درصد بازیافت	غلظت کل	مجموع غلظت در همه فازها	درصد بازیافت	غلظت کل	مجموع غلظت در همه فازها	درصد بازیافت
۱	۱۲/۳۳	۱۱/۸۷	۹۶/۲۶	۵۱/۰۰	۶۰/۹۹	۱۱۹/۵۸	۶۰/۰۰	۶۱/۰۰	۱۰۱/۶۶
۲	۱۷/۲۹	۱۵/۷۵	۹۱/۰۹	۸۷/۰۰	۸۷/۹۷	۱۰۱/۱۱	۶۷/۰۰	۷۱/۲۸	۱۰۶/۳۸
۳	۱/۷۹	۱/۷۱	۹۵/۵۳	۴۷/۰۰	۵۰/۹۶	۱۰۸/۴۲	۶۷/۰۰	۶۹/۸۲	۱۰۴/۲۰
۴	۱۶/۱۵	۱۲/۶۸	۷۲/۵۱	۵۸/۰۰	۵۶/۹۴	۹۸/۱۷	۷۹/۰۰	۷۷/۵۷	۹۸/۱۸

نمونه	Ni		
	غلظت کل	مجموع غلظت در همه فازها	درصد بازیافت
۱	۶۲/۱۰	۶۵/۰۰	۱۰۴/۶۶
۲	۶۷/۹۰	۶۸/۹۷	۱۰۱/۳۷
۳	۶۴/۱۰	۶۴/۱۷	۱۰۰/۱۱
۴	۹۴/۵۰	۹۵/۳۷	۱۰۱/۱۳

۴-۷- تحرک پذیری فلزات در باطله‌های کارخانه زغال شویی

با توجه به تولید روزافزون و دیپوی غیراصولی باطله‌های زغال‌سنگ در نقاط مختلف جهان بخصوص در مناطق زغال‌خیز، این باطله‌ها می‌توانند منبع بالقوه‌ای برای ورود فلزات به بخش‌های مختلف محیط باشند. با این حال نرخ ورود این فلزات به محیط بستگی تام به گونه‌سازی و در نتیجه به تحرک‌پذیری آنها در زغال‌سنگ دارد و در نتیجه محاسبه تحرک‌پذیری فلزات نقش مهمی در حل مسائل زیست‌محیطی مربوط به زغال‌سنگ خواهد داشت. به صورت تئوریک ضریب تحرک‌پذیری (MF) از مجموع غلظت فلز در دو فاز اول (انحلال‌پذیر در آب) و دوم (تبادل پذیر) بدست می‌آید. هر چه غلظت فلزات سنگین در این دو فاز بالاتر باشد تحرک‌پذیری نیز افزایش می‌یابد. در این پژوهش نیز این ضریب و درصد آن برای هر فلز و برای هر چهار نمونه محاسبه گردید که در زیر به آنها اشاره می‌شود.

برای نمونه شماره ۱ ضریب تحرک پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف محاسبه در جدول ۴-۱۲ و شکل ۴-۲۷ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود در این نمونه فلزات سرب، روی، مس و نیکل دارای بالاترین درصد تحرک و دو عنصر آرسنیک و کادمیم دارای کمترین درصد تحرک هستند.

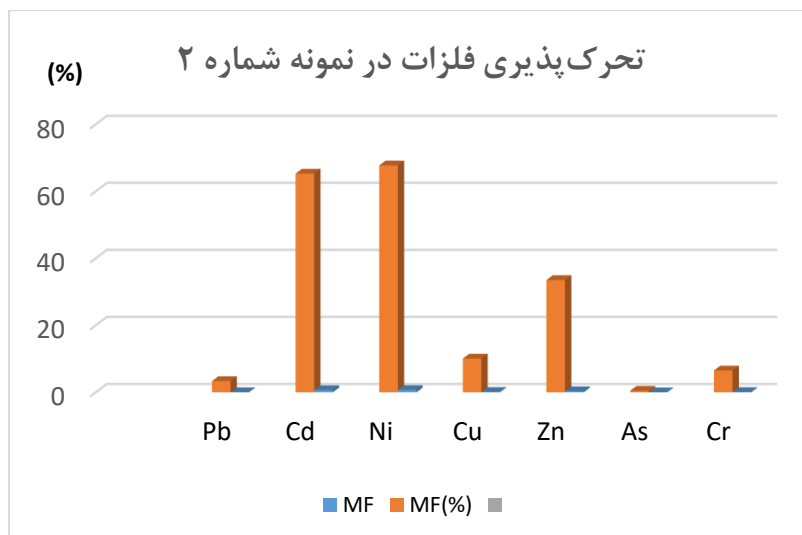


شکل (۴-۲۷) مقادیر میانگین تحرک پذیری فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۱

جدول (۴-۱۳) مقادیر عددی ضریب تحرک پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۱

	Cr	As	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
MF	۰/۵۱۴	۰/۰۰۰۸۲	۰/۸۹۹	۰/۷۹	۰/۸۸۹	۰/۰۰۸۶۴	۰/۸۹
MF(%)	۵/۱۴	۰/۰۸۲	۸/۹۹	۷/۹	۸/۸۹	۰/۸۶۴	۸/۹۰

در نمونه شماره ۲، بر اساس شکل ۴-۲۸ و جدول ۴-۱۳ فلزات کادمیم با ۶۵/۲۸ درصد و نیکل با ۶۲/۷۲ درصد دارای بالاترین ضریب تحرک پذیری و دو عنصر آرسنیک و سرب با ضرایب تحرک پذیری ۰/۰۴۶ و ۳/۳۴ در صد دارای کمترین ضریب تحرک پذیری هستند (شکل ۴-۲۸ و جدول ۴-۱۲).

