

بررسی‌های آزمایشگاهی با روش ABA اصلاح شده برای ارزیابی پتانسیل تولید آلودگی از باطله‌های ذخایر سولفیدی با میزبان کربناته و مقایسه با رویکرد کانی‌شناسی

مهدی زارع^۱، علی مرادزاده^۲، ابوالقاسم کامکار روحانی^۱،
فرامرز دولتی اردجانی^۲

۱. دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک،

۲. دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی معدن

پذیرش ۹۸/۰۷/۱۵

تاریخ: دریافت ۹۷/۱۱/۲۴

چکیده

یکی از اصلی‌ترین مشکلات در ارتباط با باطله‌های معدنی، بحث تشکیل پساب‌های معدنی به‌صورت اسیدی تا قلیایی و انتقال فلزات سمی در مناطق پایین دست است. بنابراین ارزیابی پتانسیل آلودگی این نوع باطله‌ها امری پر واضح است. پژوهش حاضر با هدف پایش غلظت فلزات سنگین و ارزیابی پتانسیل تولید یا خنثی‌سازی آلودگی در باطله‌های سرب و روی تیپ سولفیدی با میزبان کربناته در معدن انگوران است. در این راستا، تعداد ۴۷ نمونه از بخش‌های مختلف سطح دمپ باطله برداشت و غلظت عناصر S، Ca و Mg و همچنین فلزات سنگین مانند As، Cd، Cr، Cu، Ni، Pb و Zn به‌وسیله روش ICP-MS تجزیه شد. از شاخص آلودگی به‌منظور پهنه‌بندی ریسک آلودگی کل فلزات سنگین استفاده شد و سپس از روش استاتیکی اسید-باز اصلاح شده برای ارزیابی پتانسیل آلودگی استفاده و نتایج با روش کریجینگ مدل‌سازی شد. با توجه به مقادیر کم سولفور کل (کم‌تر از ۱٪)، تمام نمونه‌ها پتانسیل خنثی‌سازی خالص بالایی با دامنه بین ۹۹۰-۴۹ کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن از خود نشان دادند. به‌منظور تعیین منشأ خنثی‌سازی و تفسیر بهتر نتایج استاتیکی از رویکرد کانی‌شناسی (مجموع غلظت Mg+Ca) استفاده شد. نتایج رویکرد کانی‌شناسی با یک هم‌بستگی بالا ($R=0.99$) با رویکرد آزمایشگاهی، کانی کلسیت را به‌عنوان منبع اصلی

ختی‌سازی معرفی کرد. به‌منظور اعتبارسنجی نتایج، تجزیه XRD روی ۴ نمونه انجام و حضور کانی کلسیت به‌عنوان فراوانترین و بارزترین منبع ختی‌سازی تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: پتانسیل آلودگی، دمپ باطله، زهاب اسیدی، باطله سولفیدی با میزبان کربناته، آزمایش استاتیکی

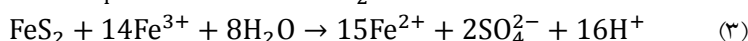
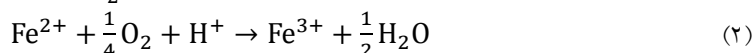
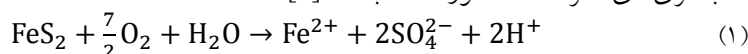
مقدمه

اصطلاح ذخایر سولفیدی با میزبان کربناته مربوط به یک‌دسته از ذخایر از جمله سرب-روی است که می‌توان چنین بیان کرد، فعالیت سیالات گرمابی منجر به تشکیل کانی‌های سولفیدی می‌شود که در اثر اکسایش این کانی‌های سولفیدی، محلول‌های اسیدی حاوی سرب و روی تولید و در میزبان‌های رسوبی و کربناته نفوذ می‌کنند و در آن‌جا می‌تواند بزرگ‌ترین ذخایر جهانی سرب و روی را به‌وجود آورند [۱]، [۲]. پژوهش‌های علمی صورت گرفته، حاکی از پتانسیل اقتصادی بالای این نوع ذخایر است. ایران از این قاعده مستثنی نیست و بزرگ‌ترین ذخایر سرب-روی از نوع Irish، SEDEX و MVT را دارد که در سنگ‌های کربناته و سیلیکات‌ها تشکیل شده‌اند [۳]. بیش از ۳۵۰ ذخیره سرب و روی در ایران وجود دارد که از جمله ذخایر در حد کلاس جهانی می‌توان به معدن انگوران، مهدی‌آباد و ایران‌کوه اشاره کرد [۴]. در اثر فعالیت معدن‌کاری این نوع ذخایر، حجم زیادی باطله معدنی در محیط‌زیست رها می‌شود. به‌دلیل حضور میزبان‌های کربناته، متأسفانه بررسی اثرات این نوع باطله‌ها بر محیط‌زیست به‌صورت جدی درنظر گرفته نشده است و تاکنون بررسی‌های علمی دقیقی روی پتانسیل تولید آلودگی باطله‌های این نوع تیپ ذخایر صورت نگرفته است.

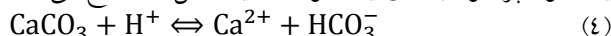
یکی از اصلی‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در ارتباط با باطله‌های معدنی، پساب‌های معدنی^۱ است. حضور کانی‌های سولفیدی مخصوصاً پیریت (FeS_2) همراه با باطله‌های معدنی و قرارگیری آنها در مجاورت آب و اکسیژن، منجر به اکسایش مستقیم پیریت و در نهایت تشکیل پساب معدنی یا زهاب اسیدی^۲ مطابق واکنش (۱) شده که نتیجه آن تولید Fe^{2+} ، SO_4^{2-} و H^+ است [۵]. زهاب اسیدی به‌دلیل داشتن pH پایین و قابلیت حل و انتقال فلزات و دیگر ترکیبات می‌تواند میزبان یک‌سری از مشکلات زیست‌محیطی باشد. Fe^{2+} آزاد

1. Acid Rock Drainage (ARD)
2. Acid Mine Drainage (AMD)

شده می‌تواند در مجاورت اکسیژن اکسید شود و مطابق با واکنش (۲) به آهن سه ظرفیتی (Fe^{3+}) تبدیل شود [۶]. در شرایط اسیدی ایجاد شده امکان رشد گونه‌ای از باکتری‌ها به نام تیوباسیلوس فرواکسیدان افزایش می‌یابد، که این باکتری به‌عنوان کاتالیزور عمل کرده و سرعت واکنش را می‌تواند 10^6 برابر افزایش دهد [۷]. در نتیجه، در حضور این باکتری، یون فریک (Fe^{3+}) ایجاد شده مثل اکسیژن به‌عنوان عامل اکسیدکننده برای پیریت عمل کرده و مطابق با واکنش (۳) تحت شرایط غیراکسیدان با پیریت واکنش داده و زهاب اسیدی بیش‌تری تولید خواهد شد. بررسی‌ها نشان داده که تولید Fe^{3+} و اکسایش پیریت وقتی اهمیت دارد که باکتری‌های ذکر شده حضور داشته باشند [۸].

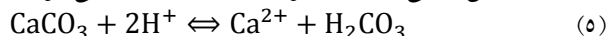


در شرایطی که کانی‌های خنثی‌کننده در باطله‌های معدنی به‌طور قابل توجه موجود باشند و یا اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی ضعیف باشد، پدیده‌ای بنام زهاب طبیعی یا قلیایی^۱ (NAMD) با مقادیر pH بالا رخ می‌دهد [۹]، [۱۰]. سه گروه کانی که بیش‌ترین ارتباط در پتانسیل خنثی‌سازی را دارند عبارتند از: کربنات‌ها، هیدروکسیدها و سیلیکات‌ها [۱۱]. در این میان کلسیت به‌عنوان مهم‌ترین کانی کربناته شناخته می‌شود که به‌دلیل سرعت واکنش و انحلال بالا، بیش‌ترین تأثیر در فرآیند خنثی‌سازی را دارد و معمولاً در محاسبات پتانسیل خنثی‌سازی در تست‌های اسید- باز استفاده می‌شود [۱۲]. مکانیزم خنثی‌سازی اسید به‌وسیله کلسیت بر اساس تابعی از pH محیط در شکل ۱ نشان داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، تا زمانی که کلسیت به‌عنوان خنثی‌کننده در سیستم موجود باشد، انحلال آن منجر به آزادسازی بی‌کربنات (HCO_3^-) در محلول تحت شرایط $\text{pH} > 6.3$ محیط می‌شود. در این‌صورت واکنش خنثی‌سازی اسید به‌صورت رابطه (۴) بیان می‌شود. به‌عبارتی خنثی‌سازی یک مول پروتون به‌ازای یک مول کلسیت حل شده رخ می‌دهد.



