

## نقش زهاب اسیدی در تشکیل کانی‌های زیست محیطی (کانی‌های ثانویه) در معدن زغال سنگ گلندرود و باطله‌های کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی، استان مازندران

مسلم آقائی کریق\*<sup>۱</sup>، مصطفی رقیمی<sup>۱</sup>، غلامحسین شمعیان<sup>۱</sup>، محسن قلی پور<sup>۲</sup>

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان گرگان

۲- دانشگاه آزاد اسلامی گرگان، باشگاه پژوهشگران جوان

(دریافت مقاله: ۸۹/۴/۷، نسخه نهایی: ۸۹/۷/۲۸)

**چکیده:** اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در زغال سنگ و باطله‌های معدنی آن منجر به تشکیل زهاب اسیدی معدن می‌شود. تبخیر، اکسایش، رقیق‌شدگی و خنثی‌سازی زهاب اسیدی تولید شده باعث تشکیل کانی‌های ثانویه خواهد شد. این کانی‌ها به دلیل گستردگی زیاد سطحی توان ذخیره‌سازی سولفات و بسیاری از فلزات را دارند. برای بررسی‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمی کانی‌های زیست محیطی تشکیل شده از محل انباشت باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی وطنی و معدن زغال سنگ گلندرود نمونه‌برداری شد. براساس نتایج پراش پرتوی ایکس کانی‌های اپسومیت، هگزاهدريت، ژپیس، هالیت، گوتیت، همتایت، دولومیت، سیدریت، کائولینیت، مونت-موریولونیت، ایلیت و کوارتز در فاز اصلی و ژاروسیت در فاز فرعی شناسایی شدند. نتایج تجزیه‌ی ژئوشیمیایی حاکی از غنی‌شدگی  $MgO$  و  $SO_3$  و عناصر جزئی  $Cr, Pb, Cr, Co$  و  $Rb$  در کانی‌های ثانویه نسبت به نمونه‌ی معدن زغال و باطله‌هاست. از طرفی عناصر جزئی  $Cr, Cu, Zn, Ni, Co$  در کانی‌های زیست محیطی نسبت به میزان کلارک و میانگین زغال‌سنگ‌های چین، آمریکا و جهان غنی‌شدگی دارد. کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در زهاب‌های معدنی باطله‌ها بر اساس نمودار گیبز از خاستگاه سنگ مادری است. بنابر مدل اشباع‌شدگی هیدروژئوشیمیایی، در زهاب‌های باطله کارخانه‌ی زغال‌شویی کانی‌های گوتیت، هیدروکسیدهای آهن، کلسیت و دولومیت در حال اشباع و سولفات‌های آهن مانند ملانتریت و ژاروسیت تحت اشباع هستند.

**واژه‌های کلیدی:** زهاب اسیدی معدن؛ کانی‌های زیست محیطی؛ استان مازندران؛ زغال سنگ گلندرود.

### مقدمه

و نیز شکل‌گیری بعدی کانی‌های غنی از آهن (به‌طور خاص به صورت هیدروکسید فریک  $Fe(OH)_3$ ) می‌شود، که این کانی‌های ثانویه به طور خاص رسوبات AMD خوانده می‌شوند [۴]. برخی از این کانی‌ها که از نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت‌اند، به کانی‌های زیست محیطی معروف‌اند. این کانی‌ها شامل تشکیل فراورده‌های ثانویه نیمه پایدار فری‌هیدریت

اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در مواد زغالی و باطله موجب پیدایش بزرگترین و حساس‌ترین مسئله زیست محیطی امروزی بنام زهاب اسیدی معدن (AMD) شده است [۱،۲]. رخداد اکسایش پیریت طی چندین مرحله [۳]، موجب تولید آلودگی بالا (وابسته به تولید اسیدیته، سولفات و انحلال فلزی)

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۴۷۰۲۷۲۲۴، نمابر: ۲۵۷۳۳۲۵ (۰۴۵۲)، پست الکترونیکی: aghaei.moslem3@gmail.com

با وجود بررسی‌های فراوانی که در خصوص اثرهای زغال‌شویی، معدنکاری زغال‌سنگ و باطله‌های کارخانه‌ی زغال‌شویی در ایران صورت گرفته است، تاکنون توجه کمتری به تشکیل کانی‌های زیست محیطی (ثانویه) معطوف شده است. لذا هدف از انجام این پژوهش کانی‌شناسی، ژئوشیمی، پیدایش و پتانسیل آلودگی رسوب‌های آخرایی وابسته به زهاب اسیدی معدن در بخش‌هایی از منطقه‌ی زغالی گلندرد و کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی است. همچنین ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آب‌های زهکش شده از باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی نیز مورد توجه قرار گرفته است.