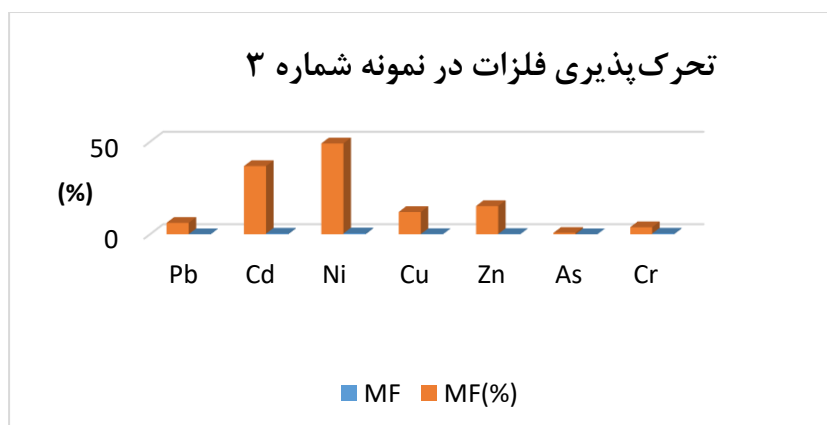


شکل (۴-۲۸) مقادير میانگين ضريب تحرك پذيری برای فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۲

جدول (۴-۱۴) مقادير عددی ضريب تحرك پذيری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۲

	Cr	As	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
MF	۰/۰۶۵	۰/۰۰۴۶	۰/۳۳۵۱	۰/۱۰۸۰	۰/۶۷۷۲	۰/۶۵۲۸	۰/۰۳۳۴
MF(%)	۶/۵	۰/۰۴۶	۳۳/۵۱	۱۰/۰۸	۶۲/۷۲	۶۵/۲۸	۳/۳۴

محاسبه ضريب تحرك پذيری برای فلزات در نمونه شماره ۳ نشان می‌دهد در این نمونه نیکل با ضريب تحرك پذيری ۴۹/۱۵ درصد و کروم با ۳۶/۸۸ درصد دارای بالاترين ضريب تحرك پذيری هستند و پس از آنها روی با ۱۵/۲۸ درصد و مس ۱۲/۰۷ درصد قرار می‌گیرند. دو عنصر آرسنیک با ضريب ۰/۷۸ درصد و کروم با ضريب ۳/۸۳ درصد کم‌ترین تحرك پذيری را نشان می‌دهند (شکل ۴-۲۹ و جدول ۴-۱۴).

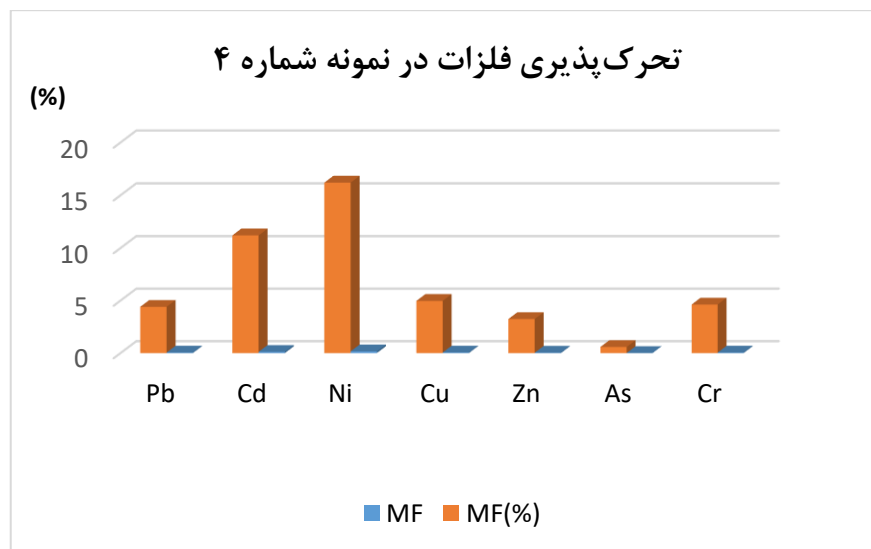


شکل (۴-۲۹) مقادير میانگين ضريب تحرك پذيری برای فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۳

جدول (۴-۱۵) مقادیر عددی ضریب تحرک پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۳

	Cr	As	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
MF	۰/۰۳۸۳	۰/۰۰۷۸	۰/۱۵۲۸	۰/۱۲۰۷	۰/۴۹۱۵	۰/۳۶۸۸	۰/۰۶۱۸
MF(%)	۳/۸۳	۰/۷۸	۱۵/۲۸	۱۲/۰۷	۴۹/۱۵	۳۶/۸۸	۶/۱۸

برای نمونه شماره ۴ مقدار عددی ضریب تحرک پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در شکل ۴-۳۰ و جدول (۴-۱۵) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود در این نمونه نیکل با ۱۶/۲ درصد و کادمیم با ضریب ۱۱/۲ درصد دارای بالاترین ضریب تحرک پذیری، و دو عنصر آرسنیک با ۰/۵۸ درصد و روی با ضریب ۳/۲۴ درصد پایین ترین درصد تحرک پذیری را نشان می دهند.