حال اگر pH محیط کمتر از ۶/۳ باشد (شکل ۱)، گونه غالب محلول اسیدکربنیک (H_2CO_3)

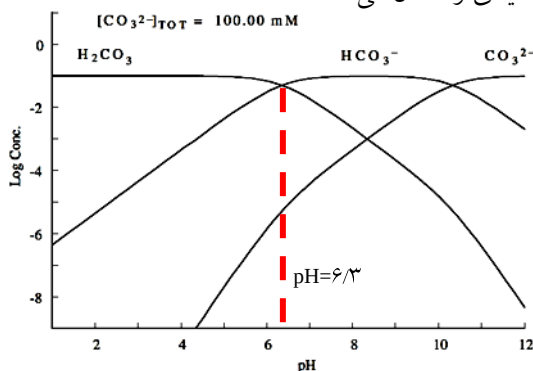
است و واکنش خنثی‌سازی به صورت رابطه (۵) بیان می‌شود:



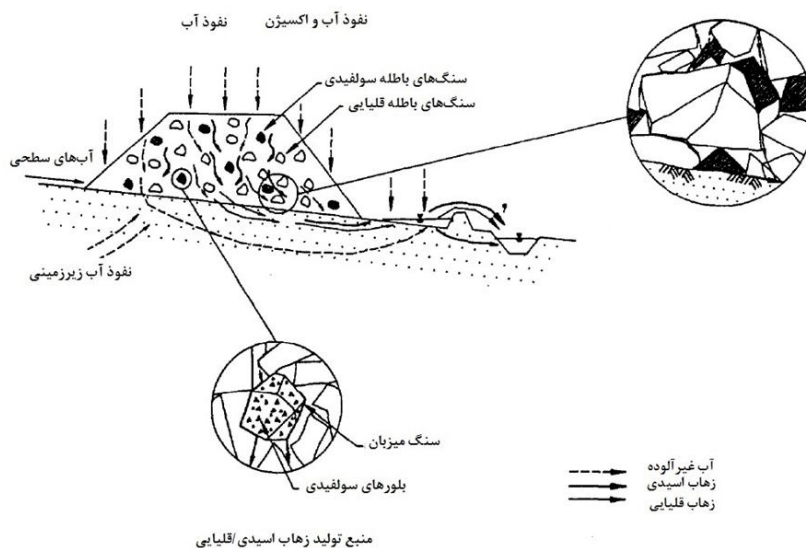
به عبارتی می‌توان گفت که سیستم کربناتی قادر به خنثی‌سازی ۲ مول پروتون به ازای یک

مول کلسیت در pH کمتر از ۶/۳ است [۱۱]. شکل ۲ مدل مفهومی از مکانیزم تولید و یا

خنثی‌سازی زهاب اسیدی را نشان می‌دهد.



شکل ۱. توزیع اجزاء محلول در سیستم بسته کربناتی آبدار به صورت تابعی از pH [۱۱]



شکل ۲. مکانیزم تولید پساب اسیدی از باطله‌های معدنی [۱۳]

اگرچه فلزات و انواع کاتیون‌های فعال مانند Cu, Pb و Cd در شرایط pH پایین انحلال‌پذیرتر هستند ولی در مقابل آن فلزاتی به صورت گونه‌های آنیونی مانند V, Cr, Se و Mo تمایل به انحلال‌پذیری بیش‌تر در pH بالا [۱۴] و فلزات سمی دیگری مانند Zn, Ni, Co, As و Sb در شرایط pH نزدیک به خنثی دارند و می‌توانند به‌طور بالقوه در تولید آلودگی هرچند بدون شرایط اسیدی مؤثر باشند [۱۵]. بنابراین پتانسیل اسید تولید شده از باطله معدن به‌طور قابل توجه‌ای روی ترکیب، انتقال و سرنوشت آلودگی‌های منتقل شده از باطله معدنی مؤثر است [۱۶]. معدن سرب- روی انگوران از جمله ذخایر سولفیدی با میزبان کربناتی در حد کلاس جهانی است که باعث تولید حجم زیادی باطله در اطراف پیت معدن شده است. بررسی منابع نشان می‌دهد که اگرچه تعدادی محدود مطالعه در مورد آلودگی فلزات سنگین ناشی از فعالیت معدن‌کاری روی آب، خاک و گیاهان مناطق پایین‌دست و اطراف چنین معادنی صورت گرفته است [۲۰]–[۱۷]، ولی تاکنون پژوهش جامعی روی ارزیابی پتانسیل تولید یا خنثی سازی آلودگی زیست محیطی ناشی از باطله‌های این نوع ذخائر و یا تأثیر پساب خروجی بر رفتار فلزات سنگین در منطقه صورت نگرفته است. تکنیک‌های مختلفی از جمله تحقیقات آزمایشگاهی (استاتیکی و سینتیکی) و کانی‌شناسی به‌منظور پیش‌بینی و ارزیابی پتانسیل تولید یا خنثی سازی آلودگی از باطله‌های معدنی در طول چندهه گذشته گزارش شده است [۲۱]. آزمایش‌های استاتیکی بر اساس روش‌های شیمیایی، پتانسیل کلی تولید و خنثی سازی آلودگی از یک نمونه باطله را تخمین می‌زنند و در مقایسه با آزمایش‌های سینتیکی، سریع و کم هزینه‌تر است [۲۲]. در حالی که روش‌های کانی‌شناسی براساس ترکیبات کانی‌شناسی باطله‌ها است [۲۳].

هدف از این پژوهش سه رویکرد مد نظر است، اول این‌که نحوه گسترش و روند تغییرات غلظت فلزات سنگین در دمپ باطله‌های تیپ سولفیدی با میزبان کربناته در معدن سرب- روی انگوران ارزیابی شود. سپس توزیع و پراکندگی پتانسیل تولید یا خنثی سازی آلودگی به‌صورت نقشه‌های دوبعدی برای اولین بار مورد ارزیابی و پیش‌بینی قرار بگیرد که نتایج کمک شایانی به شناسایی و دید کلی از روند و گسترش نواحی بی‌خطر، کم ریسک و پر ریسک می‌دهد و در نهایت شناسایی نوع منبع خنثی‌کننده آلودگی در باطله‌ها با مقایسه

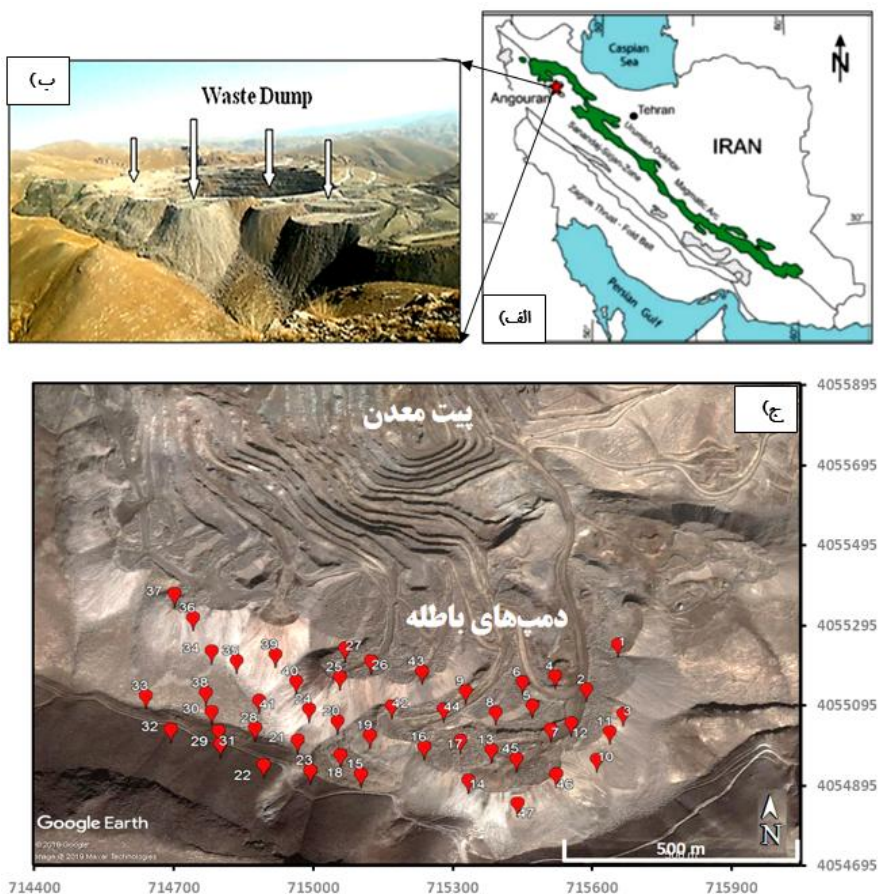
نتایج آزمایشگاهی و به‌کارگیری از رویکرد کانی‌شناسی است. نتایج این تحقیق در بحث احیاء و بازسازی دُمپ‌های باطله می‌تواند بسیار مفید واقع شود و به‌عنوان الگویی مبنا برای سایر معادن مشابه برای به کنترل در آوردن مشکلات زیست‌محیطی و شناسایی از رفتار و انتقال فلزات سنگین در پساب خروجی استفاده شود.