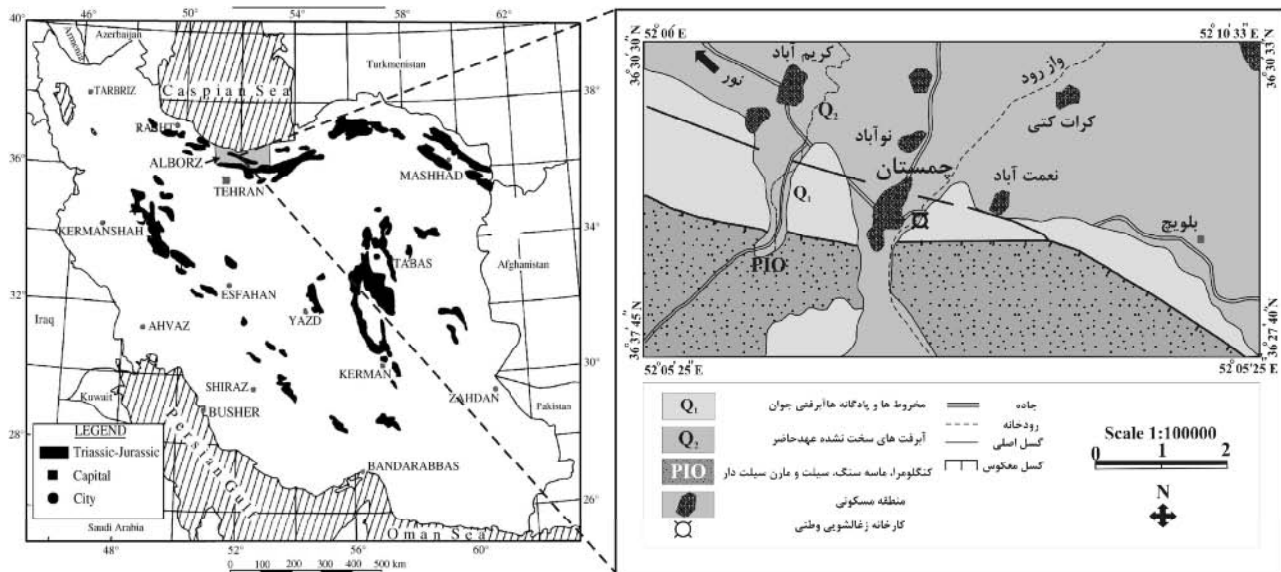
#### ویژگی‌های منطقه‌ی مورد بررسی

معدن زغال‌سنگ گلندرد با موقعیت جغرافیایی  $53^{\circ} 53'$  طول شرقی و  $27^{\circ} 36'$  عرض شمالی در دامنه‌ی شمالی رشته کوه‌های البرز در فاصله‌ی ۲۰ کیلومتری شهرستان نور استان مازندران قرار گرفته است. این معدن که از نظر زمین‌شناسی روی بخش ایرانی-افغانستانی کمربند چین خورده-رورانده‌ی آلپ-همیالیا قرار گرفته است، از سنگ‌های رسوبی کربناته کرتاسه و تریاس و دنباله‌ی رسوبی آواری زغالی (سازند شمشک) بین آن‌ها تشکیل شده است (شکل ۱). سن این معدن تریاس پسین و ژوراسیک پیشین است [۱۳]. منطقه‌ی زغال‌دار مورد نظر منطقه‌ای کوهستانی است که ارتفاع بیشینه-ی آن از سطح دریا ۱۸۰۰-۱۵۰۰ متر و حداقل آن ۶۰۰-۵۰۰ متر است. آب و هوای این ناحیه معتدل و میزان بارندگی سالیانه در آن بیش از ۸۰۰ میلی‌متر است [۱۳].

کارخانه زغال‌شویی وطنی واقع در ۴۰ کیلومتری معدن زغال‌سنگ گلندرد، یکی از کارخانه‌های زغال‌شویی در منطقه زغالی البرز مرکزی استان مازندران است که در سال ۱۳۷۵ با ظرفیتی سالانه ۵۰۰۰ تن به بهره‌برداری رسیده است. این منطقه در ارتفاع ۱۵۰ متری از سطح دریا قرار گرفته است، که دارای دمای متوسط سالانه حدود  $16/1$  درجه سانتی‌گراد و بارندگی سالیانه ۶۶۵ میلی‌متر است. متوسط ماهیانه رطوبت نسبی ماهانه در این منطقه حداقل ۷۸٪ در خرداد و حداکثر ۸۱٪ در ماه‌های اردیبهشت، آبان، بهمن و اسفند است [۱۴]. همچنین اندازه‌گیری حداقل تبخیر-تعرق پتانسیل به روش تورنت وایت نشان داد که حداقل و حداکثر تبخیر-تعرق پتانسیل به ترتیب ۱۱/۶۷ در بهمن ماه و ۱۴۳/۵۹ میلی‌متر در تیرماه است [۱۴].

( $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ )، شورتمانیت ( $(Fe_{16}O_{16}(OH)_{10}(SO_4)_3$ )، گوتیت ( $FeOOH$ ) و فراورده‌های ثانویه پایدار ژاروسیت ( $(KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) و هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) اند، که تشکیل آن‌ها به شرایط ژئوشیمیایی محیط وابسته است [۵]. رسوب‌های AMD در نتیجه‌ی تبخیر، اکسایش، هیدرولیز و رقیق‌شدگی زهاب اسیدی نهشته می‌شوند [۷،۶،۴،۳]. تبخیر موجب تشکیل شوره‌زنی‌های کانیایی [۸] در درزو شکاف سنگ‌های سولفیدی، بستر رودخانه، سطوح انباش‌ها و حوضچه‌های باطله می‌شود [۷]. به دنبال تغییر شرایط آب و هوایی انحلال سولفات‌های فلزی قابل حل نقش مهمی در آزادسازی فلزها و گسترش قدرت اسیدی و تشکیل زهاب اسیدی ناپایدار و زود هنگام خواهد داشت. هم سولفات‌های قابل حل فلزی و هم کانی‌های آهن سه ظرفیتی به صورت نمک‌های شکفته<sup>۱</sup> (شوره‌زنه) تشکیل نهشته‌های آخرایی را می‌دهند [۴]. بررسی این نهشته‌های آخرایی از اهمیت بسزای برخوردار است، به طوری که سولفات‌های قابل حل فلزی دارای قابلیت آزادسازی فلزات، قدرت اسیدی و انحلال در اثر بارش را دارند [۹،۴] و می‌توانند شیمی آب‌های سطحی و زیرزمینی را در صورت فراوانی تحت تاثیر خود قرار دهند. اما کانی‌های آهن سه ظرفیتی، کانی‌های با انحلال‌پذیری کمتری هستند که اغلب فازهای غیربلورین با منطقه‌ی سطحی گسترده داشته و تحرک‌پذیری فلزات سمی را کاهش می‌دهد و در برگیرنده‌ی فلزات و شبه فلزاتی هستند که با جذب سطحی و پدیده‌ی هم‌رسوبی، فلزات را در خود نگه می‌دارند [۱۰،۴].