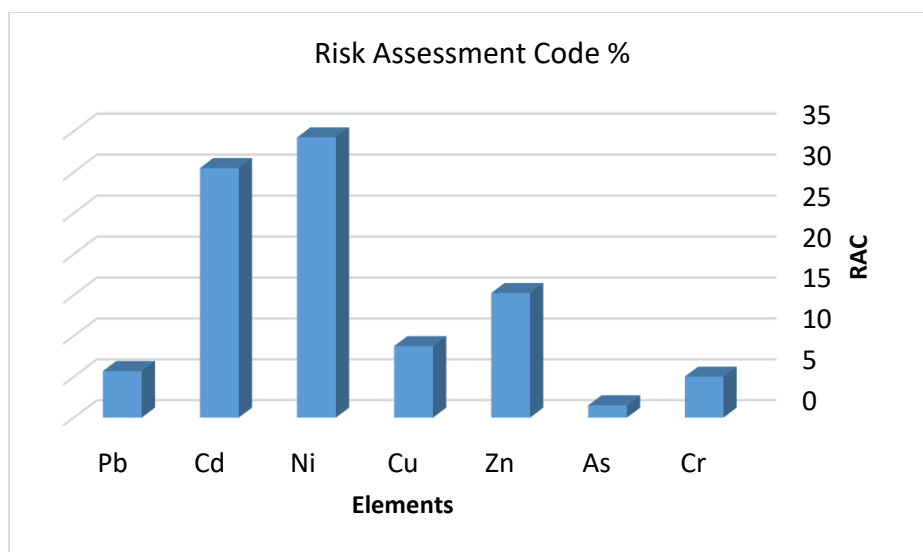
شکل (۴-۳۰) مقادیر میانگین ضریب تحرک پذیری برای فلزات مورد مطالعه در نمونه شماره ۴

جدول (۴-۱۶) مقادیر عددی ضریب تحرک پذیری و درصد آن برای فلزات مختلف در نمونه شماره ۴

	Cr	As	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb
MF	۰/۰۴۶۲	۰/۰۰۵۸	۰/۰۳۲۴	۰/۰۴۹۷	۰/۱۶۲	۰/۱۱۲	۰/۰۴۴
MF(%)	۴/۶۲	۰/۵۸	۳/۲۴	۴/۹۷	۱۶/۲	۱۱/۲	۴/۴

۴-۸- ارزیابی ریسک اکولوژیکی

به منظور ارزیابی خطر زیست‌محیطی فلزات سنگین در نمونه‌های باطله، از کد ارزیابی ریسک استفاده گردید. بر اساس مقدار عددی این کد می‌توان پیش‌بینی کرد که تحرک و آب شویی فلزات از داخل باطله‌های زغال‌سنگ تا چه حد می‌تواند برای اکوسیستم اطراف (آب‌های زیرزمینی، خاک...) خطرآفرین باشد (Perin et al., 1985). با توجه به رده‌بندی کد ارزیابی خطر مشاهده می‌شود که به طور کلی در باطله‌های زغال شویی فلزات Pb, Cd, As, Cr, Cu دارای خطر کم (Low risk)، Zn دارای خطر متوسط (Medium risk) و Ni و Cd دارای خطر بالا (High risk) هستند (شکل ۴-۳۱).

