



علوم محیطی

علوم محیطی سال هشتم، شماره سوم، بهار ۱۳۹۰  
ENVIRONMENTAL SCIENCES Vol.8, No.3, Spring 2011

۲۱-۳۴

## مطالعه کانی‌شناسی زیست‌محیطی و هیدروژئوشیمی در باطله‌های کارخانه زغال‌شویی زیرآب، استان مازندران

محسن قلی‌پور<sup>۱\*</sup>، منصور خواجه<sup>۱</sup>، مهلا معلم<sup>۲</sup>، مهدی علی‌پور<sup>۳</sup>، ادريس ميرزاعلی<sup>۲</sup>، داوود بيك نژاد<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد گرگان، باشگاه پژوهشگران جوان، گرگان، ایران

۲- کارشناس ارشد، شرکت زمین آبریز البرز

۳- کارشناس ارشد، گروه علوم زمین، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی Delft هلند

تاریخ پذیرش: ۸۹/۶/۱۳

تاریخ دریافت: ۸۸/۳/۱۹

### Environmental Mineralogical and Hydrogeochemical Studing of Coal Tailing in Zirab Coal Cleaning Factory, Mazandran Province

Mohsen Gholipour,<sup>1\*</sup> Mansour Khajeh,<sup>1</sup> Mahla Moallem,<sup>2</sup> Mehdi Alipour,<sup>3</sup> Edris Mirza Ali<sup>2</sup> and Davoud Beiknejad<sup>1</sup>

1-Young Researchers Club, Gorgan Branch, Islamic Azad University, Gorgan, Iran

2-MSc. Abryz Zmyn of Alborz (Catchment Earth of Alborz) Company

3- MSc. Department of Earth Sciences, Faculty of Petroleum Engineering, Technical University of Delft, The Netherlands

#### Abstract

Nowadays, environmental minerals represent one of the most important problems in coal mine and coal cleaning factory contamination. Zirab coal cleaning factory in Mazandaran Province is one of the largest and the oldest in the coal concentration of the Central Alborz Coal Basin. So, annually, a huge amount of coal tailing will be left. The sampling of environmental secondary surface minerals, drainage water from coal tailing, the factory's waste water, and river water have been carried out. Hydrogeochemical studies demonstrate that drainage and seepage water from tail dumps are of the (Na-Ca-Mg)-SO<sub>4</sub> type. Gibbs diagram indicates that lithology is the most important factor in increasing the ionic concentration in drained and seepage water from tailing and river water. In arid seasons due to the evaporation of hydro-sulfate solution, blodite and secondary minerals are formed on the tailing dump surfaces. This drainage water from tailing and Zirab coal cleaning factory into the adjacent river has caused the precipitation of hematite, calcite and amorphous iron oxide. Hydrogeochemical modeling has shown that hematite goethite and iron hydroxides along with carbonate minerals (calcite, dolomite and aragonite) are present. The rate of SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, Ca, Sr, Sb, and Bi in seepage water from tailing and coal cleaning factory are higher than the standard values, which can cause both surface and groundwater pollution in this region.

**Keywords:** Environmental minerals, Hydrogeochemical, Coal cleaning factory, Zirab.

#### چکیده

امروزه تشکیل کانی‌های مضر زیست‌محیطی یکی از مهم‌ترین عوامل آلودگی معادن زغال‌سنگ و کارخانه‌های زغال‌شویی بشمار می‌آید کارخانه زغال‌شویی زیرآب در استان مازندران به عنوان یکی از بزرگترین و قدیمی‌ترین مناطق تولیدکننده کنسانتره زغال در حوزه زغالی البرز مرکزی مطرح است که سالانه مقادیر زیادی باطله تولید می‌کند. نمونه‌برداری از کانی‌های ثانویه سطحی زیست‌محیطی، آب‌های زهکش شده از باطله‌ها، پساب کارخانه، و آب رودخانه انجام شد. بر اساس نتایج هیدروژئوشیمی آب‌های زهکشی و تراوش شده از دیوهای باطله دارای تیپ (Na)-SO<sub>4</sub> (Ca-Mg) می‌باشد. بر طبق نمودارهای گیبس لیتولوژی پدیده غالب و مهم‌ترین عامل افزایش غلظت یونی در آب‌های تراوش شده از باطله‌ها و آب رودخانه است. کانی‌های ثانویه بلودیت در فصول خشک در اثر تبخیر هیدروسولفات‌های محلول به طور گسترده‌ای در سطح دیوهای باطله تشکیل شده است. ورود این زهاب‌ها به رودخانه سبب ته‌نشینی هماتیت، هیدروکسیدهای آمورف آهن و کلسیت می‌شود. مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی اثبات نمود هماتیت، گئوتیت و هیدروکسیدهای آهن همراه با کانی‌های کربناته (کلسیت، دولومیت و آراگونیت) در حال تشکیل است. میزان Bi, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, Sr, Ca, Sb در آب‌های تراوش شده از باطله‌ها و پساب کارخانه زغال‌شویی بیشتر از حد استاندارد بوده که می‌تواند منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی منطقه گردد.

**کلیدواژه‌ها:** کانی‌شناسی زیست‌محیطی، هیدروژئوشیمی، کارخانه زغال‌شویی، زیرآب.

\* Corresponding author. E-mail Address: Gholipour\_mohsen@yahoo.com

## مقدمه

کارخانه زغال‌شویی زیرآب در استان مازندران به عنوان یکی از بزرگترین و قدیمی‌ترین مناطق تولیدکننده کنسانتره زغال در حوزه زغالی البرز مرکزی مطرح است، که سالانه مقادیر زیادی باطله تولید می‌کند. باطله‌های حاصل از عملیات زغال‌شویی به دلیل انتشار آلاینده‌ها، آلودگی‌های زیست‌محیطی وسیعی را به دنبال داشته است که چنین وضعیتی را در اکثر کارخانه‌های زغال‌شویی به وضوح می‌توان دید.