منطقه بررسی شده

معادن سرب-روی انگوران در شهرستان ماهنشان، در ۱۳۵ کیلومتری جنوب‌غربی شهر زنجان و با موقعیت ۳۶ درجه و ۳۷ دقیقه شمالی و ۴۷ درجه و ۲۴ دقیقه شرقی با ارتفاع تقریبی ۳۰۰۰ متر از سطح دریا واقع شده است (شکل ۳ الف). این ناحیه در شمال‌غربی پهنه ساندج-سیرجان واقع و دارای خصوصیات تکتونوماگمایی و زمین‌شناسی مشابه با این پهنه است [۲۴]. در مورد مدل ژنتیکی کانسار انگوران نظریه‌های متفاوتی ارائه شده است. نتایج تحقیقات صورت گرفته، طیف گسترده‌ای از مدل‌های سولفیدی توده‌ای (VMS)، رسوبات آواری (SEDEX) [۲۵]، و هم‌چنین نوع دره می‌سی‌سی‌پی (MVT) [۲۶] را گزارش کرده‌اند. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، کانسار انگوران یکی از مهم‌ترین ذخایر سرب و روی سولفیدی با میزبان کربناته است که از نظر کانی‌شناسی، بخش سولفیدی غالباً از اسفالریت، به‌همراه گالن، پیریت و آرسنوپیریت تشکیل شده است، در حالی‌که بخش کربناته شامل اسمیت زونیت و سروزیت است [۲۷]. در اثر استخراج مواد معدنی طی سال ۱۹۸۰ تا ۲۰۱۷، میزان تناژ باطله در معدن حدود ۸۲ میلیون تن برآورد شد که در اطراف پیت معدن با ارتفاع بیش از چنده متر دپو شده است (شکل ۳ ب).

مواد و روش‌ها

به‌منظور ارزیابی پتانسیل آلودگی در باطله‌های سولفیدی با میزبان کربناته انگوران، تعداد ۴۷ نمونه از عمق ۵۰-۰ سانتی‌متری با وزن تقریبی ۲ تا ۲/۵ کیلوگرم به‌صورت تصادفی از روی سطح دُمپ باطله جمع‌آوری شد. مختصات جغرافیایی نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه GPS ثبت و به هر نمونه یک کد اختصاص داده شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، غلظت‌های سولفور، کلسیم، منگنز و فلزات سنگین مانند As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn در آزمایشگاه



شکل ۳. الف) موقعیت معدن سرب و روی انگوران در شمال غربی زون سنندج-سیرجان [۲۴]،
 ب) نمایی از قرارگیری دمب‌های باطله در جنوب پیت معدن، ج) موقعیت جغرافیایی نمونه‌های
 برداشت شده از محدوده بررسی شده [عکس گرفته شده از Google Earth]

زرآزما با دستگاه طیف‌سنج جرمی پلاسمای القایی (ICP-MS) مدل Agilent series 4500 ساخت کشور آمریکا تجزیه شد. بررسی‌های ژئوشیمیایی با تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS23 و پهنه‌بندی ریسک آلودگی فلزات سنگین با کمک نرم‌افزار Surfer8 انجام شد. سپس از آزمایش استاتیکی اسید-باز اصلاح شده^۱ به دلیل انحلال تحت شرایط دمای محیط، برای ارزیابی پتانسیل تولید یا خنثی‌سازی آلودگی از باطله‌های معدنی

1. Modified Acid Base Accounting

برای ۴۲ نمونه استفاده شد. موقعیت جغرافیایی نمونه‌های برداشت شده از محدوده دمپ باطله در شکل (۳ ج) نشان داده شده است. همچنین از رویکرد کانی‌شناسی به‌عنوان روشی سریع و ساده، برای شناسایی منبع خنثی‌سازی آلودگی و مقایسه آن با نتایج استاتیکی مورد استفاده و بررسی قرار گرفت. به‌منظور اعتبارسنجی نتایج به‌دست آمده از رویکرد کانی‌شناسی در شناسایی منبع خنثی‌سازی آلودگی در باطله‌ها، از روش طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش سنج پیشرفته $\theta - 2\theta$ مدل D8-Advance ساخت شرکت Bruker Axs با پرتو آند Cu برای ۴ نمونه در دانشگاه تهران انجام گرفت.

ارائه نتایج و بحث روی آنها

۱. بررسی غلظت فلزات سنگین و عناصر بررسی شده

نتایج تجزیه آماری مربوط به غلظت فلزات سنگین و عناصر بررسی شده در ۴۷ ایستگاه برداشت شده از محدوده بررسی شده به‌همراه حد تشخیص و مقادیر حداکثر مجاز این فلزات در محیط‌زیست بر اساس استاندارد محیط‌زیست کشور در جدول ۱ خلاصه شده است. میانگین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های باطله برای آرسنیک (۲۰۸/۳)، کادمیوم (۲۲/۹)، کروم (۱۰۰/۹)، مس (۳۷/۳)، نیکل (۸۷/۹)، سرب (۵۰۱/۲) و روی (۳۷۷۹/۴) و برای عناصر کلسیم (۲۷۲۹۱۰/۶)، منگنز (۱۰۵۱۰/۸) و سولفور (۲۷۸/۵) میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد (جدول ۱).

اطلاع از رفتار، منشأ و نحوه پراکندگی این نوع فلزات در دمپ‌ها می‌تواند اطلاعات با ارزشی از ارزیابی پتانسیل تولید آلودگی فلزات سنگین در باطله‌های معدنی ارائه کند. شاخص آلودگی^۱ (PI)، یکی از روش‌های تعیین پتانسیل سمیت آلودگی فلزات سنگین بر اساس رابطه (۶) است:

$$PI = C_i / B_i \quad (6)$$

که در آن، C_i غلظت فلزات اندازه‌گیری شده (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) در این پژوهش و B_i مقدار مرجع است که در این تحقیق، حداکثر مقادیر مجاز فلزات در محیط‌زیست

1. Pollution Index (PI)

بر اساس استاندارد محیط‌زیست کشور [۲۸] در نظر گرفته شد. طبقه‌بندی سطوح آلودگی بر اساس این شاخص به صورت فاقد آلودگی ($PI < 1$)، آلودگی کم ($1 < PI < 2$)، آلودگی متوسط ($2 < PI < 3$)، آلودگی زیاد ($3 < PI < 5$) و آلودگی خیلی زیاد ($PI > 5$) است [۲۹].

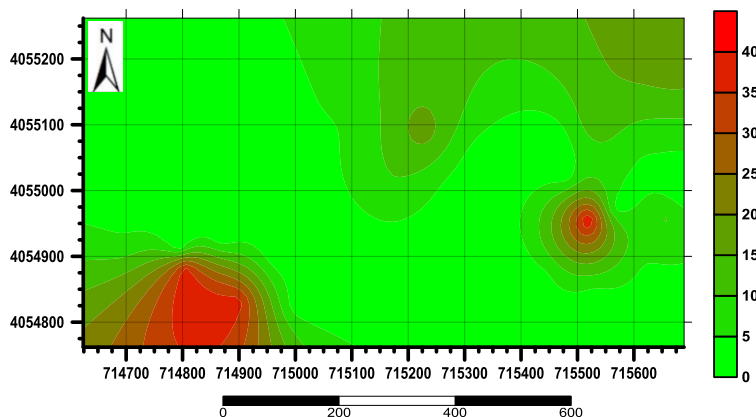
جدول ۱. آمار توصیفی غلظت عناصر و فلزات سنگین بررسی شده در نمونه‌های باطله بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم