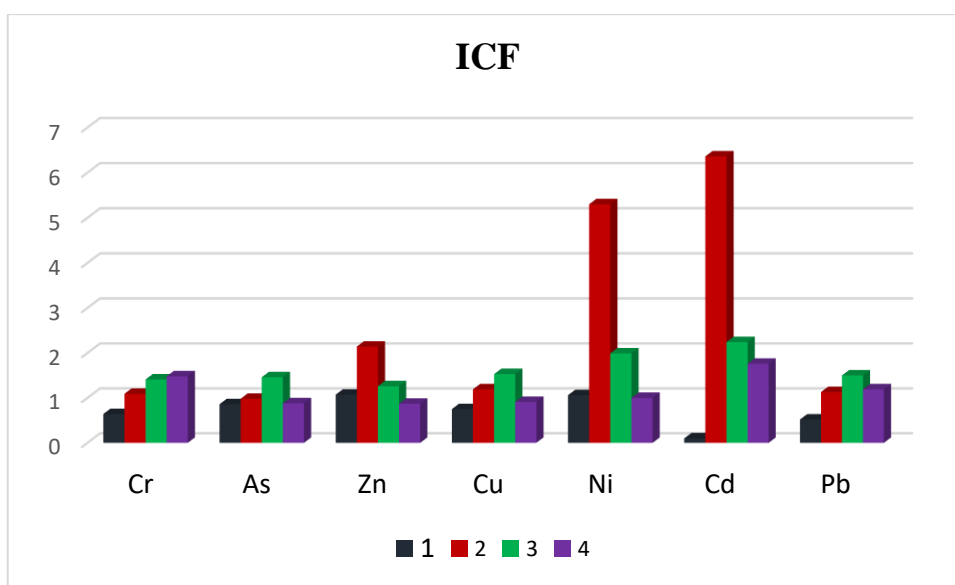


شکل (۴-۳۱) میانگین مقادیر کد ارزیابی خطر فلزات سنگین در باطله‌های زغال شویی

۴-۹- ارزیابی درجه آلوده‌کنندگی باطله‌های زغال‌سنگ

به منظور ارزیابی شدت آلودگی احتمالی ناشی از باطله‌های زغال‌سنگ، از ضریب آلودگی منفرد (ICF) استفاده گردید. با توجه به نتایج بدست آمده (شکل ۴-۳۲)، نمونه شماره ۲ دارای بیشترین درجه آلوده‌کنندگی به‌ویژه برای دو فلز کادمیم و نیکل و تا حدی روی است. میزان آلودگی عناصر آرسنیک، مس و سرب تقریباً در همه نمونه‌ها مشابه یکدیگر است. آلودگی عنصر کروم از نمونه شماره ۱ تا ۴ رو به افزایش است و بیشترین نوسانات

در نمونه شماره ۲ و در مورد فلز کادمیم مشاهده می‌شود. درجه آلوده‌کنندگی این باطله‌ها علاوه بر غلظت کل، به گونه‌سازی فلزات در آنها، نوع فرآوری زغال‌سنگ، کانی‌شناسی آن نیز بستگی دارد. در مورد باطله‌های کارخانه زغال شویی طزره با توجه به همراهی بیشتر فلزات با بخش سولفیدی و همچنین دو فاز اول و دوم می‌توان پیش‌بینی کرد که این باطله‌ها می‌توانند منبع بالقوه‌ای برای ورود انواع فلزات (کادمیم، نیکل و روی) به داخل اکوسیستم‌هایی مجاور (خاک و آب‌های زیرزمینی) در منطقه باشند.



شکل (۴-۳۲) ضریب آلودگی منفرد برای فلزات مورد مطالعه در هر ۴ نمونه باطله



فصل پنجم

تیجہ کسیری و پیشہادہ



در این فصل مطالب گفته شده در فصول گذشته جمع‌بندی و نتایج حاصل از آزمایشات و اندازه‌گیری‌هایی انجام گرفته در این پژوهش به صورت خلاصه مورد اشاره قرار می‌گیرد. در انتها نیز پیشنهادهایی برای مطالعات آتی و تکمیلی ارائه خواهد شد.

تعیین شد. به ICP-MS در این پژوهش غلظت فلزات سنگین در ۴ نمونه باطله فرآوری زغال‌سنگ، به روش استفاده شد. همچنین برای XRD منظور بررسی کانی‌های موجود در نمونه‌های باطله زغال‌سنگ از روش تعیین گونه‌پذیری فلزات سنگین در باطله‌های زغال‌سنگ روش استخراج ترتیبی ۶ مرحله‌ای به کار گرفته شد.

۵-۱- غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های باطله‌های زغال‌سنگ

غلظت فلزات سنگین در ۴ نمونه باطله زغال‌سنگ به روش ICP-MS تعیین شد. بالاترین غلظت فلزات مورد مطالعه در نمونه‌های باطله‌ها به صورت زیر است: کروم (233 mg/kg)، نیکل ($94/5 \text{ mg/kg}$)، روی (87 mg/kg)، مس (79 mg/kg)، سرب ($41/04 \text{ mg/kg}$)، کادمیم ($19/41 \text{ mg/kg}$) و آرسنیک ($17/29 \text{ mg/kg}$). غلظت همه این فلزات بالاتر از غلظت میانگین آنها در مقیاس زغال‌سنگ‌های جهانی و نیز غلظت پوسته زمین است. از بین عناصر مورد مطالعه، سرب و روی در دره غنی‌شدگی نرمال، آرسنیک، مس و نیکل در رده کمی غنی‌شدگی و کروم و کادمیم در رده غنی‌شدگی مهم قرار می‌گیرند. بنابراین باطله‌های زغال‌سنگ بر اساس غلظت کل پتانسیل آلوده‌کنندگی محیط پیرامونی خود را دارا هستند

۵-۲- کانی‌شناسی نمونه‌های باطله‌های زغال‌سنگ

به منظور ارزیابی و بررسی کانی‌های موجود در باطله‌ها ۴ نمونه مورد مطالعه به روش XRD مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که در نمونه‌های باطله‌های زغال‌سنگ، کانی‌های کوارتز، ایلیت، کائولینیت،

کلسیت، سیدریت، پیریت، ژپس و کلریت حضور دارند. همه این کانی‌ها به جز ژپس منشأ اولیه داشته و ژپس احتمالاً در اثر اکسیداسیون پیریت و تهنشینی سولفات ایجاد شده است. مقدار کم پیریت در نمونه‌ها نیز مؤید وقوع اکسیداسیون پیریت با درجات مختلف در توده‌های باطله زغال‌سنگ است.