علیرغم اثرهای زیست محیطی شناخته شده‌ی نمک‌های شکفته روی شیمی آب‌ها، بیشتر پژوهش‌های گذشته روی AMD و فرایندهای اکسایشی سولفیدها معطوف بوده است [۱۱]. در صورتی که بررسی کانی‌های ثانویه می‌تواند اطلاعاتی با ارزشی را در خصوص کانی‌های اولیه و ترکیب محلول‌هایی که از آن‌ها شکل گرفته‌اند ارائه کنند و بیانگر شرایط تعادلی غالب بر انبارهای باطله باشد [۴]. از سوی دیگر به‌منظور شناخت شیمی آب و ارائه راهکارهای اصلاحی، شناخت سازوکارهای حذف فلزات به وسیله‌ی این رسوب‌های اهمیت به‌سزایی دارد و چگونگی رفتار آلاینده‌ها را با بلوغ این فازهای جامد نشان می‌دهد [۱۲].



شکل ۱ نقشه‌ی ساده شده‌ی زمین‌شناسی محل کارخانه زغال‌شویی وطنی و نقشه پراگندگی مناطق زغال‌دار در ایران [۱۵].

شده روی سطوح باطله‌های جدید و قدیمی به روش فلئورسانس پرتوی ایکس (XRF) فیلیپس مدل PW 2400 (با توان ۳۰۰۰ وات، ولتاژ ۶۰۰۰۰ ولت، جریان ۱۲۵ میلی آمپر، ۸ بلور پراش دهنده و ۳ آشکارساز و تیوپ نوع رودیوم) شرکت کانساران بینالود استفاده شد. لازم به یادآوری است که برای تهیه‌ی خاکستر از خوراک همگن کارخانه و مواد باطله از روش استاندارد روسی (GOST) استفاده شد [۱۵]، و زغال‌سنگ و باطله زغالی به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۵۰ سانتی‌گراد گرما داده شد. همچنین به‌منظور ارزیابی ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی، نمونه‌برداری از آب زهکش و نشت شده از انبارهای باطله و آب‌های زیرزمینی و سطحی (رودخانه) صورت گرفت. برای جلوگیری از جذب عناصر به مواد معلق موجود در آب، نمونه‌های آب از فیلترهای ۰٫۷ میکرون عبور داده شد و به‌طور جداگانه در ظرف‌های پلی اتیلنی یک لیتری و در دمای کمتر از ۴ درجه نگهداری شدند. به‌منظور اندازه‌گیری کاتیون‌ها و اسیدی کردن نمونه‌ها از اسید نیتریک ( $HNO_3$ ) با درجه خلوص ۶۵ درصد استفاده شد و pH آب به کمتر از ۲ کاهش یافت [۱۶]. از طرفی برای تعیین خاستگاه آنیون-

میزان زغال شستشو شده در روز ۱۲۰-۱۰۰ تن است که از این حجم ۲۰-۱۵ درصد به‌صورت باطله‌ی زغالی در حریم رودخانه-ی وازرود دپو می‌شود. مواد اولیه‌ی کارخانه زغال‌شویی از معادن مختلف از جمله گلندرود، آتش افروز، کریمی، بابل و تعاونی تامین می‌شود. مواد باطله حاصل از زغال‌شویی بلافاصله در حاشیه‌ی رودخانه دپو می‌شود. تخلیه‌ی این مواد باطله در حریم رودخانه‌ی وازرود سطوح خشن و ناهمواری را ایجاد کرده که شواهد صحرایی بیانگر آبخویی شدید از سطوح این مواد باطله است.

#### روش بررسی

برای بررسی کانی‌شناسی به‌ترتیب چهار و دو نمونه از کانی‌های ثانویه (زیست‌محیطی) تشکیل شده روی انبارهای باطله زغالی و لایه‌های زغال‌دار منطقه گلندرود در زمستان ۱۳۸۷ برداشت شده است. بررسی کانی-شناسی این نمونه‌ها با پراش سنج پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل PW 1800 در شرکت کانساران بینالود انجام شده است. برای اندازه‌گیری اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی در نمونه‌ی زغال‌سنگ معدن گلندرود، خاکستر مواد باطله با سن‌های متفاوت (جدید، متوسط و قدیمی) و کانی‌های زیست‌محیطی تشکیل