عنصر	میانگین	حداقل	حداکثر	انحراف معیار	حد مجاز	ICP-MS	حد تشخیص دستگاه
As	۲۰۸/۳	۷/۳	۳۱۳۵	۴۵۰/۳	۱۷	۰/۱	
Cd	۲۲/۹	۰/۳	۲۵۸/۶	۵۱/۱	۲/۹	۰/۱	
Cr	۱۰۰/۹	۵/۰	۹۸۷	۱۸۸	۶۴	۱	
Cu	۳۷/۳	۸/۰	۱۴۴	۲۴/۲	۶۳	۱	
Ni	۷۸/۹	۳/۰	۶۲۴	۱۳۲/۸	۵۰	۱	
Pb	۵۰۱/۲	۹/۰	۴۸۲۹	۸۳۴/۹	۳۰۰	۱	
Zn	۳۷۹/۴	۷۸/۰	۳۴۷۰۰	۷۵۱۶/۳	۲۰۰	۱	
Ca	۲۷۲۹۱۰/۶	۴۱۰۰	۳۶۵۵۰۰	۱۱۳۱۴۳	-	۱۰۰	
Mg	۱۰۵۱۰/۸	۱۰۲۹	۵۴۸۰۰	۱۳۹۸۱	-	۱۰۰	
S	۳۷۸/۵	۵۱	۱۷۷۶	۳۶۱	-	۵۰	

میانگین شاخص آلودگی (PI) برای فلزات روی، آرسنیک و کادمیوم به ترتیب ۱۸/۸۹، ۱۲/۱۳ و ۵/۸ به دست آمد که حاکی از پتانسیل آلودگی خیلی زیاد برای این عناصر است. مقدار شاخص آلودگی برای سرب ۱/۶۷ و فلزات کروم و نیکل هر دو ۱/۵۸ به دست آمد که بیانگر آلودگی کم است. کمترین شاخص آلودگی برای فلز مس با مقدار ۰/۶ به دست آمد که نشان‌دهنده فاقد پتانسیل آلودگی این عنصر است. نتایج نشان می‌دهد که میانگین شاخص آلودگی برای تمام فلزات بررسی شده از روند کاهشی $Zn > As > Cd > Pb > Ni > Cr > Cu$ پیروی می‌کند. نقشه توزیع مکانی شاخص آلودگی کل فلزات بررسی شده در شکل ۴ ارائه شده است. یافته‌ها حاکی از این است که بیشترین گسترش آلودگی با مقادیر بالای ۵ مربوط به بخش شمال شرقی و جنوب غربی محدوده بررسی شده است.

نتایج ارائه شده در جدول ۲ مربوط به آنالیز هم‌بستگی پیرسون بین فلزات و عناصر بررسی شده، نشان می‌دهد که در سطح اطمینان ۰/۰۱ درصد، هم‌بستگی مثبت و معنی‌داری

بین فلزات نیکل و کرم (۰/۹۸)، روی و کادمیوم (۰/۹۴)، سرب و آرسنیک (۰/۸۷) و منیزیم با فلزات کادمیوم-نیکل وجود دارد.



شکل ۴. نقشه توزیع مکانی شاخص آلودگی کل فلزات

جدول ۲. نتایج آنالیز همبستگی پیرسون بین عناصر و آلاینده‌های بررسی شده

عناصر	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ca	Mg	S
As	۱									
Cd	۰/۳۷۵	۱								
Cr	-۰/۰۲۶	۰/۴۷۲	۱							
Cu	۰/۳۱۵	۰/۱۰۱	۰/۳۴۱	۱						
Ni	-۰/۰۶۹	۰/۳۸۸	۰/۹۸۷**	۰/۳۸۸	۱					
Pb	۰/۸۷۸**	۰/۳۷۹	-۰/۱۱۲	۰/۲۲۰	-۰/۱۳۹	۱				
Zn	۰/۲۱۶	۰/۹۴۸**	۰/۳۵۸	۰/۰۲۲	۰/۳۳۵	۰/۳۴۴	۱			
Ca	۰/۱۳۱	-۰/۰۸۵	-۰/۶۴۳	-۰/۵۹۶	-۰/۶۸۰	۰/۱۶۰	-۰/۰۷۴	۱		
Mg	-۰/۱۷۹	۰/۰۹۶	۰/۸۴۶**	۰/۵۰۰	۰/۸۹۶**	-۰/۲۵۰	۰/۰۶۳	-۰/۸۳۴	۱	
S	-۰/۱۰۲	-۰/۰۲۶	۰/۱۶۴	۰/۴۰۶	۰/۲۳۸	-۰/۰۶۱	-۰/۰۱۹	-۰/۲۹۵	۰/۳۵۳	۱

** همبستگی در سطح ۰/۰۱

۲. رویکرد آزمایشگاهی^۱

یکی از مرسوم‌ترین روش‌های آزمایشگاهی برای ارزیابی پتانسیل تولید آلودگی، آزمایش محاسبه اسید-باز^۱ (ABA) است که در سال ۱۹۷۸ سوبک و همکارانش استفاده کردند [۳۰].

1. Chemical NP procedures

برای محاسبه اسید و باز احتیاج به تخمین پتانسیل تولید اسید^۲ (AP) و پتانسیل خنثی‌سازی^۳ (NP) است. مقدار (AP) مستقیماً از مقادیر سولفور کل (S_{Total}) یا سولفید-سولفور ($S_{Sulphide}$) بیان شده به صورت درصد (Wt%) محاسبه می‌شود. با ضرب مقدار سولفور کل یا سولفید در فاکتور ۳۱/۲۵، مقدار پتانسیل تولید اسید بر حسب کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن مطابق رابطه (۷) به دست می‌آید [۳۱]:

$$AP = (\%) \times 31.25 \text{ Kg CaCO}_3/\text{Tonne} \quad (۷)$$

عامل ۳۱/۲۵ از رابطه استوکیومتری واکنش اکسیداسیون پیریت و خنثی‌سازی اسید به دست می‌آید. بیش‌تر روش‌های محاسبه اسید-باز (ABA) فرض می‌کنند، یون H_2CO_3 جزء غالب در سیستم کربناتی است. در pHهای کم‌تر از ۶/۳ (مطابق شکل ۱ و رابطه (۵))، یک مول کلسیت قادر است دو مول H^+ را خنثی کند. از آن‌جاکه در اثر اکسیداسیون پیریت ۴ مول پروتون تولید می‌شود و پیریت حاوی دو مول سولفور است. در نهایت فرض بر این است که پروتون‌های تولید شده از یک مول سولفور به وسیله یک مول کلسیت خنثی می‌شود. این منجر به محاسبه عامل ۳۱/۲۵ بر اساس رابطه (۸) می‌شود:

$$\frac{100(\text{mole weight calcite})}{32(\text{mole weight sulfur})} \times 10 \left(\frac{tCaCO_3}{1000t} \right) = 31.25 \quad (۸)$$

عامل ۱۰ یک واحد کاربردی است که نشان می‌دهد چه مقدار کربنات به واحد $\left(\frac{tCaCO_3}{1000t} \right)$ (یا گرم بر کیلوگرم یا %) برای خنثی‌سازی سیستم باید به محصولات تولید شده از AMD اضافه شود.

حال اگر قبول کنیم که کلسیت، سیستم را تا نزدیکی pH قلیایی خنثی کند و هدف کلی از مدیریت دمپ باطله‌های معدنی، حفظ pH محیط در حالت خنثی باشد، بنابراین باید گونه غالب کربنات موجود در سیستم، به صورت بی‌کربنات باشد (شکل ۱ و رابطه (۴)). پس رابطه (۴) باید برای محاسبات ABA به جای رابطه (۵) در نظر گرفته شود. بنابراین در pH بیش‌تر از ۶/۳ از فاکتور ۶۲/۵ باید استفاده شود. به عبارتی مطابق رابطه (۹) نیاز به دو مول کلسیت برای خنثی‌سازی اسید تولید شده از یک مول سولفور است:

1. Acid Base Accounting (ABA)
2. Acid Potential (AP)
3. Neutralization Potential (NP)

$$2 \times \frac{100(\text{mole weight calcite})}{32(\text{mole weight sulfur})} \times 10 \left(\frac{t\text{CaCO}_3}{1000t} \right) = 62.5 \quad (9)$$

از این‌رو در رابطه (۷) با ضرب مقدار S_{Total} یا S_{Sulphide} در عامل $62/5$ به‌جای $31/25$ ، مقدار پتانسیل تولید اسید (AP) به‌دست می‌آید [۱۱].