کارخانه زغال‌شویی زیرآب در منطقه انجیر تنگه حدود ۱۸۵ کیلومتری تهران در مجاور رودخانه چرات واقع شده است (شکل ۱). ظرفیت اسمی این کارخانه حدود ۱۲۰ تن در ساعت با میزان آب مصرفی ۴۰ متر مکعب در ساعت می‌باشد. بار اولیه کارخانه زغال‌شویی از سه منطقه کارمزد، کارسنگ و کیاسر تامین می‌شود (جدول ۱) (Rezai, 2002). در این کارخانه سالانه حدود ۷۰۰ هزار متر مکعب پساب به همراه ۴۰۰ تن نرمة زغال تولید می‌شود (Rezai and Mehrdadi, 2000). تمام باطله‌ها در حریم رودخانه چرات تخلیه و انباشت می‌شود. باطله‌های باقیمانده از فعالیت استخراج و فراوری منبعی برای آلودگی محیط اطراف بالاخص آب‌های سطحی و زیرزمینی است، تجمع پیریت در باطله‌ها و اکسیداسیون

بعدی آن در اثر نفوذ آب، منجر به تشکیل محیط اسیدی می‌شود. عملیات فراوری سبب افزایش نرخ واکنش‌های اکسیداسیون، به دلیل افزایش سطح تماس کانی‌های سولفیدی با هوا و آب می‌شود. اسیدی شدن آب‌هایی در ننگ تأثیر زیان‌آوری بر روی اکوسیستم دارد، در صورت نبود یک مدیریت صحیح، این زهاب‌ها منجر به تخریب منطقه و سیعی می‌گردد و برای چندین دهه پایدار می‌ماند (Kambole, 2003; Lupankwa et al; 2004). رودخانه چرات با مساحت ۵۶۶۴۷/۶ هکتار و جریان شمال شرقی یکی از شاخه‌های رودخانه تالار بوده و در شهرستان سوادکوه قرار دارد (شکل ۱). آب خروجی رودخانه به طور متوسط سالانه ۲۹/۹ میلیون مترمکعب و دبی متوسط ۱/۶ متر مکعب بر ثانیه می‌باشد.

علیرغم اینکه مطالعات فراوان بر روی خصوصیات کیفی زغال‌سنگ‌های مصرفی و کنسانتره زغال در کارخانه زغال‌شویی زیرآب انجام می‌شود. اما تا کنون در این کارخانه بسیاری از جنبه‌های زیست‌محیطی بویژه چگونگی تشکیل کانی‌های ثانویه سطحی زیست‌محیطی ناشی از زهاب اسیدی و بررسی ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آن مورد توجه قرار نگرفته است. به این ترتیب این بخش از مطالعات به عنوان اهداف اساسی در این تحقیق به اجرا در آمد.

جدول ۱ - مشخصات زغال‌سنگ معادن تامین‌کننده مواد اولیه کارخانه زغال‌شویی زیرآب.

نام معدن	درصد تامین زغال کارخانه	درصد گوگرد	درصد مواد فرار	درصد خاکستر	درصد رطوبت
کارمزد	۴۰/۵	۰/۷۵	۳۷/۳	۱۱/۲	۱/۳۸
کارسنگ	۲۷/۸۵	۰/۷	۳۰/۳	۲۵/۶	۱/۰۵
کیاسر	۶۵/۳۱	۰/۹۷	۲۶/۴۵	۳۵/۹۵	۱/۱۵

## مواد و روش‌ها

### کانی‌شناسی سطحی زیست‌محیطی

بر اساس مطالعات صحرایی در تابستان ۸۵ به منظور مطالعات کانی‌های زیست‌محیطی نمونه‌برداری از نهشته‌های ثانویه حاصل آب‌های زهکشی و تراوش شده از دپوهای باطله، پساب کارخانه زغال‌شویی و رودخانه چرات صورت گرفت. نمونه‌برداری تا عمق ۱ سانتی‌متری این نهشته‌های ثانویه انجام شد. از کانی‌های ثانویه فصلی با ضخامت کمتر از ۱ سانتی‌متر موجود در سطح دپوهای باطله‌های زغالی نمونه‌برداری شد. پس از جدا سازی تعداد ۵ نمونه از کانی‌های زیست‌محیطی مورد مطالعه قرار گرفت. جهت مطالعات کانی‌شناسی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل PW 1800 استفاده گردید.

### هیدروژئوشیمی

جهت بررسی احتمال تشکیل زهاب اسیدی و ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی نمونه‌برداری از آب با هدف مطالعات آنالیز شیمیایی از آب‌های زهکشی و تراوش شده از دپوهای باطله، پساب کارخانه زغال‌شویی و رودخانه چرات در تابستان ۸۵ صورت گرفت. برای جلوگیری از آلوده شدن نمونه‌ها آب، نمونه‌های آتیون‌ها و کاتیون‌ها پس از عبور از فیلترها  $0.7 \mu\text{m}$  و بطور مجزا در ظرف پلی اتیلن یک لیتری در دمای کمتر از ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد. برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها و به منظور اسیدی نمودن نمونه‌ها از اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) با درجه خلوص ۶۵ درصد استفاده گردید و pH آب به کمتر از ۲ تغییر یافت (Kim et al; 2002). مقادیر مواد جامد محلول (TDS)، اکسیژن محلول (DO)، هدایت الکتریکی (EC)، pH و دما در محل همزمان با نمونه‌برداری، اندازه‌گیری شد. تعداد ۵ نمونه از آب به

منظور آنالیز شیمیایی انتخاب گردید. تجزیه عناصر Fe, Mg, Mn, Sr, Sb, Bi, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Ba, Al, Sr Na, K, Ca عناصر Se, As Ag و آتیون‌های  $\text{NO}_3^{2-}$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  به ترتیب توسط دستگاه جذب اتمی (مدل Shimadzu. AA-670)، Flame Emission (مدل Shimadzu. FE-۶۷۰) و اسپکترومتری (مدل Agilent-۸۴۵۳) انجام شد. آتیون‌های  $\text{HCO}_3^-$ ،  $\text{Cl}^-$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  به ترتیب به روش‌های تیتراسیون نقره‌سنجی، تیتراسیون اسید باز و گراوی‌متری با رسوب باریم اندازه‌گیری شد.