۵-۳- گونه‌پذیری فلزات سنگین در نمونه‌های باطله‌های زغال‌سنگ کارخانه زغال شویی مهماندست (طزره)

به منظور تعیین گونه‌پذیری فلزات سنگین، تعداد ۴ نمونه باطله‌های زغال‌سنگ برای انجام آنالیز استخراج ترتیبی به روش ژنگ و همکاران (Zheng et al., 2008) انتخاب انجام گردید. ابتدا درصد حذف و هضم هر فاز مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و سپس میانگین حذف و هضم هر فلز در همه نمونه‌ها بررسی و ارزیابی شد. و نتایج استخراج فلزات مورد مطالعه بدست آمده به صورت زیر است:

میزان درصدی استخراج فلزات مورد مطالعه، در همه نمونه‌ها بالاترین همراهی را با فاز متصل به سولفید (فاز ششم یا آخر) نشان می‌دادند. در نمونه شماره ۱ کمترین استخراج مربوط به فازهای تبادل پذیر، متصل به کربنات (فاز چهارم) و فاز متصل به ماده آلی (فاز سوم)، (با درصد ۰/۰۴۱٪) و بیشترین مقدار استخراج در فاز سولفیدی (۰/۰۹۰٪) می‌باشد. در نمونه شماره ۲ کمترین استخراج مربوط به فاز متصل ماده آلی (فاز سوم) (۰/۰۱۷٪) و بیشترین حذف در فاز تبادل پذیر (۰/۰۶۱/۸۹٪) نشان می‌داد. در نمونه شماره ۳ کمترین حذف در فازهای تبادل پذیر و متصل به کربنات و متصل به ماده آلی (با مقدار ۰/۰۳۹٪) مشاهده شد. در نمونه شماره ۴ کمترین حذف مربوط به فاز متصل به ماده آلی (۰/۰۱۷٪) و بیشترین مقدار مربوط به فاز متصل به سولفیدی (۰/۰۵۳/۲٪) مشاهده گردید.

میانگین حذف فلزات سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه به شرح زیر است:

بیشترین و کمترین حذف کروم به ترتیب در فاز متصل به سولفید (۰/۰۴۷/۴۵٪) و فاز متصل به ماده آلی (۰/۰۱۷٪) مشاهده شد. برای فلز آرسنیک، بیشترین و کمترین حذف آن به ترتیب در فازهای متصل به سولفید (۰/۰۴۹/۳۴٪) و فازهای تبادل پذیر و متصل به کربنات (۰/۰۲۳٪) مشاهده شد. برای فلز روی، بیشترین و کمترین

استخراج پذیری در فاز متصل به سولفید (۴۶/۵٪) و فاز متصل به کربنات (۲/۳۴٪) بدست آمد. مس، بیشترین درصد حذف را در فاز سولفیدی و کمترین را در فاز دوم (۴۴/۷ و ۳/۴۸) نشان داد. برای فلز نیکل، نتایج بدست آمده از استخراج ترتیبی نسبت به دیگر عناصر مورد مطالعه قابل توجه است به صورتی که کمترین حذف (۷/۰۵٪) در فاز متصل به سیلیکات (فاز پنجم) و بیشترین درصد حذف در فاز سولفیدی (۳۸/۱۶٪) مشاهده شد. همچنین درصد حذف در فاز تبادل پذیر برای نیکل ۲۹/۷۶٪ بدست آمد. با توجه به حذف درصد نسبتاً بالا فلزات در فاز اول می توان نتیجه گرفت که نیکل تحرک پذیری بالایی داراست. کادمیم، بیشترین و کمترین حذف را به ترتیب در فاز متصل به سولفید (۴۲/۷۹٪) و فاز متصل به کربنات (۲/۵۲٪) نشان داد. بیشترین درصد حذف سرب نیز در فاز ششم (۴۴/۳۲٪) و کمترین آن در فازهای تبادل پذیر و متصل به کربنات (۲/۳۳٪) مشاهده شد.

۵-۴- درصد بازیافت

درصد بازیافت محاسبه شده برای فلزات مختلف از حدود ۷۲/۵۱ برای آرسنیک (در نمونه شماره ۴) تا ۱۱۹ برای فلز روی (در نمونه شماره ۱) تغییر می کند. میانگین درصد بازیافت برای همه فلزات و برای هر چهار نمونه حدود ۹۷/۱۱ درصد بدست آمد که در بازه قابل قبول (۹۵-۱۰۴ درصد) قرار می گیرد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نتایج بدست آمده روش استخراج ترتیبی بکار رفته در این پژوهش تا حد زیادی اطمینان بخش (Reliable) بوده و خاصیت تکرار پذیری دارد

۵-۵- تحرک پذیری باطله کارخانه زغال شویی

ارزیابی میزان تحرک پذیری فلزات سنگین مورد مطالعه (Cr, As, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) نشان داد عناصر روی، مس، نیکل و سرب دارای بالاترین تحرک پذیری و عنصر کروم نیز تحرک پذیری متوسط دارد. عنصر آرسنیک کمترین ضریب تحرک پذیری را نشان داده و ضریب تحرک پذیری کادمیم نیز کمتر از یک درصد بدست آمد.