طوری که در مواد باطله قدیمی کانی‌های ثانویه ایلیت، کوارتز، اپسومیت و ژپس در فاز اصلی و زاروسیت و کائولینیت در فاز فرعی شکل گرفته‌اند (شکل ۴ و جدول ۱). در مواد باطله‌ی جدید کانی‌های هگزاهدیت، سیدریت، هماتیت، گوتیت، مونت موریبیلونیت، اپسومیت و کوارتز در فاز اصلی و ژپس، کائولینیت و ایلیت در فاز فرعی مشخص شده‌اند (شکل ۵ و جدول ۱). این کانی‌ها به صورت پوشش آردگون روی سطوح باطله‌ها قرار گرفته‌اند که بازتاب دهنده‌ی اکسایش سولفیدهای موجود در مواد باطله است، که در اثر نفوذ آب و اکسایش بعدی سولفیدها، تشکیل شده‌اند. تشکیل این کانی‌های ثانویه بازتاب دهنده‌ی pH خنثی تا قلیایی در منطقه و غلظت سولفات حل شده در اثر اکسایش سولفیدها است. همچنین این کانی‌ها در فرونشاندن جریان‌های اسیدی انباشته از فلزات موثر هستند زیرا به دلیل گستردگی سطحی زیاد توان بالایی برای حل آلاینده‌ها دارند [۱۸]. براساس نتایج به دست آمده کانی‌های زیست‌محیطی تشکیل شده در معدن گلندرود و کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی به چهار دسته قابل تفکیک‌اند که به ترتیب اهمیت شامل کانی‌های سولفاتی فلزی، کانی‌های آهن سه ظرفیتی، کانی‌های کربناتی و سیلیکاتی است.

ها و کاتیون‌های اصلی از مدل گیز استفاده شد [۱۷]. بررسی کیفی داده‌های حاصل از تجزیه شیمیایی، با استفاده از نرم افزار AqQA (Version 1) انجام شد. برای تفسیر بهتر، نمودارهای پایپر و مثلثی رسم شدند و از کد کامپیوتری PHREEQC I (Version 2.6) برای تجزیه و تحلیل داده‌های هیدروشیمیایی استفاده شد.

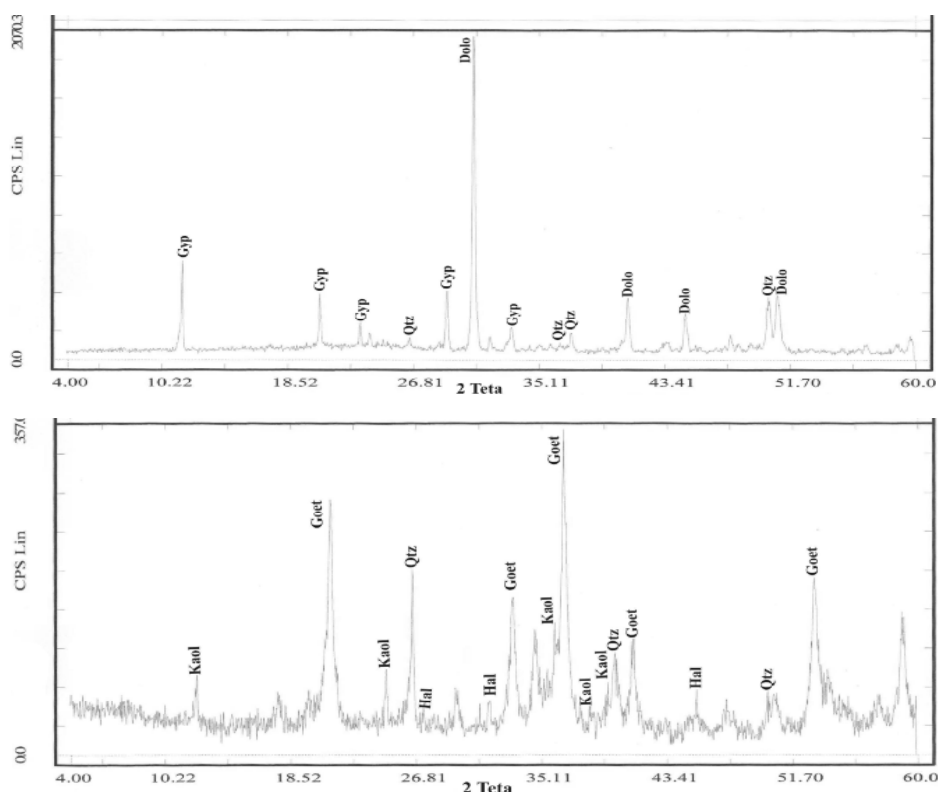
### بحث و بررسی

#### کانی‌شناسی

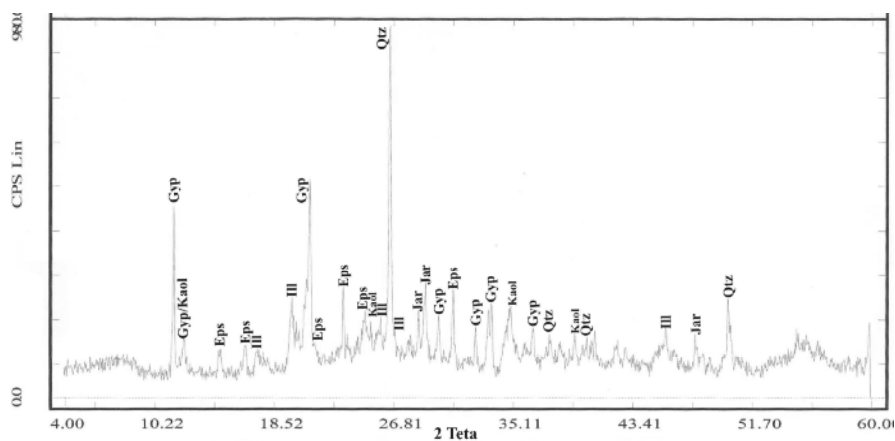
اکسایش مواد زغال‌دار در منطقه‌ی معدنی گلندرود و محل انبار باطله کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی منجر به تشکیل کانی‌های ثانویه شده است. این کانی‌ها به رنگ قهوه‌ای متمایل به قرمز، زرد متمایل به قهوه‌ای و سفید به صورت پوششی روی سطوح لایه‌های زغال‌دار و در درز و شکستگی‌های آن و نیز روی سطوح انبارهای باطله تشکیل شده‌اند (شکل ۲). بررسی‌های کانی‌شناسی کانی‌های ثانویه به روش پراش پرتو ایکس در معدن زغال‌سنگ گلندرود بیانگر حضور گوتیت، دولومیت، ژپس و کوارتز در فاز اصلی و کائولینیت و هالیت در فاز فرعی است (شکل ۳ و جدول ۱). این در حالی است که کانی‌های زیست‌محیطی با گسترش بیشتری در محل انبارهای باطله جدید و قدیمی کارخانه زغال‌شویی وطنی تشکیل شده‌اند. به-