## نتایج

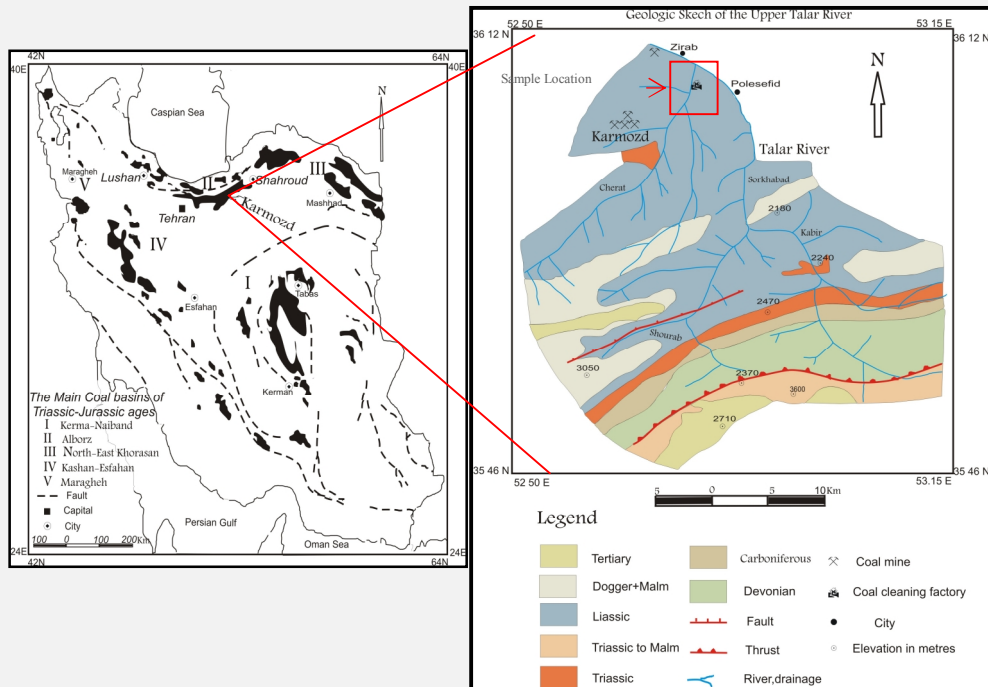
### کانی‌شناسی سطحی زیست‌محیطی

در مجاورت رودخانه چرات نهشته‌های قرمز مایل به قهوه‌ای با ضخامت کمتر از ۱ سانتی‌متر تشکیل شده است این نهشته‌های ناشی از آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها (با PH خنثی تا قلیایی) می‌باشد. بر اساس مطالعات پراش پرتو ایکس این نهشته‌ها شامل هماتیت، کلسیت، ایلیت، شاموزیت و کوارتز است (شکل ۲-الف). کانی‌های سفید رنگ بلودیت به صورت نمک‌های شکفته<sup>۱</sup> با بافت گل کلمی و ضخامت کمتر از ۱ سانتی‌متر در سطح باطله‌های زغالی تشکیل شده است (شکل ۲-ب).

### هیدروژئوشیمی آب‌های زهکش شده از باطله و

#### آب رودخانه

نتایج تجزیه شیمیایی و پارامترهای هیدروژئوشیمی آب در جدول ۲ ارائه شده است. هدایت الکتریکی، مجموع مواد جامد محلول، غلظت کاتیون‌ها و آتیون‌های اصلی در آب‌های زهکشی و تراوش شده از دپوهای باطله بسیار بالاتر از آب رودخانه است. بررسی داده‌های زمانی ۵ ساله (۸۰ تا ۸۵) در ایستگاه آلاشت- کاریکلا



شکل ۱- نقشه زمین شناسی حوزه تالار (Damage, 1962) و موقعیت کارخانه زغال شویی زیرآب.



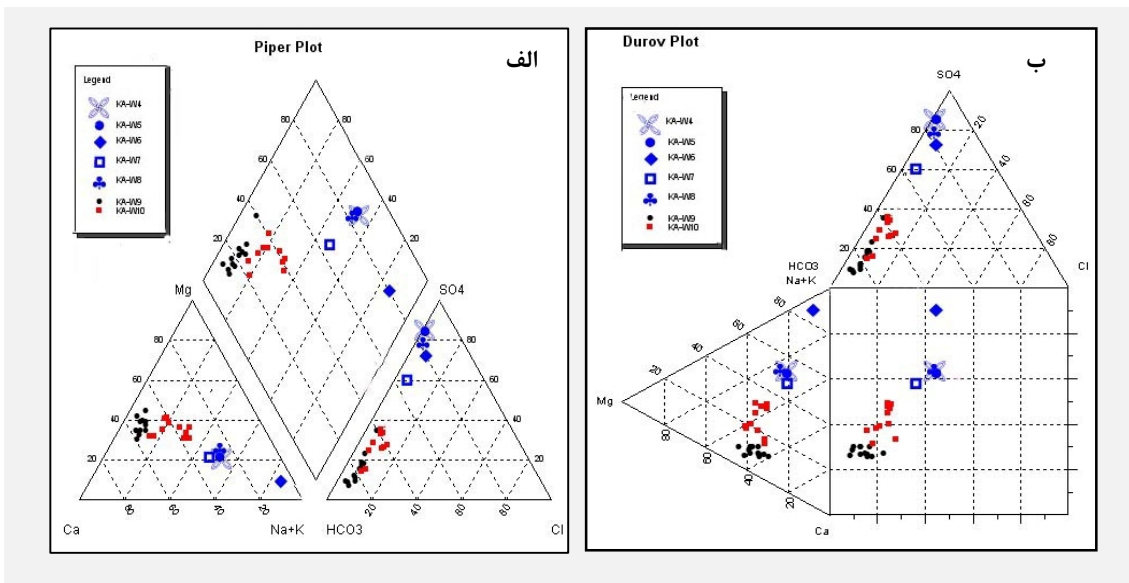
شکل ۲- الف - کانی های ثانویه قرمز مایل به قهوه ای هماتیت، کلسیت، ایلیت، شاموزیت و کوارتز  
 ب- نهشته های سفید رنگ بلودیت به صورت نمک های شکفته با بافت گل کلمی.

رودخانه چرات (اطلاعات سازمان آب منطقه‌ای استان مازندران) نشان می‌دهد میزان غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی، هدایت الکتریکی و مجموع مواد جامد محلول در سال‌های پرباران کمتر از سال‌های خشک می‌باشد. جهت تعیین تیپ و وضع شیمیایی آب از نمودار پاییر استفاده گردید. همان‌طور که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شود نمونه‌های آب دارای تیپ‌های متنوعی هستند. آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها در بخش قلیایی غیر کربناته با بیش از ۵۰ درصد حضور دارند، با این تفاوت که آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها برای نمونه KA-W6 دارای تیپ Na-SO<sub>4</sub> و برای سایر نمونه‌ها SO<sub>4</sub> با کاتیون‌های غیر غالب می‌باشد. همچنین نمونه‌های آب رودخانه در سال‌های خشک و پرباران (KA-W9, KA-W10) در محدوده با سختی کربناته بیش از ۵۰ درصد (قلیایی‌های خاکی و اسیدهای ضعیف غلبه دارند) حضور دارند، با این تفاوت که در فصول پرباران دارای تیپ Ca-HCO<sub>3</sub> و در فصول خشک دارای تیپ HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> با کاتیون‌های غیر غالب می‌باشد. جهت تفسیر بهتر تیپ و تکامل ژئوشیمیایی آب از نمودار دورو نیز استفاده شده است. با توجه به شکل (۳-ب) دو جهت مجزا برای تکامل ژئوشیمیایی نمونه‌های آب وجود دارد. در این چرخه تکامل یونی، چرخه تکامل آنیونی تبعیت بیشتری نسبت به چرخه تکامل کاتیونی در طول مسیر جریان آب دارد. به طوری که نمونه‌های آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها در یک بخش قرار می‌گیرد، با این تفاوت که نمونه KA-W6 از نوع تیپ آلکالن غیر کربناته و سایر نمونه‌های از نوع سولفات همراه با کاتیون‌های غیر غالب می‌باشد. از طرفی سیر این تکامل در آب رودخانه برای فصول پرباران از تیپ کربناته (Ca-HCO<sub>3</sub>) و برای فصول خشک به تدریج به سمت تیپ سولفات - بی کربناته همراه با کاتیون‌های غیر غالب متمایل می‌گردد. با استفاده از مدل Gibbs (1970) می‌توان