۵-۶- ارزیابی خطر زیست‌محیطی

به منظور ارزیابی خطر زیست‌محیطی نمونه‌های مورد مطالعه از کد ارزیابی خطر استفاده شد. نتایج نشان داد که فلزات Pb, As, Cr, Cu دارای خطر کم، Zn دارای خطر متوسط و Ni, Cd دارای خطر زیست‌محیطی بالایی هستند.

پیشنهاد‌های برای مطالعات آتی

۱- تلفیق نتایج آنالیز استخراج ترتیبی با مطالعات ارزیابی تولید زهاب اسیدی معدن (روش‌های دینامیک و سینتیک) به منظور دستیابی به یک ارزیابی جامع در مورد پتانسیل آلوده‌کنندگی و اسیدزایی باطله‌های زغال‌سنگ مهماندوست (طرز ه).

۲- انجام مطالعات دقیق کانی‌شناسی، پتروگرافی آلی، SEM و با هدف بررسی رابطه بین خواص کانی‌شناسی، ژئوشیمیایی و نتایج گونه‌سازی فلزات در باطله‌های زغال شویی.

۳- انجام روش‌های مختلف استخراج ترتیبی مانند روش سه مرحله‌ای BCR، روش پنج مرحله‌ای تسیر و روش شش مرحله‌ای ژنگ و مقایسه آنها با یکدیگر به منظور دستیابی به یک روش مطمئن برای تعیین گونه‌های عناصر کمیاب در زغال‌سنگ و خاکستر زغال‌سنگ.

منابع

- دولتی اردجانی. ف.، زارع، م. و مرادزاده، ع. (۱۳۸۹). استفاده از دینامیک سیالات و روش‌های ژئوفیزیکی مدل‌سازی دو بعدی اکسایش پیریت و تولید زهاب اسیدی در باطله‌های زغال‌شویی البرز شرقی. مجله مهندسی معدن، جلد ۷۲، سال ۲۱، صفحه ۳۳-۴۴
- سالنامه آماری هواشناسی، ۱۳۹۷. مرکز آماری ایران.
- سالنامه آماری هواشناسی، ۱۳۹۳. مرکز آماری ایران.
- علیزاده ا. (۱۳۸۰). اصول هیدرولوژی کاربردی، انتشارات دانشگاه امام رضا، چاپ ۱۳. ۹۴۲
- فرقانی تهرانی گ. و مرف، (۱۳۹۱)، "کاربرد تکنیک‌های گونه‌سازی عناصر جزئی در رسوبات و خاک"، اولین همایش تخصصی کاربرد شیمی در علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- قربانی، د. (۱۳۹۷). ژئوشیمی زیست‌محیطی زغال‌سنگ‌های معدن رضی، منطقه رامیان (استان گلستان). پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۲۱
- گزارش شرکت فنی مهندسی معدن کاوان بیستون، ۱۳۸۸. "مطالعه باطله‌های کارخانه‌های زغال‌شویی کشور با هدف تعیین موارد کاربرد صنعتی آنها". مرکز تحقیقات مواد معدنی ایران - یزد.
- گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵. "بررسی زیست‌محیطی تجویز و نوسازی کارخانه زغال‌شویی مهماندوست". مهندسين مشاور ارزیاب محیط نوین.
- محمدی، ن. (۱۳۹۶). بررسی پتانسیل تولید زهاب اسیدی توسط باطله‌های کارخانه زغال‌شویی مهماندست، شمال شرق دامغان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۲۰
- یزدی، محمد. (۱۳۸۲). زغال‌سنگ (از منشأ تا اثرات زیست‌محیطی). چاپ دوم. انتشارات جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه شهید بهشتی. ۲۶۳

References

Ali, J., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Baig, J. A., Arain, M. S., and Farooq, S. (2016) “The evaluation of sequentially extracted mercury fractions in Thar coal samples by using different extraction schemes”. *International Journal of Coal Geology*, 156, pp 50–58.

Banks at Yangquan, Shanxi Province, China” *International Journal of Coal Geology*, Vol. 75, pp. 93-104.

Bates, A. L. (2002). Health impacts of coal and coal use: possible solutions. *International Journal of Coal Geology*, 50(1-4), pp 425-443

Bódog, I., Polyák, K., Hlavay, J. (1996) “Determination of heavy metals in lake and river sediment by selective leaching” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 66, pp. 79-94.

Bouska, V. (1981). *Geochemistry of coal*. Elsevier Scientific Publishing Company, Netherlands, pp 184

Bouska, V., and Pesek, J. (1999) “Quality parameters of lignite of the North Bohemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite.” *International Journal of Coal Geology*, 40(2-3), pp 211-235.

Casella, V. R., Bishop, C. T., Glosby, A. A., and Phillips, C. A. (1981). “Anion exchange method for the sequential determination of uranium, thorium and lead-210 in coal and coal ash”. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 62(1-2), pp 257-266.

Chabukdhara, M., and Nema, A. K. (2012). “Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*, 87(8), pp 945-953.

Chang, C.Y., Wang, C.F., Mui, D.T., Chiang, H.L., (2009).”Application of methods sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents” a case study for BCR 176. *J. Hazard. Mater Elsevier*. 163, pp. 578–587.