شکل ۲ تشکیل کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) بر روی انبارهای باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی وطنی.



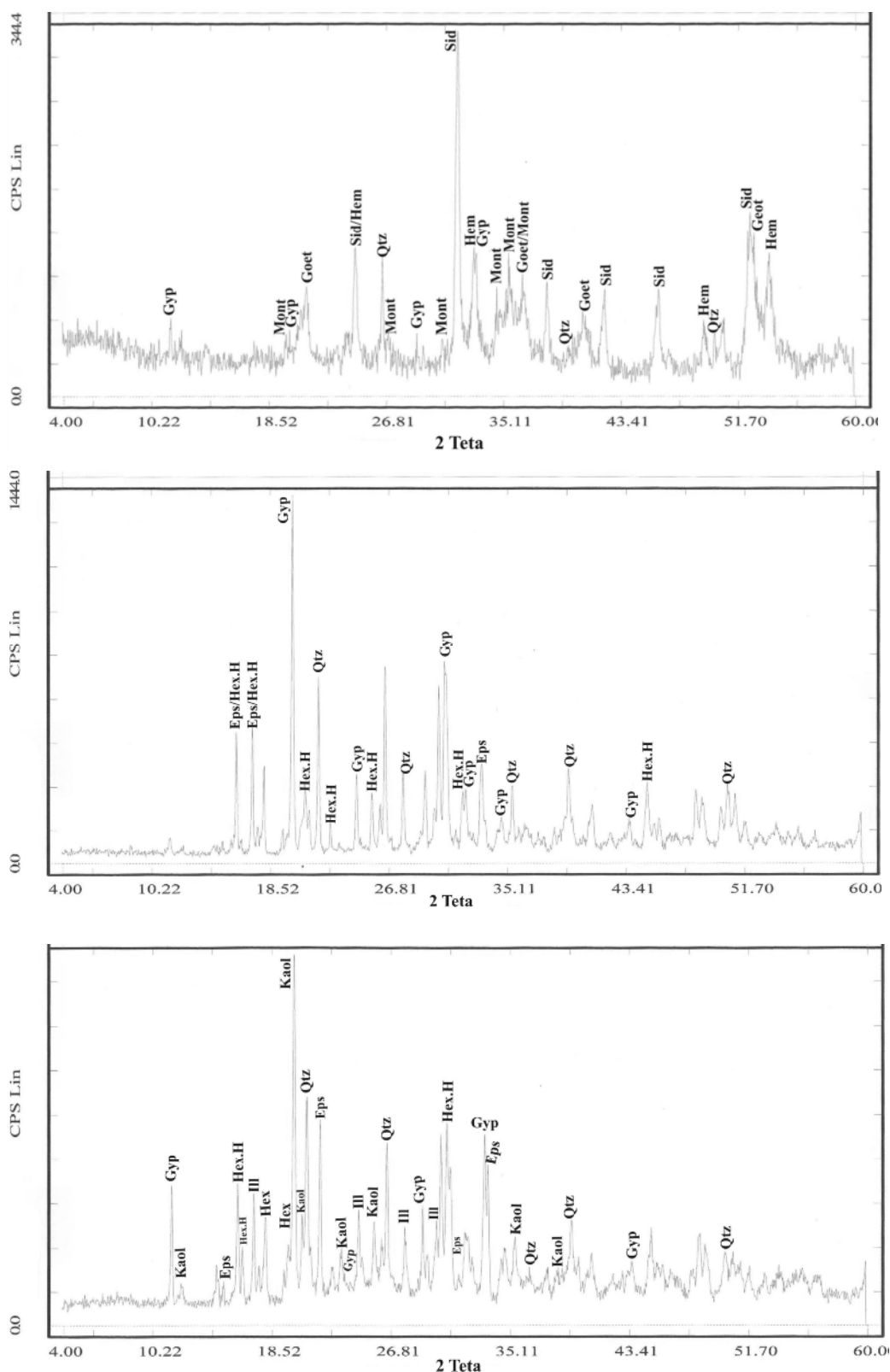
شکل ۳ الگوی‌های پراش پرتو ایکس (XRD) دو نمونه از کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) نهشته شده در معدن زغال سنگ گلندرود (ژیپس=Gyp، دولومیت=Dolo، کوارتز=Qtz، کائولینیت=Kaol، گوتیت=Goet، هالیت=Hal).



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) تشکیل شده در سطوح انبارهای باطله قدیمی کارخانه زغال شویی وطنی (ژیپس=Gyp، کائولینیت=Kaol، اپسومیت=Eps، ایلیت=Ill، کوارتز=Qtz، ژاروسیت=Jar).