در مرحله بعد نیاز به تخمین پتانسیل خنثی‌سازی (NP) است. برای این منظور ابتدا به $0/5$ گرم از نمونه برای تعیین نرخ فیز، اسید کلریدریک (HCL) 25% اضافه می‌شود. سپس مطابق با نتایج فیز، اسید کلریدریک با حجم و نرمالیه مشخص (جدول ۳) به 2 گرم از نمونه اضافه و به‌وسیله شیکر به مدت 24 ساعت (انحلال طولانی مدت) تحت شرایط دمایی محیط هم زده می‌شود. در نهایت با هیدروکسید سدیم یا سود (NaOH) تیتراسیون معکوس تا نقطه پایانی $\text{pH}=8/3$ انجام می‌گیرد تا مقدار اسید مصرف شده در انحلال تعیین شود. مقدار NP از رابطه (۱۰) قابل محاسبه است [۳۲]:

$$NP = \frac{50a[x-(b/a)y]}{c} \quad (10)$$

که در آنها NP پتانسیل خنثی‌سازی بر حسب کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن، a نرمالیه اسیدکلریدریک، b نرمالیه سود، c وزن نمونه به گرم، x و y به‌ترتیب حجم اسید کلریدریک و سود مصرفی به میلی‌لیتر است.

جدول ۳. حجم و نرمالیه HCL استفاده شده بر اساس نرخ فیز [۳۲]

نرخ فیز	حجم HCL (میلی‌لیتر)	نرمالیه HCL
بدون واکنش	۲۰	۰/۱
ضعیف	۴۰	۰/۱
متوسط	۸۰	۰/۵
قوی	۸۰	۰/۵

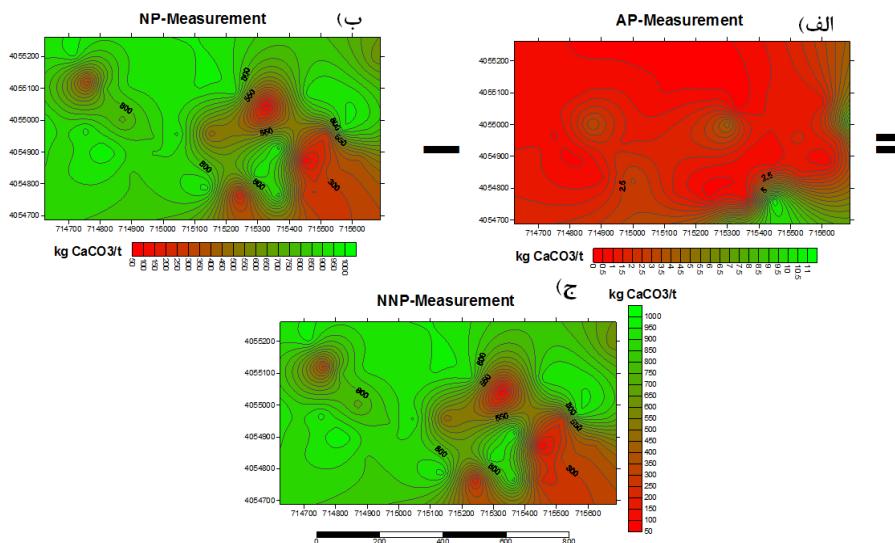
سرانجام پتانسیل خنثی‌سازی خالص^۱ (NNP) از طریق اختلاف NP و AP ($\text{NNP}=\text{NP}-\text{AP}$) و یا در بعضی موارد نسبت NP/AP بر حسب کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن محاسبه و تفسیر می‌شود. بر اساس مقادیر به‌دست آمده، نمونه‌ها به انواع باطله‌های حاوی پتانسیل تولید

1. Net-Neutralization Potential (NNP)

آلودگی ($NP < -20$)، پتانسیل خنثی‌سازی آلودگی ($NNP > +20$) و مقادیر نامشخص ($-20 < NNP < +20$) کلاسه‌بندی می‌شوند [۳۳].

بعد از انجام آزمایش‌ها، مقادیر NP، AP و در نهایت NNP محاسبه و به‌صورت نقشه‌های دوبعدی با استفاده از درونیابی کریجینگ^۱ در نرم‌افزار Surfer8 به‌دست آمد. روش کریجینگ از مهم‌ترین و گسترده‌ترین روش‌های درونیابی است که بر پایه مدل‌ها و روابط آماری برنامه‌ریزی شده است و قادر است بر اساس مدل برازش شده بر وریوگرام تجربی و نمونه‌های اندازه‌گیری شده در جامعه، نقاط نمونه‌برداری نشده را بدون اریب و با حداقل واریانس برآورد کند. عمومی‌ترین روش آن که در علوم محیط‌زیستی نیز کاربرد فراوانی دارد، کریجینگ معمولی است [۳۴]. نقشه‌های دوبعدی امکان نمایش توزیع پراکندگی متغیرها و هم‌بستگی مستقیم و معکوس بین آنها و همچنین تعریف مناطق با ویژگی‌های خاص را داد. با توجه به کم بودن مقادیر غلظت سولفور کل (کم‌تر از ۱٪) در محاسبات از سولفور کل استفاده شد. بنابراین مقادیر AP در شرایط قلیایی بودن محیط ($pH > 6.3$)، بر اساس مقدار سولفور کل (wt%) و عامل ۶۲/۵ محاسبه شد. توزیع دوبعدی پتانسیل تولید آلودگی با دامنه بین ۰/۳۲ تا ۱۱/۱ کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن در شکل (۵ الف) نشان داده شده که حاکی از این است در بخش شرق و جنوب‌شرقی محدوده، به‌دلیل زیاد بودن غلظت سولفور، مقادیر پتانسیل تولید آلودگی نسبت به بخش‌های دیگر بزرگ‌تر است. مقادیر NP با استفاده از روش اسید-باز اصلاح شده برای ۴۲ نمونه محاسبه و یک دامنه گسترده بین ۵۰ تا ۹۹۱ کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن به‌دست آمد. این نشان‌دهنده تغییرات در مقادیر کانی‌های خنثی‌کننده در نمونه است. شکل (۵ ب) توزیع دوبعدی از این تغییرات را در محدوده دمپ باطله نشان می‌دهد. بر اساس اختلاف بین مقادیر AP و NP، مقدار پتانسیل خنثی‌سازی خالص (NNP) برای کلاسه‌بندی نمونه‌ها محاسبه و یک دامنه بین ۴۹ تا ۹۹۰ کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن به‌دست آمد. نتایج حاکی از این است که تمامی نمونه‌ها دارای ظرفیت خنثی‌سازی آلودگی بالایی دارند و ریسکی از تولید زهاب اسیدی در آنها مشاهده نمی‌شود. مدل‌سازی دوبعدی مقادیر در شکل (۵ ج) ارائه شده است.

1. Kriging



شکل ۵. توزیع و پراکندگی نتایج ارزیابی پتانسیل آلودگی به‌روش آزمایشگاهی، الف) مقادیر پتانسیل تولید آلودگی، ب) مقادیر پتانسیل خنثی‌سازی آلودگی، ج) مقادیر پتانسیل خنثی‌سازی خالص

۳. رویکرد کانی‌شناسی^۱

رویکرد کانی‌شناسی به‌ندرت برای تخمین پتانسیل خنثی‌سازی آلودگی به‌کار برده می‌شود که اساساً به‌دلیل هزینه زیاد و محدودیت امکانات برای کمیت‌پذیر کردن داده‌ها است. هرچند آخرین پیشرفت‌ها در کمی کردن اطلاعات کانی‌شناسی مانند روش Rietveld [۳۵] یا برنامه ModAn [۳۶] و هم‌چنین تجزیه کانی‌شناسی کمی خودکار (مثل QEMSCAN یا MLA) [۱۱] امروزه می‌توانند استفاده موفقیت‌آمیز روش کانی‌شناسی در تخمین پتانسیل خنثی‌سازی را فراهم کنند. در سال ۱۹۹۹، پاکتونس^۲ رویکردی جدید برای تعیین پتانسیل خنثی‌سازی بر اساس ترکیبات کانی‌شناسی پیشنهاد کرد [۳۷]. در این روش برای هر کانی موجود در نمونه براساس فراوانی و ضرایب واکنش‌های خنثی‌سازی، یک مقدار NP بر حسب اسیدسولفوریک یا کربنات کلسیم محاسبه شده است. بدین‌منظور برای محاسبه NP با بیش از یک نوع کانی خنثی‌کننده در نمونه مطابق رابطه (۱۱) داریم:

1. Mineralogical NP approaches
2. Paktunce

$$NP = \sum_{i=1}^k \frac{98 \times 10 \times X_i \times c_i \times n_s}{n_i \times w_i} \quad (11)$$