برطبق تغییرات نسبت Na<sup>+</sup> به (Ca<sup>2+</sup>+Na<sup>+</sup>) و Cl<sup>-</sup> به (Cl<sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) به‌عنوان عملکرد TDS منشأ یون‌های محلول را ارزیابی نمود. همان‌طور که شکل (۴) مشاهده می‌شود لیتولوژی پدیده غالب و مهم‌ترین عامل افزایش غلظت یونی در آب‌های تراوش شده از باطله‌ها و آب رودخانه است.

### مدل سازی هیدروژئوشیمیایی

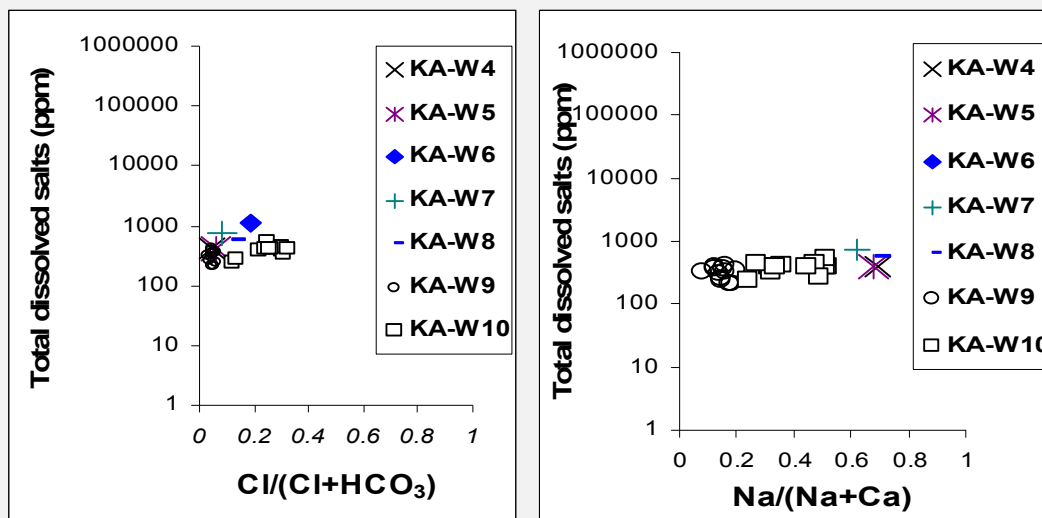
از مدل هیدروژئوشیمیایی PHREEQC I 2.6 (Parkhurs *et al*; 1980) جهت درک حالت شیمیایی گونه‌ها از عناصر اصلی و درجه اشباع شدگی کانی از ترکیبات محلول در آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها و آب رودخانه استفاده گردید. با این برنامه شاخص درجه اشباع شدگی (SI) در هر یک از نمونه‌های آب برای کانی‌های متفاوت محاسبه و در جداول (۳) ارائه گردید. نتایج مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی نشان داد در آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها دو روند متفاوت از شاخص اشباع شدگی کانی‌ها مشاهده می‌گردد. در آب‌های خنثی تا قلیایی کانی‌های هماتیت، گنویت، هیدروکسیدهای آهن، کلسیت، دولومیت، آراگونیت، رودوکروزیت، اتاویت، هیدروکسیدهای منگنز و هیدروکسید آپاتیت، گیسیت و باریت فوق اشباع و کانی‌های سولفات زاروسیت، آلونیت، ملانتریت، انگلزیت، انیدریت و ژیپس تحت اشباع می‌باشد. همچنین برای آب‌های رودخانه شاخص اشباع شدگی برای کانی‌های کلسیت، آراگونیت و دولومیت فوق اشباع و برای کانی‌های هالیت، ژیپس و انیدریت تحت اشباع است. تغییرات فصول سال بر روی شاخص اشباع شدگی موثر می‌باشد. در فصول خشک و کم باران که تیپ آب از نوع HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> با کاتیون‌های غیر غالب است، شاخص اشباع شدگی برای تمام کانی‌ها در جهت فوق اشباع افزایش می‌یابد.



شکل ۳- الف- نمودار پایپر، ب- نمودار دورو برای آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها و آب رودخانه