جدول ۱ فهرست کانی‌های زیست محیطی شناسایی شده به روش پراش پرتوی ایکس در معدن زغال سنگ گلندرود و کارخانه زغال شویی وطنی.

کانی‌های فرعی	کانی‌های اصلی	محل تشکیل کانی‌های زیست محیطی (ثانویه)
کائولینیت، هالیت	گوتیت، اکسید آهن غیربلورین، دولومیت، ژپیس	معدن زغال سنگ گلندرود
ژاروسیت، کائولینیت	اپسومیت، ژپیس، ایلیت، کوارتز	باطله قدیمی کارخانه زغال شویی وطنی
ژیپس، کائولینیت، ایلیت	هگزاهدريت، اپسومیت، هماتیت، گوتیت، سیدریت، مونت موربولونیت، کوارتز	باطله جدید کارخانه زغال شویی وطنی



شکل ۵ سه نمونه از الگوی‌های پراش پرتو ایکس (XRD) کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) تشکیل شده در سطوح انبارهای باطله‌ی جدید کارخانه زغال‌شویی وطنی (ژپس) = Gyp، مونت موریلونیت = Mont، گوتیت = Goet، سیدریت = Sid، هماتیت = Hem، کوارتز = Qtz، اپسومیت = Eps، هگزاهدریت = Hex.H، کائولینیت = Kaol، ایلیت = (Ill).

## کانی‌های سولفات فلزی

کانی‌های سولفات قابل حل آهن، منیزیم، آلومینیم از معمولی‌ترین کانی‌های تشکیل شده در زهکش‌های اسیدی است [۱۹]. بر اساس این بررسی، نمک‌های سولفات تشکیل شده در معدن زغال‌سنگ گلندرود و باطله‌های کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته‌ی اول کانی‌های سولفات فلزی قابل حلی هستند که در بر دارنده‌ی سولفات‌های فلزی آبدار ساده با کاتیون دو ظرفیتی‌اند و شامل هگزاهدريت، اپسومیت و ژپس است. دسته‌ی دوم کانی‌های سولفات فلزی با حلالیت کمتر و با کاتیون‌های سه ظرفیتی آهن مانند ژاروسیت  $(KFe_3(SO_4)_3(OH)_6)$  است که به رنگ زرد براق مایل به قرمز تنها در سطوح باطله‌های قدیمی‌تر تشکیل شده‌اند، در حالی که در سطوح باطله‌های جدید و نیز در معدن گلندرود شناسایی نشد. براساس مدل بیوشیمی و بیوزئوشیمی، تشکیل ژاروسیت در شرایط اسیدی بالا و در بالاترین غلظت سولفات امکان پذیر است ( $pH=3-4$ ,  $SO_4^{2-}$   $4=1000-3000mg/l$ ). بین این دو گروه، گروه اول یعنی کانی‌های منیزیم‌دار نوع  $MgSO_4 \cdot nH_2O$  مانند اپسومیت ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) و هگزاهدريت ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) به فراوانی در انبارهای باطله زغالی تشکیل شده‌اند. کانی‌شناسی و ترکیب شیمیایی این گروه از کانی‌های زیست محیطی بازتاب دهنده‌ی گونه‌های یونی و ترکیب آب‌هایی است که از آن‌ها شکل گرفته‌اند. برای مثال ملاتریت ( $Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$ ) تنها می‌تواند از آب‌های غنی از  $Fe^{2+}$  تشکیل شود [۲۲]. آهن و گوگرد مورد نیاز برای تشکیل سولفات‌های آهن‌دار از طریق اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت موجود در زغال-سنگ و مواد باطله تامین شده است. از طرفی خنثی‌سازی اسید تولید شده به‌وسیله‌ی کلسیت و دولومیت، عناصر کلسیم و منیزیم مورد نیاز برای تشکیل ژپس و کانی‌های منیزیم ساده را فراهم می‌آورد. ژپس سولفات کلسیم آبدار ساده‌ای است که از واکنش بین محلول‌های اسید سولفوریک رقیق با رسوب-های غنی از  $Ca^{2+}$  تشکیل می‌شود [۲۳]. بنابر این، این کانی در مقایسه با گروه‌های کاتیونی سه ظرفیتی انحلال‌پذیری کمتری دارد و به محض رسوب یا انحلال باعث تولید اسید نمی‌شود. همچنین ژپس و سولفات‌های منیزیم در حضور دولومیت کافی به‌دلیل خاصیت خنثی‌کنندگی کربنات‌ها نقش

در گسترش زهاب اسیدی ندارند [۱۹]. علاوه بر کانی‌های سولفاتی، حضور هالیت در مناطق مورد بررسی مشخص شد. این کانی از نظر حلالیت بالا مشابه گروه اول است که صرف نظر از شرایط  $pH$  محیط، از زهاب‌های با شوری بالا رسوب کرده است.

## کانی‌های آهن سه ظرفیتی

کانی‌های گروه دوم شامل اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن گوتیت و هماتیت است. این گروه نسبت به گروه اول دارای انحلال‌پذیری کمتری است و اغلب کانی‌های نابلورین با منطقه-ی سطحی گسترده را تشکیل می‌دهند. گوتیت در  $pH$  کمتر از ۶ و در غلظت سولفات کمتر از ۱۰۰۰ میلی گرم شکل می‌گیرد [۲۱، ۲۰]. این کانی نسبت به فری هیدریت پایدارتر و در  $pH$  بالاتری نسبت به شورتمانیت تشکیل می‌شود. بررسی‌های انجام شده روی ۴۴ رسوب آخرائی وابسته به زهاب اسیدی معدن در نقاط مختلف جهان مانند استرالیا، فنلاند، آلمان و آمریکا بیانگر تشکیل گوتیت در گستره‌ی  $pH$  ۲٫۵ تا ۷٫۵ است [۲۰].