Chou, J. D., Wey, M. Y., and Chang, S. H. (2009) “Evaluation of the distribution patterns of Pb, Cu and Cd from MSWI fly ash during thermal treatment by sequential extraction procedure”. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), pp 1000-1006.

Dai, S., Li, D., Ren, D., Tang, Y., Shao, L., Song, H., (2004).” *Geochemistry of Late Permian no. 30 coal seam, Zhijin Coalfield of Southwest China*” influence of a siliceous lowtemperature hydrothermalfluid. *Applied Geochemistry*, Vol. 19, pp. 1315-1330

Dang, Z., Liu, C., Haigh, J.M. (2002). "Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils". *Environmental Pollution* 118, pp. 419–426.

Okorie, E. J. N. Egila and O. G. Jacob (2014). "Speciation of some selected heavy metals in coal bottom ash from Okaba Coal, Ankpa, Nigeria" *Int. J. Biological and - ajol.info. Chem. Sci.* 8(3): pp 1336-1341.

Finkelman, R. B. (1982). "Modes of occurrence of trace elements and minerals in coal: an analytical approach. In *Atomic and nuclear methods in fossil energy research*". Springer, Boston, MA (pp. 141-149)

Finkelman, R. B. (1995). "Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal. In *Environmental aspects of trace elements in coal*" Springer, Dordrecht. (pp. 24-50).

Finkelman, R. B., and Gross, P. M. (1999). "The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal". *International Journal of Coal Geology*, 40(2-3), 91-101

Finkelman, R. B., and Tian, L. (2018). "The health impacts of coal use in China". *International Geology Review*, 60(5-6), pp579-589.

Finkelman, R. B., Palmer, C. A., and Wang, P. (2017). "Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal". *International Journal of Coal Geology*, 185, pp138-160.

Finkelman, R. B., (1981). *Modes of occurrence of trace elements in coal*. U.S. Geological Survey Open-File Report, pp. 81-99.

Glosby, A.A. Phillips, C.A. (1981) "Anion exchange method for the sequential determination of uranium, thorium and lead-210 in coal and coal ash" *J.Rad.Chem.*, 62 (1-2): 257-266

Hendricks, T. A. (1945) "Chemistry of Coal Utilization, John Wiley and Sons, New York, N.Y" Vol. 1, pp 1-24

Huggins, R. (2000). "The success and failure of policy-implemented inter-firm network initiatives: motivations, processes and structure". *Entrepreneurship & Regional Development*, 12(2), pp 111-135.

Karayigit A. L., Gayer R.A., Querol X., and Onacak T. (2000). Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired plants. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 44, No. 2. Pp. 169-184

Ketris, M.P., Yudovich, Ya.E., (2009). "Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals". *International Journal of Coal Geology* 78, pp.135–148.

Koller, A., Huggins, F. E., Palmer, C. A., Shah Naresh, S. S., Crowley, G. P., Huffman, and Finkelman, R. B. (2000). "Mode of occurrence of arsenic in four US coals". *Fuel Process. Technology*. 63:167–178.

Laban, K. L. and Atkin, B. P. (2000). "The direct determination of the forms of sulphur in coal using microwave digestion and ICP-AES analysis". *Fuel*, 79, pp. 173-180.

McKenna, J.E. (2003). "An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis". *Environmental Modelling & Software*, 18, pp. 205-220

Mclaren, R. G., and Crawford, D. V. (1973)" Studies on soil copper 11 The specific adsorption of copper by soils" *J. Soil Sci.* 24, CASELLA,V.R.: BISHOP,C.T. pp443-52.

Merritt, R. D. (1990). "Thermal alteration and rank variation of coals in the Matanuska field, south-central Alaska. *International Journal of Coal Geology*, 14(4), pp 255-276

Michel, T., and H. Fournier (eds.), (2008)" Coal Geology Research Progress" Nova Science Publishers, New York, 25

Moore, F., and Esmaceli, A. (2012). "Mineralogy and geochemistry of the coals from the Karmozd and Kiasar coal mines, Mazandaran province, Iran". *International Journal of Coal Geology* 96, pp. 9–21

Narwal, R. P., & Singh, B. R. (1998). "Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil". *Water, Air, and Soil Pollution*, 103(1-4), pp 405-421.

Orem, W.H. and Finkelman, R.B. (Editors), (2004). "Coal formation and geochemistry. Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks, 7". Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 191-222 .

Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo R, Dotta, L., Orto, A.A (1985). "Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic sea: A new approach for environmental toxicity determination. Proceedings of the International Conference Heavy Metals in the Environment"; Sep 454–6; Athens, Greece: CEP Consultants

Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J., Rauret, G., (2008)" Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element" dynamics in contaminated soils" *Environmental pollution*. 152, pp330-341

Querol, X., Izquierdo, M., Monfort, E., Álvarez, E., Font, O., Moreno, T., ... & Wang, Y. (2008). Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province, China. *International Journal of Coal Geology*, 75(2),pp 93-104.

Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., Lopez, J. F.(2007) " A review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials" *Water Air and Soil Pollution.*, Vol. 189, pp. 291-333

Ren, D.Y., Xu, D.W., Zhao, F.H., (2004)" A preliminary study on the enrichment mechanism and occurrence of hazardous trace elements in the Tertiary lignite from the Shenbei coalfield, China" *International Journal of Coal Geology* 57,pp 187–196.