جدول ۲- نتایج تجزیه شیمیایی (بر حسب ppm) و پارامترهای هیدروشیمی آب

	KA-W8	KA-W7	KA-W6	KA-W5	KA-W4
T C°	۱۹	۲۱	۲۰	۱۹/۵	۱۹/۵
pH	۷/۷	۷/۸	۸/۷	۹/۱	۹/۱
TDSmg/l	۵۶۳	۷۲۲	۱۱۲۴	۴۰۷	۴۱۷
ECum/cm	۱۰۸۰	۱۴۱۰	۲۳۶۰	۸۱۰	۸۱۰
DOmg/l	۱/۲	۲/۸	۲/۸	۳	۳
SRA	۴۷/۰۹	۵/۹۶	۱۷/۴۵	۳/۴۹	۳/۷۶
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	۲۰۱/۳	۴۵۷/۵	۲۱۳/۵	۲۱۳/۴	۲۱۳
Cl <sup>-</sup>	۲۸/۴	۴۲/۶	۴۹/۷	۱۴/۲	۱۰/۷
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	۶۷۶/۵	۶۱۶/۴	۵۹۶/۷	۱۰۱۴/۸	۱۰۴۲/۷
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	۴/۳۳	۷	۸/۳۳	۹/۸۳	۹/۵۸
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	۶/۱۹	۷/۳۲	۹/۸۶	۷/۰۶	۵/۱۸
Ca <sup>2+</sup>	۶۵/۱۹	۱۱۲/۷	۴۱/۷۸	۸۸/۷۳	۸۶/۹۴
Mg <sup>2+</sup>	۳۵/۷۵	۴۴/۵	۳۳/۱۳	۴۱/۵	۴۱/۸۸
Na <sup>+</sup>	۱۴۳	۱۸۶	۶۲۲	۱۸۶	۱۹۸
K <sup>+</sup>	۱۰/۹۷	۸/۸	۱۸/۰۵	۸/۶۱	۸/۲
Fe	۰/۰۰۵	۰/۰۳۶	۰/۰۰۱	۰/۲۳	۰/۲۴۳
Al	۰/۳۶۷	۰/۵۲۵	۰/۳۷۴	۰/۶۹۲	۰/۶۸۶
Sr	۱/۴۳۵	۱/۶۶	۰/۹۲۵	۰/۶۸۶	۰/۶۷۶
Ba	۰/۰۵۱	۰/۰۶۴	۰/۰۵۳	۰/۰۳۱	۰/۰۳۲
As	۰/۰۳۳۳	۰/۰۵	۰/۰۸۵	-	-
Sb	۰/۳۶	۰/۲۹۴	۰/۷۰۱	۰/۱۲۱	۰/۱۴۷
Bi	۰/۱۳۶	۰/۱۵۶	۰/۱۵۷	۰/۱۴	۰/۱۶۲
Cr	۰/۱۲۳	۰/۱۰۳	۰/۱۱۳	۰/۰۶۲	۰/۰۶۴
Mn	۰/۱۸۵	۰/۰۶۸	۰/۰۹۳	۰/۱	۰/۰۱۷
Cu	۰/۰۰۲	۰/۰۰۷	-	-	-
Pb	۰/۰۴۶	۰/۰۴۷	۰/۰۴۹	۰/۰۳	۰/۰۳۸
Se	۰/۰۲۴	۰/۰۳۳	۰/۰۶۴	۰/۰۱۹	۰/۰۱۹
Cd	۰/۰۰۹	۰/۰۰۷	۰/۰۱۷	۰/۰۳۱	۰/۰۳۴
Ag	۰/۰۱۲	۰/۰۰۸	۰/۰۰۹	-	-



شکل ۴- نمودارهای ژپیس آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها و آب رودخانه

## بحث

رسی و کربناته به صورت میکرولتزها خارج می‌گردد. در بررسی مشابه دیگری (Zilberchmidt *et al*; 2004) دریافتند، میزان گوگرد در باطله‌های زغالی مسکو در طی فراوری افزایش یافته است. وقتی باطله‌ها در تماس با آب و هوا قرار می‌گیرند، هوازده می‌شود با توجه به اینکه پیریت و مارکازیت عمده‌ترین کانی سولفیدی موجود در باطله‌های زغالی است بنابراین اکسیداسیون پیرت منجر به تشکیل محیط‌های اسیدی می‌شود.  $Fe^{2+}$  پی در پی اکسید و هیدرولیز می‌گردد و به صورت گل اخرا در طبقات رسوبی پنهان می‌شود (واکنش ۱). (Bigham *et al*; 1996; Chon and Hawang, 2000; Bankd and Banks, 2001; Grager *et al*; 2002; Ravengai *et al*; 2005

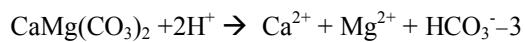
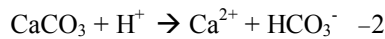
$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ - 1$$

با توجه به اینکه پیریت عمده‌ترین کانی سولفیدی موجود در باطله‌های زغالی کارخانه زغال‌شویی زیرآب است. لذا عامل اصلی تولید زهاب اسیدی در این گونه باطله‌ها به شمار می‌آید. این امر افزایش غلظت آهن و

باطله‌های حاصل از عملیات زغال‌شویی به دلیل انتشار آلاینده‌ها آلودگی‌های زیست‌محیطی وسیعی را به دنبال داشته است که چنین وضعیتی را در اکثر کارخانه‌های زغال‌شویی به وضوح می‌توان دید. تجمع پیریت در باطله‌ها و اکسیداسیون بعدی آن در اثر نفوذ آب، منجر به تشکیل محیط اسیدی می‌شود. انباشت ناقص باطله باعث آزادسازی عناصر کمیاب و مضر در آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌گردد (Kelly, 1991; Jemes, 2000; Thomas, 2002). براساس مطالعات موسسه وخین گوگرد زغال‌سنگ‌های کارمزد در طی فراوری به آسانی وارد باطله‌ها می‌شود. بطوری که میزان گوگرد در باطله‌های لایه‌های ۱۳ و ۴ به ترتیب تا ۱/۴۷ و ۵/۰۶ درصد افزایش یافته است (Razavi Armaghani and Moein-Alsadat, 1983). این ارقام نشانگر آن است که گوگرد در هر دو لایه به راحتی وارد باطله‌ها می‌شود. این امر به دلیل آن است که بخش بیشتر گوگرد در زغال‌سنگ به صورت پیریت است، که همراه با کانی‌های

سولفات را در زهاب‌های معدنی را به دنبال دارد. نتایج نمودار پایپر، دورو روند فرایند های مذکور تایید می‌کند به طوری که ترکیب شیمیایی آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها به سمت تیپ سولفات با کاتیون‌های غیر غالب میل می‌کند.

در بسیاری از موارد اسید تولید شده با کانی‌های کربناته موجود در باطله‌ها واکنش داده و خنثی می‌شود (واکنش ۲ و ۳). از مهم‌ترین کانی‌های خنثی کننده می‌توان به کلسیت، دولومیت، منیزیت و آنکرایت اشاره کرد (Dold, 2000; Thomas, 2002).