که در آنها NP پتانسیل خنثی‌سازی کانی‌شناسی با واحد کیلوگرم اسید سولفوریک بر تن، ۹۸ مقدار وزن مولکولی اسید سولفوریک، ۱۰ فاکتور تبدیل برای کیلوگرم بر تن، X_i مقدار کانی خنثی کننده i به واحد wt%، C_i تعداد کاتیون‌های غیراکسیدی در یک فرمول واحد از کانی خنثی کننده i ، n_s تعداد مول‌های اسید سولفوریک تولید شده از اکسیداسیون یک مول کانی سولفیدی s ، n_i تعداد مول مورد نیاز از کانی خنثی کننده اسید، w_i وزن مولکولی کانی خنثی کننده i ($g.mol^{-1}$) و k تعداد کانی‌های خنثی کننده در نمونه است. با ضرب رابطه (۱۱) در عدد ۱/۰۲، مقدار NP بر حسب کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن به دست می‌آید. پارامترهای مورد نیاز برای برخی گونه‌های کربناتی رایج در جدول ۴ ارائه شده است. مقدار NP برای کانی کلسیت را می‌توان به شکل روابط (۱۲) و (۱۳) ساده کرد:

$$NP = 9.8 \times X_i \quad kg \frac{H_2SO_4}{t} \quad (12)$$

$$NP = 10 \times X_i \quad kg \frac{CaCO_3}{t} \quad (13)$$

جدول ۴. پارامترهای استفاده شده برای محاسبه NP در رویکرد کانی‌شناسی، w وزن مولکولی، c تعداد کاتیون‌های غیراکسیدی، n تعداد مول مورد نیاز برای خنثی کردن یک مول اسید سولفوریک تولید شده [۳۷]

Mineral	Formula	w	c	n
کلسیت	CaCO ₃	۱۰۰	۱	۱
مگنیزیت	MgCO ₃	۸۴/۳	۱	۱
دولومیت	Mg _{0.5} Ca _{0.5} CO ₃	۹۲	۱	۱

مقدار AP در روش‌های مرسوم اسید-باز بر اساس مقدار غلظت سولفور یا سولفید محاسبه می‌شود. هر چند این روشی آسان است و فرض می‌شود تمام سولفور به صورت پیریت است. اگر نمونه حاوی پروتیت باشد، تخمین مقدار صحیح AP، ۱/۵ برابر بزرگ‌تر است. بنابراین به دلیل حضور بیش از یک نوع کانی سولفیدی در نمونه‌ها، مقدار AP باید براساس رابطه (۱۴) محاسبه شود:

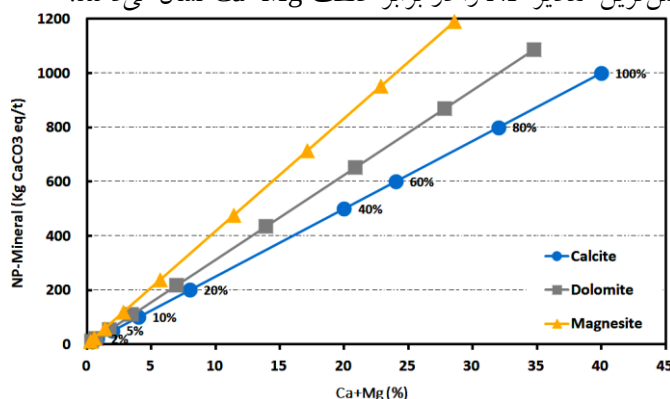
$$AP = \sum_{s=1}^m \frac{n_s \times 98 \times X_s \times 10}{w_s} \quad (14)$$

که در آنها AP پتانسیل تولید اسید کانی‌شناسی با واحد کیلوگرم اسید سولفوریک بر تن، n_s تعداد مول‌های اسید سولفوریک تولید شده از اکسیداسیون یک مول کانی سولفیدی S، ۹۸ مقدار وزن مولکولی اسید سولفوریک، ۱۰ عامل تبدیل برای کیلوگرم بر تن، X_s مقدار کانی سولفیدی S به واحد wt%، w_s وزن مولکولی کانی سولفیدی S ($g.mol^{-1}$) و m تعداد کانی‌های سولفیدی در نمونه است. مقدار AP برای کانی پیریت با وزن مولکولی ۱۲۰ را می‌توان به صورت رابطه (۱۵) ساده کرد و همانند NP با ضرب رابطه (۱۵) در عدد ۱/۰۲، مقدار AP بر حسب کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن به دست می‌آید [۳۷]:

$$AP = 16.33 \times X_s \quad kg \frac{H_2SO_4}{t} \quad (15)$$

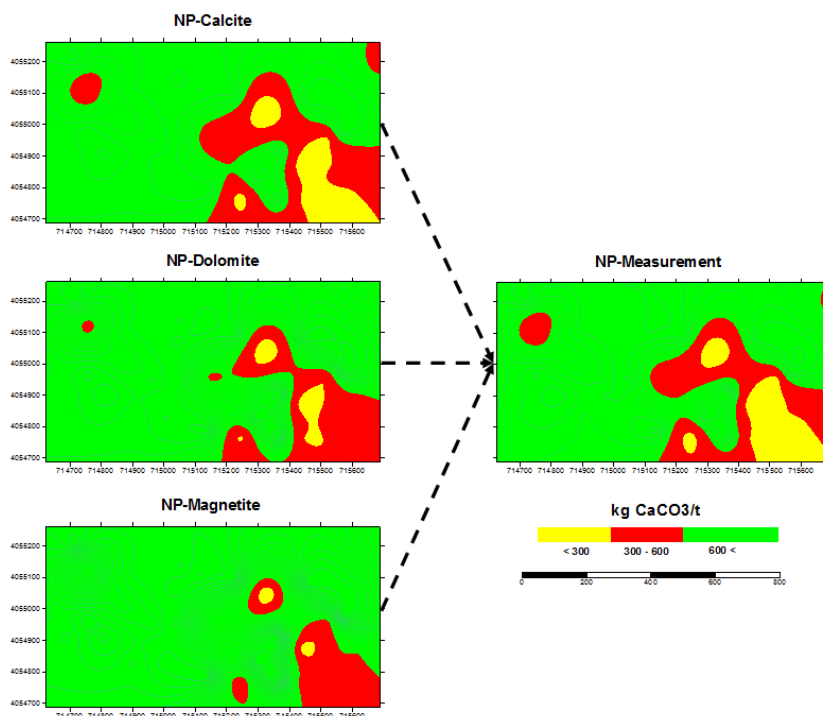
$$AP = 16.66 \times X_s \quad kg CaCO_3/t \quad (16)$$

به منظور درک بهتر، مقادیر NP با رویکرد کانی‌شناسی از طریق رابطه (۱۱) برای دامنه متنوعی (۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ درصد) از مقادیر یکسری از کانی‌های کربناتی رایج از جمله کلسیت، دولومیت و منیزیت که قابلیت انحلال بالایی دارند به طور جداگانه استفاده و نتایج در شکل ۶ بر حسب تابعی از غلظت Ca+Mg ارائه شده است. این نمودارها می‌توانند به عنوان ابزار کیفی برای کنترل مقادیر NP آزمایشگاهی و شناسایی نوع کانی خنثی‌کننده آلودگی استفاده شوند. در شکل ۶ خطوط مربوط به کلسیت و دولومیت و منیزیت به ترتیب کم‌ترین تا بیش‌ترین مقادیر NP را در برابر غلظت Ca+Mg نشان می‌دهند.



شکل ۶. ارتباط بین NP کانی‌شناسی با غلظت Ca+Mg برای گونه‌های کربناتی مختلف

به‌منظور شناسایی منبع کانی خنثی‌کننده در نمونه‌ها، با داشتن مقادیر غلظت $\text{Ca}+\text{Mg}$ نمونه‌ها و رابطه رگرسیونی بدست آمده از رویکرد کانی‌شناسی برای هر یک از کانی‌های خنثی‌کننده کلسیت، دولومیت و منیزیت در شکل ۶، مقادیر NP با رویکرد کانی‌شناسی محاسبه و با مقادیر اندازه‌گیری شده NP در روش اسید-باز اصلاح شده مقایسه شد. توزیع دوبعدی نتایج مقایسه‌ای به سه محدوده پتانسیل خنثی‌سازی، پتانسیل خنثی‌سازی زیاد و خیلی زیاد کلاسه‌بندی و در شکل ۷ ارائه شده است. یافته‌ها حاکی از این است که اگر کانی کلسیت به‌عنوان کانی خنثی‌کننده غالب در نمونه‌ها در نظر گرفته شود، نتایج رویکرد کانی‌شناسی با حضور کلسیت دارای تطابق بیشتری با مقادیر اندازه‌گیری شده به‌روش آزمایشگاهی دارد. بنابراین کلسیت با حلالیت نسبتاً زیاد را می‌توان به‌عنوان منبع اصلی خنثی‌سازی آلودگی و عاملی مهم در تولید پساب قلیایی در منطقه شناسایی کرد.