## کانی‌های کربناتی و سیلیکاتی

کانی‌های این گروه شامل سیدریت، دولومیت، کوارتز، کائولینیت، ایلیت و مونت‌موریلونیت است، که در واقع در بردارنده‌ی دو گروه کانی متفاوت ولی با خاستگاه اولیه یکسان است. این کانی‌ها در واقع همان کانی‌های موجود در زغال‌سنگ هستند که در طی اکسایش بدون تغییر باقی مانده‌اند و دارای خاستگاه اولیه‌اند. کانی رسی کائولینیت و کوارتز پیش از فرآیند دگرگونی زغال‌سنگ وارد مرداب‌های زغالی می‌شوند و خاستگاه آواری دارند [۲۴]. این در حالی است که در بررسی نرمة‌های زغالی کارخانه‌ی زغال‌شویی زیرآب کانی‌های کوارتز، کائولینیت و ایلیت شناسایی شده‌اند [۲۵]. همچنین بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس از خاکستر باطله‌های زیرآب حضور کانی‌های کوارتز، مونت‌موریلونیت، شاموزیت، مسکویت و آاناتاز مشخص شده است [۲۶].

## ژئوشیمی

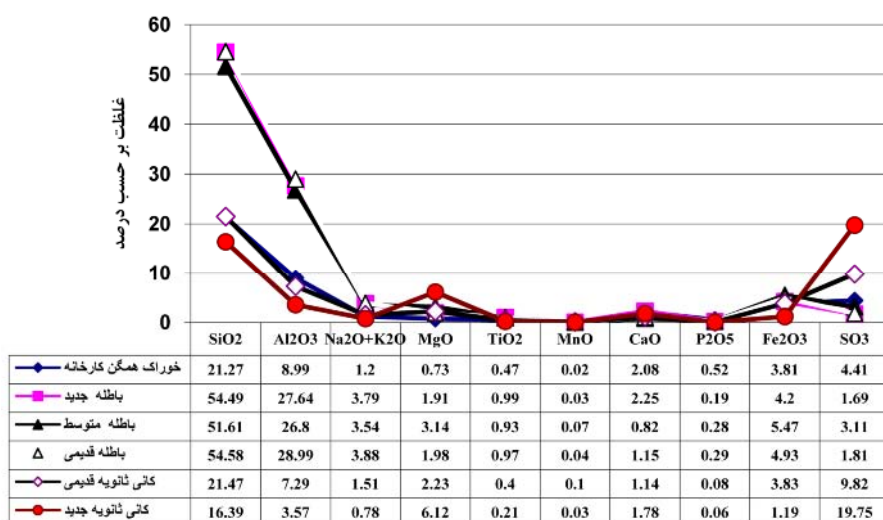
نتایج تجزیه‌ی شیمیایی اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی مربوط به نمونه همگن کارخانه زغال‌شویی، مواد باطله‌ها با سن‌های متفاوت و کانی‌های زیست محیطی در جدول ۲ ارائه شده‌اند. همچنین شکل ۶ و ۷ نمودار پراکندگی این اکسیدها

نسبت به زغال سنگ بیانگر فرایند اکسایشی کانی‌های سولفیدی است. این امر منجر به تمرکز  $SO_4^{2-}$  در منافذ ریز انبارهای باطله می‌شود. اسید حاصل با کانی‌های کربناتی واکنش داده و سبب افزایش pH می‌شود، این فرایند موجب کاهش اکسیدهای CaO, MgO در باطله‌های زغالی شده است.

را نشان می‌دهند. به طوری که مشاهده می‌شود درصد  $(Na_2O+K_2O)$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  و عناصر جزئی Zr, V, Rb در باطله‌های زغالی نسبت به نمونه ی زغال سنگ همگن کارخانه، غنی‌شدگی و درصد  $MgO$ ,  $Ca$ ,  $SO_3$  و عناصر جزئی Zn, Sr, Cl, Ni, Cu, Ba تهی شدگی نشان می‌دهد. کاهش  $Fe_2O_3$  و  $SO_3$  و فلزات سنگین مانند  $Pb$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Zn$  در باطله‌ها