تبخیر شدید در فصول خشک منجر به افزایش غلظت یون‌های سولفات و فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در این آب‌ها می‌گردد (Nordestrom and Alpers, 2004; Mosiva et al; 1999). تحت شرایط خشک نمک‌های ثانویه ناشی از تبخیر هیدروسولفات‌های محلول با تنوع بالایی از فلزات تشکیل می‌گردد (Mosiva et al; 2004). حضور گسترده کانی‌های تبخیری به صورت نمک‌های شکفته با بافت گل کلمی با ضخامت کمتر از یک سانتی‌متر در سطح دپوهای باطله زغالی دلیل این مدعاست. نتایج XRD حضور کانی‌های سفید رنگ بلودیت را اثبات نمود. این کانی‌های تبخیری می‌تواند سولفات‌ها و فلزات قلیایی و قلیایی خاکی را به شکل جامد ذخیره کنند و به آسانی در طول دوره مرطوب بعدی مانند ذوب برف‌ها و یا روان آب‌های فصلی حل شوند (Plumlee et al; 1995; Bortnikova et al; 2001). ورود آب‌های زهکش شده از باطله‌ها و پساب کارخانه زغال‌شویی زیر آب در رودخانه مجاور سبب ته نشینی روسوبات زرد و نارنجی تا قرمز رنگ می‌گردد.

مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی اثبات نمود در آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها هماتیت، گنویت و هیدروکسیدهای آهن همراه با کانی‌های کربناته کلسیت، دولومیت، آراگونیت در حال تشکیل است. نتایج XRD حضور هماتیت و کلسیت و را اثبات نمود، که منجر به تشکیل گل اخری در طول مسیر رودخانه گردیده است. شرایط تشکیل هماتیت را می‌توان چنین بیان نمود، که در ابتدا در اثر فرایند سریع اکسیداسیون و هیدرولیز در حضور Al, Si و مواد آلی، فری هیدریت به صورت یک کانی نیمه پایدار در محیط تشکیل می‌گردد. در ادامه با افزایش pH که به سبب ورود آب‌های زهکشی به داخل رودخانه‌ها صورت گرفته است و نیز وجود Si و Al در محیط با شرایط دمایی خشک کانی‌های هماتیت تشکیل می‌گردد (Bigham et al; 2002).

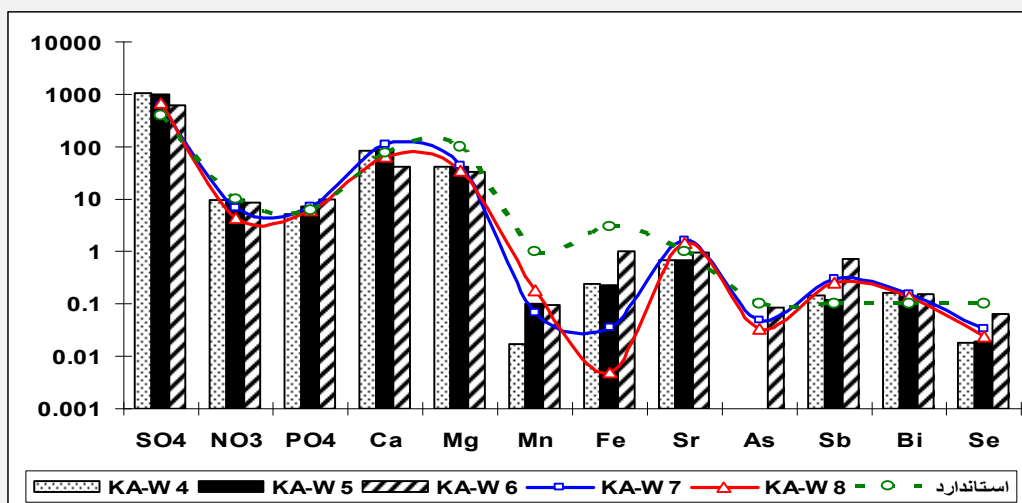
در بررسی‌های مشابه دیگری (Michaud, 1995; Foos, 1998; Swayze et al; 2000) دریافتند، با افزایش pH و هیدرولیز  $\text{Fe}^{2+}$ ، اکسیدها و هیدروکسیدها آهن به صورت گل اخری تشکیل می‌گردد. مهم‌ترین ویژگی هیدروکسیدهای آهن اندازه ریز ذرات، مساحت سطح زیاد و بار سطحی ویژه می‌باشد، لذا قابلیت جذب سطحی زیادی دارند (Parks, 1990). هم‌چنین کاهش شدید فلزات کمیاب در زهاب‌های اسیدی خنثی تا قلیایی اساساً وابسته به pH می‌باشد به طوری که جذب کاتیون‌ها توسط هیدروکسیدها و اکسیدهای آهن با کاهش pH افزایش می‌یابد در حالی که جذب کاتیون‌ها با افزایش pH کاهش می‌یابد (Smith and Liu, 1998). این امر بیانگر حضور عناصر جزئی و نادر در این نهشته می‌باشد. انباشتگی Al, Mn و Ni در این نهشته‌ها اثبات شده است (Rose and Ghazi, 1998). هم‌چنین هیدروکسیدها و اکسیدهای آهن ظرفیت حمل شبه فلزات مانند گونه‌های آرسنیک را به فواصل دورتر را دارند (Zanker et al; 2001). لذا این نهشته‌ها می‌تواند منجر به آلودگی محیط‌زیست گردد.



بیانگر آن است که جریان روان آب‌ها بر روی سنگ‌های کربناته حوزه، مهم‌ترین عامل افزایش  $\text{HCO}_3^-$  و فلزات قلیایی خاکی می‌باشد. در فصول خشک و کم باران ورود زهاب‌های معدنی و آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها به رودخانه مجاور سبب می‌شود، غلظت یون‌های  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{K}^+$  افزایش یابد. هم‌چنین نمودار پایپر و دورو نیز بیانگر آن است که ترکیب شیمیایی آب در این فصول به تدریج به سمت تیپ  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4$  با کاتیون‌های غیر غالب میل می‌کند. بر اساس نتایج به دست آمده کانی‌های پیریت، کلسیت، دولومیت و کانی‌های رسی منشاء اصلی افزایش غلظت یونی در آب‌های مذکور می‌باشد.