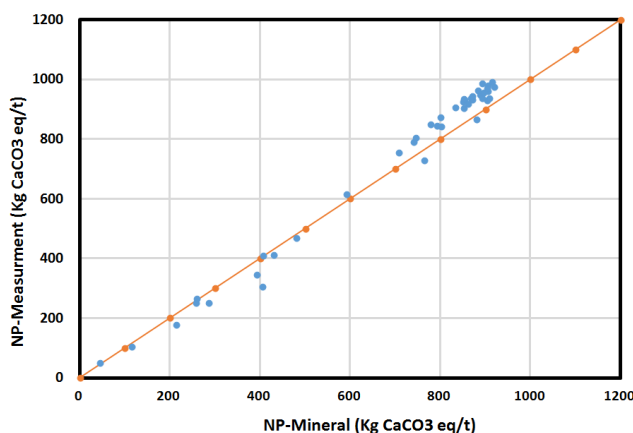


شکل ۷. مقایسه نتایج آزمایشگاهی با نتایج رویکرد کانی‌شناسی برای هریک از کانی‌های کلسیت، دولومیت و منیزیت

۴. اعتبارسنجی نتایج

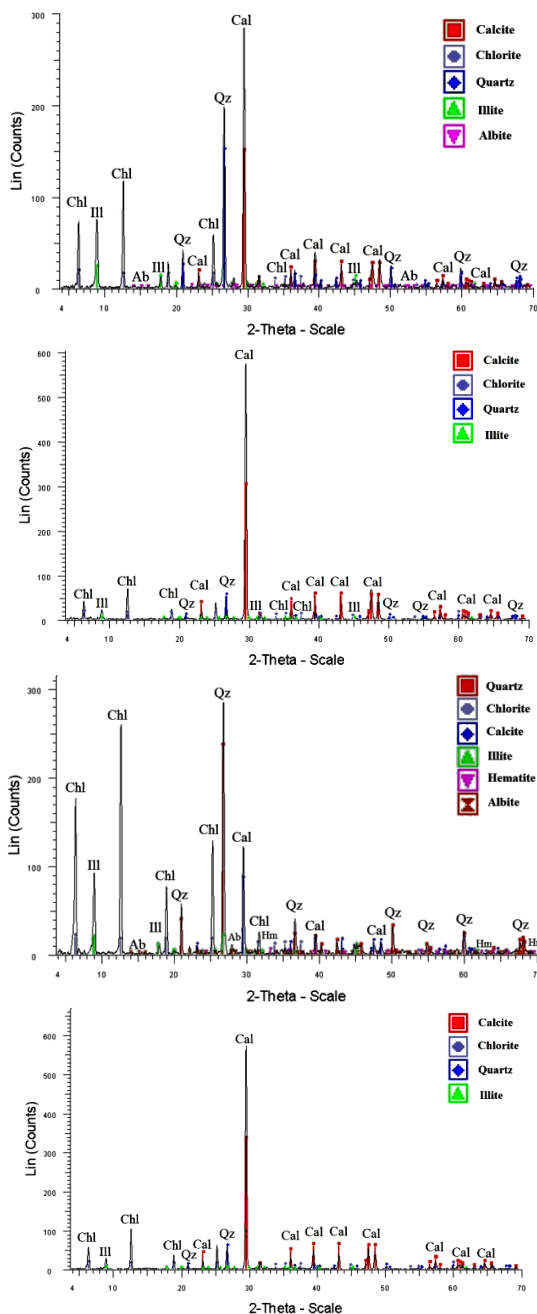
شکل ۸ رابطه بین مقادیر NP محاسبه شده با رویکرد کانی‌شناسی (گونه غالب کلسیت) در برابر روش اسید-باز اصلاح شده را نشان می‌دهد. چنان‌که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، مقادیر اندازه‌گیری شده ارتباط خوبی با مقادیر به‌دست آمده از رویکرد کانی‌شناسی با ضریب هم‌بستگی ۰/۹۹ دارد. معادله رگرسیون خطی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و کانی‌شناسی به‌صورت رابطه (۱۷) تعریف می‌شود.

$$NP = 1.12 \times mNP - 53.12 \quad R^2 = 0.989 \quad (17)$$



شکل ۸. مقایسه NP رویکرد کانی‌شناسی در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آزمایشگاهی

به‌منظور تأیید نتایج به‌دست آمده از رویکرد کانی‌شناسی در شناسایی منبع ختنی‌سازی آلودگی در باطله‌ها، پژوهش‌های کانی‌شناسی به‌روش XRD بر روی ۴ نمونه از دمپ باطله انجام شد. بر اساس نتایج تجزیه XRD، کانی‌های کلسیت، کوارتز به‌همراه کلرید، ایلیت و مقادیر جزئی تری آلپیت و همتایت در نمونه‌های باطله معدنی شناسایی شدند (جدول ۵ و شکل ۹). حضور کانی کلسیت به‌عنوان فراوان‌ترین و بارزترین منبع ختنی‌سازی آلودگی، نتایج به‌دست آمده از رویکرد کانی‌شناسی را تأیید کرد. از این‌رو به‌کارگیری از رویکرد کانی‌شناسی و تلفیق آن با نتایج اسید-باز اصلاح شده در نمونه‌های باطله معدنی تیپ سولفیدی با میزبان کربناته، در فهم و شناخت خصوصیات پساب خروجی و منشأ ختنی‌سازی آلودگی مفید واقع شد.



شکل ۹. نتایج تجزیه XRD از نمونه‌های باطله معدنی

جدول ۵. نتایج تجزیه XRD نمونه‌های باطله (مقادیر به درصد)

نمونه	کلسیت (Cal)	کوارتز (Qz)	کلرید (Chl)	ایلیت (Ill)	آلیت (Ab)	هماتیت (Hm)
R1	۸۱/۲	۸/۴	۸/۵	۱/۹	–	–
R2	۴۵/۸	۲۷	۱۰/۷	۱۵/۵	۱	–
R3	۸۳	۸/۵	۷/۲	۱/۳	–	–
R4	۲۷/۳	۴۴/۴	۱۲/۶	۱۳/۱	۱/۶	۰/۹

نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا درجه آلودگی و توزیع غلظت فلزات سنگین Ni, Cu, Cr, Cd, As, Pb و Zn با استفاده از شاخص آلودگی بررسی شد. فلزات روی، آرسنیک و کادمیوم با میانگین شاخص آلودگی خیلی زیاد (به ترتیب ۱۸/۸۹، ۱۲/۱۳ و ۵/۸) شناسایی شدند و روند تغییرات کل فلزات در منطقه، به صورت $Zn > As > Cd > Pb > Ni > Cr > Cu$ رتبه‌بندی شد. نتایج رویکرد آزمایشگاهی نشان داد که تمام نمونه‌های گرفته شده از دمپ باطله، پتانسیل خنثی‌سازی خالص (NNP) قابل توجه‌ای (از ۴۹ تا ۹۹۰ کیلوگرم کربنات کلسیم بر تن) دارند. این حاکی از حضور کانی‌های خنثی‌کننده همراه باطله‌ها است. نتایج رویکرد کانی‌شناسی، کلسیت را به عنوان فراوانترین و بارزترین کانی خنثی‌کننده آلودگی معرفی کرد. بین نتایج رویکرد کانی‌شناسی بر اساس حضور کانی کلسیت به عنوان منبع خنثی‌سازی و نتایج رویکرد آزمایشگاهی در ارزیابی پتانسیل خنثی‌سازی دمپ باطله، یک ضریب هم‌بستگی زیادی ($R=0.99$) به دست آمد. تجزیه XRD به منظور اعتبارسنجی حضور کانی کلسیت به عنوان منبع خنثی‌سازی تأیید شد. بررسی‌های ارزیابی پتانسیل و خنثی‌سازی آلودگی از باطله‌های سولفیدی با میزبان کربناته در این تحقیق، می‌تواند به عنوان الگویی مبنا برای سایر معادن مشابه باشد و همچنین اساس یک رویکرد مدل‌سازی برای پیش‌بینی از رفتار باطله‌های معدنی و سهم هر یک از کانی‌ها در ظرفیت خنثی‌سازی در بلند مدت به منظور برنامه‌های بازسازی و احیاء مفید واقع شود.