Robb, L. (2005). *Introduction to ore-forming processes* (Vol. 239). Oxford: Blackwell,pp 386

- Ruiz, s.I., Crelling, J.C. (2008). Applied Coal Petrology. Elsevier, 388 p.
- Ruppert, L. F., Stanton, R. W., Cecil, C. B., Eble, C. F., & Dulong, F. T. (1991). Effects of detrital influx in the Pennsylvanian Upper Freeport peat swamp. *International Journal of Coal Geology*, 17(2), pp 95-116.
- Schapiro, N., Gray, R.J., (1966) "Physical variation in highly affected Antarctic coals" In *Coal Science Advances in Chemistry* Vol. 55, pp. 196–210
- Schopf, J. M. (1966). "Definitions of peat and coal and of graphite that terminates the coal series" (*graphocite*). *The Journal of Geology*, 74(5, Part 1), 584-592.
- Smeda, A., Zyrnicki, W. (2002). "Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes". *Microchemical Journal* .72 (1), pp 9–16.
- Soco, E., Kalemkiewicz, J. (2007). Investigations of sequential leaching behaviour of Cu and Zn from coal fly ash and their mobility in environmental conditions". *Journal of Hazardous Materials*, 145, pp. 482-487.
- Spears, D. A., and Y. Zheng, 1999 "Geochemistry and origin of elements in some UK coals" *Int. J. Coal Geology.*, 38, 161-179.
- Spears, D.A (2013) "The determination of trace element distributions in coals using sequential chemical leaching—A new approach to an old method" *Fuel*, 114, 31–37.
- Swaine, D. J. (1995). "The contents and some related aspects of trace elements in coals". In *Environmental aspects of trace elements in coal* (pp. 5-23). Springer, Dordrecht.
- Swaine, D. J. (1990). "Trace Elements in Coal". Butterworth and Co. Publ, 278 p.
- Swaine, D. J., & Goodarzi, F. (Eds.). (2013). "Environmental aspects of trace elements in coal" (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
- Sykorova, I., Pickel, W., Christianis, K., Wolf, M., Taylor, G. H. and Flores, D. (2005). "Classification of huminite (ICCP System 1994)". *International Journal of Coal Geology*, Vol. 62, pp. 85-105.
- Teichmüller M. (1989) "The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology". *Int. J. Coal Geology*. 12, 1-87.
- Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Analytical Chemistry*, 51:, pp. 844–851.
- Ward, C.R., (2002) "Analysis and significance of mineral matter in coal seams". *Int. J. Coal Geology*. 50, 135–168.
- Yang YM, Wu YX, Zhang H, Zhang M, Liu Q, Yang HR, et al ., (2016) "Improved sequential extraction method for determination of alkali and alkaline earth metals in Zhundong coals" *Fuel*;181:9 pp 51–7.

Yuan, C. G. (2009). "Leaching characteristics of metals in fly ash from coal-fired power plant by sequential extraction procedure". *Microchimica Acta*, 165(1-2),pp 91-96.

Zheng, L., Liu, G., Qi, C., Zhang, Y., Wong, M., (2008)." The use of sequential extraction to determine the distribution and modes of occurrence of mercury in Permian Huaibei coal, Anhui Province, China". *International Journal of Coal Geology*, 73, pp.139–155.

Zheng, S., Long, F., Fan, C. C., & Gu, Y. (2009)." Urban villages in China: A 2008 survey of migrant settlements in Beijing". *Eurasian Geography and Economics*, 50(4), pp 425-446.

Abstract

In this study the concentration and speciation of heavy metals in coal wastes around the Mehmandost Coal Washing Plant were investigated. For this purpose, 4 comprehensive composite samples of coal wastes were collected and analyzed by standard methods. After preparation of the samples, the total concentration elements (Cr, As, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) and their mineralogy were determined. A six-stage method according to Zheng's was used to fractionate of metals in coal wastes samples. The results showed that chromium, on average, had the highest concentration (184.2 mg / kg) and arsenic showed the lowest concentration (11.6 mg / kg). The concentration coefficient in the studied samples showed moderate enrichment regard to arsenic and lead and low enrichment of copper and cadmium, nickel zinc and chromium. The results of sequential extraction showed that the highest percentage of trace elements occurred in the sulfide-bound phase and the lowest percentage of trace elements related to the exchangeable, carbonate and organic matter fractions .According to X-ray diffraction analysis, the minerals found in the coal wastes include quartz, illite, kaolinite and calcite, siderite, pyrite, gypsum and chlorite. The calculated mobility factors for the studied heavy metals showed that zinc, copper, nickel and lead had the highest mobility coefficient while chromium had the moderate mobility. The results of risk assessment also showed that Pb, As, Cr, Cu posed low nearly 97.11%, indicating repeatability and reliability of the obtained results.

Keywords: sequential extraction, mobility, coal, environmental



Faculty of Earth Sciences

M.Sc. Thesis in Environmental Geology

Mobility and speciation of heavy metals in coal wastes
of Alborze-Sharghi coal washing plant

By: Mahnaz Rahmati

Supervisor:

Dr. Afshin Qishlaq

September 2019