بررسی پتانسیل آلودگی آب‌های مذکور بر طبق استانداردهای زیست‌محیطی ایران (2003) بیانگر آن است، میزان  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Sr, Ca, Sb در آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها و پساب کارخانه زغال‌شویی بیش از حد مجاز است و منجر به آلودگی آب رودخانه چرات می‌گردد (شکل ۵). با توجه

نمودار پایپر بیانگر این مطلب می‌باشد که رودخانه در منطقه تغذیه واقع گردیده است، لذا دارای سختی کربناته بیش از ۵۰ درصد و غنی از فلزات قلیایی خاکی می‌باشد. بر طبق نمودار پایپر و دورو ترکیب شیمیایی آب رودخانه خصوصا در فصول مرطوب و پر باران از نوع تیپ  $\text{Ca-HCO}_3$  می‌باشد. هم‌چنین بر اساس مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی شاخص اشباع شدگی برای کانی‌های کربناته کلسیت، دولومیت و آراگونیت فوق اشباع می‌باشد. در بررسی مشابه دیگری که توسط Lee (2001) صورت گرفت نتایج مشابه با تحقیق حاضر بدست آمد. کیفیت شیمیایی آب‌های می‌تواند تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار گیرد، مهم‌ترین این عوامل عبارتند از لیتولوژی منطقه، بارندگی، تبخیر از سطح آبخوان و نفوذ آب‌های شور ولی در هر منطقه عموماً یکی از عوامل مهم‌تر و موثرتر می‌باشد (Nasari, 2001). همان‌طوری که در نمودارهای Gibbs (1970) مشاهده می‌شود منشاء لیتولوژی مهم‌ترین عامل در کیفیت شیمیایی آب‌های تراوش شده از باطله‌ها و آب رودخانه است. این امر



شکل ۵- پتانسیل آلودگی آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها و پساب کارخانه زغال‌شویی نسبت به استاندارد تخلیه فاضلاب در آب‌های سطحی بر طبق استاندارد زیست‌محیطی ایران (Department of environmenta, 2002).

انتقال باطله‌ها به مکانی با سیستم زهکشی و تصفیه مناسب می‌باشد. بر اساس روش‌های مدیریت زهاب اسیدی، استفاده از استخرهای ته‌نشینی زمین‌های باتلاقی مصنوعی برای کنترل زهاب‌های خنثی تا قلیایی مناسب است.

به این که دیپوهای باطله در حریم رودخانه چرات تخلیه شده است، لذا تنها راه ممکن برای جلوگیری از ورود آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها و نرمة‌های زغالی که منجر به آلودگی آن می‌گردد، جمع‌آوری و

**جدول ۳- شاخص درجه اشباع شدگی آب‌های زهکشی و تراوش شده از باطله‌ها**

فرمول شیمیایی	KA-W8	KA-W7	KA-W6	KA-W5	KA-W4	فاز
$Al(OH)_3$	-۰/۸۲	-۰/۵۶	-۱/۵۶	-۱/۵۶	-۱/۶۹	هیدروکسید آلومینیوم
$KAl_3(SO_4)_2(OH)_2$	-۰/۷۷	-۰/۱۸	-۵/۱۳	-۵/۸۵	-۶/۵۷	آلونیت
$PbSO_4$	-۳/۶۴	-۳/۹۴	-۴/۴۹	-۴/۸	-۴/۶۹	انگلیزیت
$CaSO_4$	-۱/۳۰	-۱/۱۷	-۱/۶۱	-۱/۱۳	-۱/۱۴	انیدریت
$CaCO_3$	۰/۲۳	۰/۶۵	۰/۶۸	۱/۱۸	۱/۲۵	آراگونیت
$BaSO_4$	۰/۷۱	۰/۶۶	۰/۵۴	۰/۴۴	۰/۴۳	باریت
$CaCO_3$	۰/۳۸	۰/۷۹	۰/۸۳	۱/۳۳	۱/۴۰	کلسیت
$Cd(OH)_2$	-۵/۱۸	-۵/۶	-۳/۴۹	-۲/۷۹	-۲/۶۱	هیدروکسید کادمیوم
$CdSO_4$	-۱۰/۱۱	-۱۰/۱۵	-۹/۸۷	-۹/۶	-۹/۵۸	سولفات کادمیم
$SrSO_4$	-۱/۰۰	-۱/۰۵	-۱/۲۹	-۱/۲۷	-۱/۲۷	سلستیت
$PbCO_3$	-۰/۶۹	-۰/۷۳	-۰/۷۸	-۱/۰۶	-۰/۸۸	سروسیت
$CaMg(CO_3)_2$	۰/۷۶	۱/۴۸	۱/۸۴	۲/۵۹	۲/۷۷	دولومیت
$Fe(OH)_2$	۱/۲۲	۱/۶۵	۱/۰۷	۲/۳۹	۲/۳۳	هیدروکسید آهن
$Al(OH)_3$	۱/۹۲	۲/۱۷	۱/۱۸	۱/۱۹	۱/۰۵	گیبست
$FeOOH$	۶/۸۹	۷/۴۰	۶/۷۸	۸/۰۶	۸/۰۲	گنویت
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-۱/۰۶	-۰/۹۳	-۱/۳۷	-۰/۸۹	-۰/۹	ژبیس
$NaCl$	-۷/۰۰	-۶/۴۹	-۶/۱۴	-۶/۸۶	-۶/۹۷	هالیت
$Mn_2O_4$	-۷/۰۰	-۳/۹	۲/۸۹	۵/۵۰	-۳/۹۱	هوسمانیت
$Fe_2O_3$	۱۵/۷۶	۱۶/۷۸	۱۵/۵۵	۱۸/۱۱	۱۸/۰۳	هماتیت
$Ca_5(PO_4)_3OH$	۶/۴۸	۶/۹۷	۸/۷۲	۱۰/۲۶	۱۰/۱۰	هیدروکسی آپاتیت
$KFe_3(SO_4)(OH)_3$	-۵/۴۸	-۳/۷۲	-۷/۹۱	-۴/۸۳	-۵/۲۸	ژاروسیت
$MnOOH$	-۲/۵۶	-۰/۸۰	۱/۸۵	۳/۰۷	۲/۵۴	منگنایت
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	-۹/۷۰	-۱۱/۷۴	-۱۴/۹۸	-۱۴/۸	-۱۵/۱۷	ملاتریت
$CdCO_3$	-۰/۳۲	-۰/۱۵	۰/۶۴	۰/۹۷	۱/۰۵	اتاویت
$Pb(OH)_2$	-۱/۳۷	-۱/۸۹	-۰/۶۸	-۰/۶۴	-۰/۳۳	هیدروکسید سرب
$Mn(OH)_2$	-۵/۲۲	-۶/۱۶	-۴/۴۱	-۳/۹۹	-۴/۶۲	پیروکریت
$MnO_2$	-۶/۷۸	-۱/۹۹	۱/۴۰	۳/۲۵	۲/۹۰	پیرولوزیت
$MnCO_3$	۰/۲۰	-۰/۱۵	۰/۲۹	۰/۳۴	-۰/۴۱	رودوکروزیت
$FeCO_3$	-۳/۵۶	-۵/۲۸	-۸/۰۶	-۷/۸۸	-۸/۱۶	سیدریت
$SrCO_3$	-۰/۷۸	-۰/۵۵	-۰/۳۱	-۰/۲۷	-۰/۱۹	استرونسیانیت
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-۹/۶۹	-۱۵/۸۳	-۲۳/۵	-۲۳/۶۶	-۲۴/۹۳	ویوبانیت
$BaCO_3$	-۳/۲۱	-۲/۹۵	-۲/۶۱	-۲/۷۰	-۲/۶۲	ویزیریت

Chon, H.T. and J. H. Hwang (2000). Geochemical characteristics of the acid mine drainage in the water system the vicinity of the Dogye coal mine of Korea. *Environmental Geology and Health*, 22: 155-172.