سپاس‌گزاری

بدین‌وسیله از مدیریت و کارشناسان مجتمع سرب و روی انگوران و هم‌چنین آزمایشگاه ژئوشیمی و هیدروژئولوژی و محیط‌زیست معدنی دانشکده فنی تهران، به‌دلیل فراهم کردن مقدمات و مساعدت در تهیه نمونه‌ها و انجام آزمایش‌ها، تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

1. Leach D. L., Bradley D. C., Huston D., Pisarevsky S. A., Taylor R. D., Gardoll S. J., "Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History", *Econ. Geol.*, Vol. 105 (2010) 593-625.
۲. گیلبرت ج. ا.، پارک چ. ا.، "زمین‌شناسی کانسارها"، چاپ سوم، ترجمه علیرضایی سعید، تهران، انتشارات چاپ و نشر بین الملل (۱۳۹۵)
3. Rajabi A., Rastad E., Canet C., Alfonso P., "The early Cambrian Chahmir shale-hosted Zn-Pb deposit, Central Iran: an example of vent-proximal SEDEX mineralization", *Miner. Deposita* (2015). DOI 10.1007/s00126-014-0556-x.
4. Maghfouri S., Hossenzadeh M. R., Rajabi A., Choulet F., "A review of major non sulfide zinc deposits in Iran", *Geoscience Frontiers* (2017) 1-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2017.04.003>
۵. دولتی ارده‌جانی ف.، شفائی تنکابنی س. ض.، میرحبیبی ع.، بدیعی خ.، "بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست‌محیطی و مدیریت پساب‌ها: جلد اول - پساب‌های معدنی"، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، چاپ دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۸۳).
6. Singh R.N., Doulati Ardejani F., "Evaluation of factors affecting pyrite oxidation and subsequent pollutant generation in backfilled open cut coal mines", 8th International Congress on Mine Water and the Environment, Johannesburg, South Africa (2003) 173-186.

7. Kuyucak N., "Role of microorganisms in mining: generation of acid rock drainage and its mitigation and treatment", *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 2 (2002) 179-196.
8. Nowaczyk K., Domka F., "Oxidation of Pyrite and Marcasite by *Thiobacillus ferrooxidans* Bacteria", *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 9, No. 2 (2000) 87-90.
9. (GARD) "Global Acid Rock Drainage uide", <http://www.gardguide.com> (2018).
10. Parbhakar-Fox A. K., Fox N., Hill R., Ferguson T., Maynard B., "Improved mine waste characterisation through static blended test work", *Minerals Engineering*, Volume 116 (2018) 132-142.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.09.011>
11. Dold B., "Acid rock drainage prediction: A critical review", *Journal of Geochemical Exploration* 172 (2017) 120-132.
12. Sherlock E. J., Lawrence R. W., Poulin R., "On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals", *Environ. Geol.* 25 (1995) 43-54.
13. Broughton L. M., Robertson A., "Modelling of leachate quality from acid generating waste rock dumps", Preprint for the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, Quebec (1991) 18.
14. Hageman P. L., Seal R. R., Diehl S. F., Piatek N. M., Lowers H. A., "Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acidneutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes", *Appl. Geochem.* 57 (2015) 125-139.

15. Plante B., Benzaazoua M., Bussière B., "Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests", *Mine Water Environ*, (2010) 20.
DOI 10.1007/s10230-010-0127-z
16. Petrini R., Cidu R., Slejko F. F., "Thallium Contamination in the Raibl Mine Site Stream Drainage System (Eastern Alps, Italy)", *Mine Water Environ.* 35, (2016) 55-63. doi:10.1007/s10230-015-0346-4
17. Qishlaqi A., Moore F., Forghani G., "Assessing the Spatial Variability of Total and Available Cadmium in Soils of the Angouran Area, NW Iran", *Soil Sediment Contam.* 19 (2010) 707-724.
doi:doi:10.1080/15320383.2010.499919
18. Qishlaqi A., Moore F., Forghani G., "Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis", *J. Hazard. Mater.* 172, (2009) 374-384. Doi:10.1016/j.jhazmat,2009.07.024
19. Sharafi A., Doulati F., Rezaei B., Sargheini J., "Environmental geochemistry of near-neutral waters and mineralogy of zinc and lead at the Angouran non-sulphide zinc mine, NW Iran", *Journal of Geochemical Exploration*, (2017) 1-52. Doi:10.1016/j.gexplo.2017.11.020
۲۰. قدیمی س.، نباتیان ق.، "بررسی زمین شیمیایی معدن روی- سرب انگوران و اثرات فعالیت‌های معدنکاری بر آلودگی منطقه"، *مجله زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته*، شماره ۱۳ (۱۳۹۳) ۵۶-۶۶.
21. Bouzazhah H., Benzaazoua M., Bussiere B., Plante B., "Prediction of Acid Mine Drainage: Importance of Mineralogy and the Test Protocols for Static and Kinetic Tests", *Mine Water Environ*, 33 (2014) 54-65.
DOI 10.1007/s10230-013-0249-1

22. Lawrence R. W., Poling G. W., Marchant P. B., "Investigation of predictive techniques for acid mine drainage", MEND/NEDEM report 1.16.1a, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada (1989).
23. Kwong Y. T. J., "Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective", MEND Report 1.32.1, CANMET, Ottawa, ON, Canada, (1993).
24. Boni M., Gilg A. H., Balassone G., Schneider J., Allen C. R., Moore F., "Hypogene Zn carbonate ores in the Angouran deposit, NW Iran", *Miner Depositam* 42 (2007) 799-820. DOI: 10.1007/s00126-007-0144-4
25. Daliran F., Pride K., Walther J., Berner Z. A., Bakker R. J., "The Angouran Zn (Pb) deposit, NW Iran: evidence for a two stage, hypogene zinc sulfide-zinc carbonates mineralization", *Ore Geology Reviews*, 53 (2013) 373--402. Doi:10.1016/j.oregeorev.2013.02.002.
26. Gilg H. A., Allen C. R., Balassone G., Boni M., Moore F., "The 3-stage evolution of the Angouran Zn "oxide"-sulfide deposit, Iran", In: Eliopoulos, D.G., et al. (Ed.), *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Millpress, Rotterdam, (2003) 77-80.
27. Ghadimi S., Forghani G., Kazemi G. A., "Distribution, geochemistry, and mineralogy of aerosols in the Angouran Mine area, northwest Iran", *Environ Geochem Health*, (2018), Published online, <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0084-1>
۲۸. "ضوابط و استانداردهای زیست‌محیطی در ایران"، سازمان حفاظت محیط‌زیست، دفتر آب و خاک (۱۳۹۸)
29. Jiang X., Lu W. X., Zhao H. Q., Yang Q. C., Yang Z. P., "Potential ecological risk assesment and prediction of soil heavy-metal pollution

- around coal gangue dump, *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, 14 (2014) 1599-1610
30. Sobek A. A., Schuller W. A., Freeman J. R., Smith R. M., "Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoil", EPA report no. EPA-600/2-78-054, US Govt Printing Office, Washington, (1978) 47-50.
31. White W. W., Lapakko K. A., Cox R. L., "Static-test methods most commonly used to predict acid mine drainage: practical guidelines for use and interpretation", In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Ore Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Reviews in Economic Geology* (1999) 325-338.
32. Lawrence R. W., Wang Y., "Determination of neutralizing potential for acid rock drainage prediction", MEND/NEDEM report 1.16.3, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada. (1996) 149.
33. Mohammadi Z., Modabberi S., Jafari M. R., Ajayebi K. S., "Comparison of different static methods for assessment of AMD generation potential in mining waste dumps in the Muteh Gold Mines, Iran", *Environ Monit Assess*, 187:374, (2015) 1-14.
DOI 10.1007/s10661-015-4306-z
۳۴. معتمدی‌راد م.، مختاری ل.، گ.، بهرامی ش.، اسدی م.، ع.، ز.، "ارزیابی میزان آلودگی ناشی از عناصر سنگین در رسوبات حوضه کارستی روئین"، پژوهش‌های دانش زمین، سال نهم، شماره ۳۶ (۱۳۹۷) ۱۶۶-۱۴۶.

35. Taylor J. C., Hinczak I., "Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications", Sietronics Pty Ltd (2001).
36. Paktunc A. D., "ModAn-a computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition: windows version", Computers & Geosciences 27 (2001) 883-886.
37. Paktunc A. D., "Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage", Environmental Geology 39, Springer-Verlag (1999) 103-112.