Damage Aktiongesellschaft (1962). The coal Deposits of Zirab- Karmozd Iran. Part 1. Central Alborz Company.

Department of environmental (2002). Provision and standard of environmental. Green Circle, Daiereh Sabs.

Dold, B. (2000). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-wast. UNESCOY Society of Economic Geology (SEG).

Foos, A. (1998). Geochemical modeling of coal mine drainage, summit county.ohio *Environmental Geology*, 31: 205-210.

Gibbs, R.J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 17: 1088-1090.

Gragar, T., J. Dedecek, P.P Kruiver, M.J. Dekkers, P. Bezdicka and O. SchneeWiss (2003). Iron oxid mineralogy in late Miocene red beds from La Gloria. Spain: rock-magnetic Volta metric and Vis spectroscopy analyses, *Catena*, 53: 115-132.

## تشکر قدردانی:

در پایان از مسئولین محترم باشگاه پژوهشگران جوان واحد گرگان به دلیل کمک مادی و معنوی در هرچه بهتر شدن این مقاله کمال تشکر را دارم. هم چنین از داوران محترم نیز به دلیل راهنمایی های ارزنده ایشان قدردانی می نمایم.

## پی نوشت ها:

1-SaltEfflorescent

## منابع

Banks, S.B. and D. Banks (2001). Abandoned mines drainage: Impact assessment and mitigation of discharges from coal mines in the UK. *Engineering Geology*, 60: 31-37.

Bigham, J.M., U. Schwertmann, S.J.Traina., R.L.Winland and M.Wolf (1996). Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *geochemical et cosmochimica Acta*, Elsevier science Ltd. USA. 60 (12): 2111-2121.

Bigham, J.M., R.W. Fitzpatrick and D.C. Schälze (2002). Iron oxides, Soil Science Society of America.

Bortnikova, S.B., B.S. Smolyakov, N.V. Sidenko, G.R. Kolonin, E.P. Bessonova and N.V. Androsova (2001). Geochemical consequences of acid mine drainage into a natural reservoir: Inorganic precipitation and effects on plankton activity. *J. Geochem. Explor*, 74: 127-139.

- Musiva, K., D. Love and R. Owen (2004). Impact of a gold mine on water system- Athens mine, Mvuma, Zimbabwe. In: Proc. 1<sup>st</sup> Santren Conference and Exhibition. Gaborone, Botswana.
- Nordstorm, D.K. and C.N. Alpers (1999). Negative PH, efflorescent mineralogy and consequences for environmenain Superfund site. California. Proc Natl Acad Sci USA, 96: 3455-3462.
- Parks, G.A. (1990). Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: an introduction. In: Hochella, M.F. and A.F. White (Eds.) Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy, 23: 133-175.
- Parkhurst, D.L., D.C. Thorstenson and L.N. Plummer (1980). PHREEQE a computer program for geochemical calculations. U. S. Geological Survey.
- Plumlee, G.S., K.S. Smith., M.R. Montour, W.H. Ficklin and E.L. Mosier (1995). Geologic controlse on the composition of natural Waters and mine waters draning diverse mineral-deposit types. In: Filipeek, L.H., Plumlee (eds) the environmental geochemistry of minral deposits. Reviews in economic geoldgy, 6(3): 373-407.
- Ravengai, D., D. Love, I. Love, B. Gratwicke, O. Mandingaisa and R.J.S. Owen (2005). Impact of iron Duke pyrite mine on water
- James, G. (2000). Handbook of Environmental Technology., Applied Engineering Technology.
- Kambole, M.S. (2003). Managing the water quality of the Kafue River. Phys, Chem. Earth, 28: 1105-1109.
- Kelly, M. (1991). Mining and the freshwater Environment. New York: Elsevier Applied Science.
- Kim, J.J., S.J. Kim and K. Tazaki (2002). mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and mon-biogenic AL- sulfate precipitates from acid mine drainge in the Donghae mine area, Korea. Environmental Geology, 42: 19-31.
- Lee, C.H., H.K. Lee, J.S. Lee and I. Zoo (2001). Hydro geochemistry of mine, surface and ground waters from the sanggok mine creek in the upper Chungju Lake, Republic of Korea. Environmental Geology, 40: 482-495.
- Lupankwa, K., D. Love, B.S. Mapani and S. Mseka (2004). Impact of a base metal slimes dam on water systems, Madziwa Mine, Zimbabwe. Phys, Chem. Earth, 29: 1145-1151.
- Michaud, L.H. (1995). Recent technology relate to the treatment of acid drainage. Earth Miner Sci, 63: 53-55.

Zilberchmidt, M., M. Shpirt, K. Kominitas and I. Paspaliaris (2004). Feasibility of thermal Treatment of high sulfur coal wastes. *Minerals Engineering*, 17: 175-182.



chemistry aquatic Life- Mazowe Vally, Zimbabwe ,31(2):219-228.

Razavi Armaghani, M. and H. Moein-Asadat (1993). *Geology of Iran: Coal*. Department of geological of Iran.

Rezai, B. (2002). *Coal cleaning technology*. Amirkabir University of Technology.

Rezai, B. and N. Mehrdadi (2000). Investigation of treatment environmental impacts of Zirab coal cleaning factory. *Environment al studies*, 25: 23-28.

Rose, S. and A.M. Ghazi (1998). Experimental study of the stability of metals associated with iron oxyhydroxides precipitated in acid mine drainage. *Environ. Geol*, 36: 364-370.

Smith, G.V. and J.H. Liu (1998). Mossbauer Speciesian Coal. *Fuel*: 57-562.

Swayze, G.A. (2000). Using imaging spectroscopy to map acidic mine waste. *Environmental Science and Technology*, 34: 47-54.

Thomas, L. (2002). *The handbook of practical coal geology*. John Wiley and Sons Chapter.

Zanker, H., H. Moll, W. Richter, V. Brendler, C. Hennig, T. Reich, A. Kluge and G. Hutting (2001). The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Appl. Geochem*, 17: 633-648.