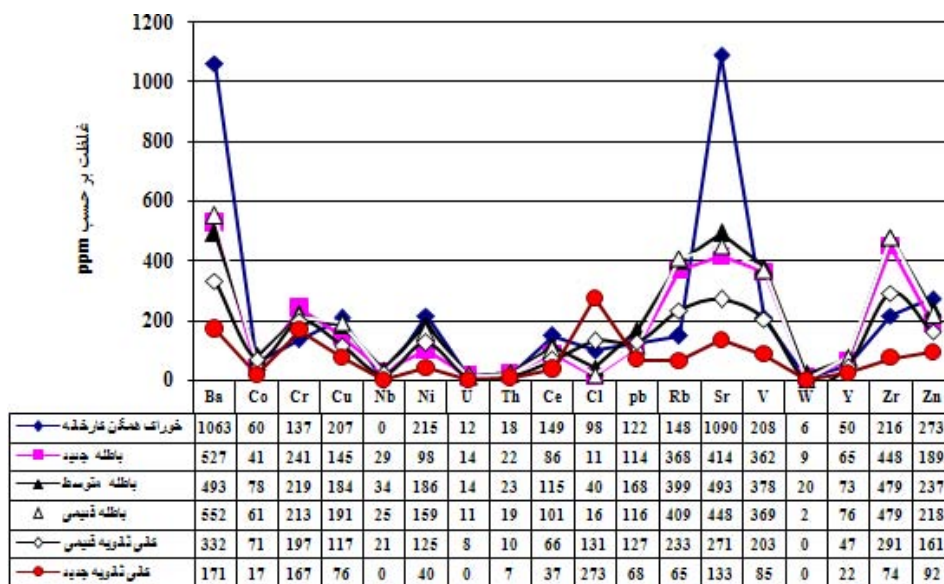
جدول ۲ غلظت عناصر جزئی در خوراک همگن کارخانه، باطله‌های زغالی، کانی‌های ثانویه در منطقه‌ی مورد بررسی و مقایسه آن با میانگین زغال سنگ‌های چین، آمریکا و جهان [۲۷\*، ۲۸\*].

عناصر برحسب خوراک همگن کارخانه ppm	باطله جدید	باطله با سن متوسط	باطله قدیمی	کانی ثانویه قدیمی	کانی ثانویه جدید	کلارک x	میانگین زغال سنگ‌های چین xx	میانگین زغال سنگ آمریکا xx	میانگین زغال سنگ‌های جهان xx
Ba	۱۰۶۳	۵۲۵	۴۹۳	۵۵۲	۳۳۲	۱۷۱	۴۵۲	۱۷۰	۱۳۰-۱۲۰
Co	۶۰	۴۱	۷۸	۶۱	۷۱	۱۷	۲۵	۶/۱	۵
Cr	۱۳۷	۲۴۱	۲۱۹	۲۱۳	۱۹۷	۱۶۷	۱۰۰	۱۵	۱۰
Cu	۲۰۷	۱۴۵	۱۸۴	۱۹۱	۱۱۷	۷۶	۵۵	۱۵	۱۵
Nb	-	۲۹	۳۴	۲۵	۲۱	-	۲۰	۹/۵	۴/۷
Ni	۲۱۵	۹۸	۱۸۶	۱۵۹	۱۲۵	۴۰	۷۵	۱۴	۱۵
U	۱۲	۱۴	۱۴	۱۱	۸	-	۱/۸	۲/۱	۳
Th	۱۸	۲۲	۲۳	۱۹	۱۰	۷	۷/۲	۳/۲	۶/۳
Ce	۱۴۹	۸۶	۱۱۵	۱۰۱	۶۶	۳۷	۶۰	۲۱	۱۱/۵
Cl	۹۸	۱۱	۴۰	۱۶	۱۳۱	۲۷۳	-	۶۱۴	۱۰۰۰
Pb	۱۲۲	۱۱۴	۱۶۸	۱۱۶	۱۲۷	۶۸	۱۳	۱۱	۲۵
Rb	۱۴۸	۳۶۸	۳۹۹	۴۰۹	۲۳۳	۶۵	۹۰	۲۱	۱۶
Sr	۱۰۹۰	۴۱۴	۴۹۳	۴۴۸	۲۷۱	۱۳۳	۳۷۵	۱۳۰	۱۳۰
V	۲۰۸	۳۶۲	۳۷۸	۳۶۹	۲۰۳	۸۵	۱۳۵	۲۲	۲۵
W	۶	۹	۲۰	۲	-	-	۱/۵	۱	۶
Y	۵۰	۶۵	۷۳	۷۶	۴۷	۲۲	۳۳	۰/۹۵	۰/۳
Zr	۲۱۶	۴۴۸	۴۷۹	۴۷۹	۲۹۱	۷۴	۱۶۵	۲۷	۴۱
Zn	۱۸۹	۱۸۹	۲۳۷	۲۱۸	۱۶۱	۹۲	۷۰	۵۳	۵۰



شکل ۶ پراکندگی اکسیدهای اصلی در خوراک همگن کارخانه، کانی‌های ثانویه و باطله‌های با سن‌های مختلف.





شکل ۷. پراکندگی عناصر جزئی و نادر در خوراک همگن کارخانه، کانی‌های ثانویه و باطله‌های با سن‌های مختلف.

ژاروسیت در شرایط اسیدی بالا، مهم‌ترین دلیل غنی‌شدگی عناصر جزئی نسبت به سولفات‌های فلزی دو ظرفیتی است که در شرایط اسیدی کمتر تشکیل شده‌اند. در واقع کاهش شدید فلزات کمیاب در زهاب‌های اسیدی خنثی تا قلیایی بیشتر وابسته به pH است، به طوری که با کاهش pH کاتیون‌ها به وسیله‌ی هیدروکسیدها و اکسیدهای آهن جذب می‌شوند در حالی که با افزایش pH جذب کاتیون‌ها کاهش می‌یابد [۳۰]. همچنین عدم حضور سولفات‌های آلومینیم چون هالوتریچیت-پیگرینگیت بین کانی‌های ثانویه مناطق مورد بررسی، بیانگر این امر است که افت pH در این مناطق زیاد نبوده است. زیرا سولفات‌های آلومینیم طی انحلال بسیار آهسته آلومینوسیلیکات‌ها در pH پایین تشکیل می‌شوند. به طوری که در یک بررسی حضور این کانی در معدن زغال‌سنگ زیرآب و در منطقه‌ای که دارای زهاب اسیدی است گزارش شده است [۲۶].

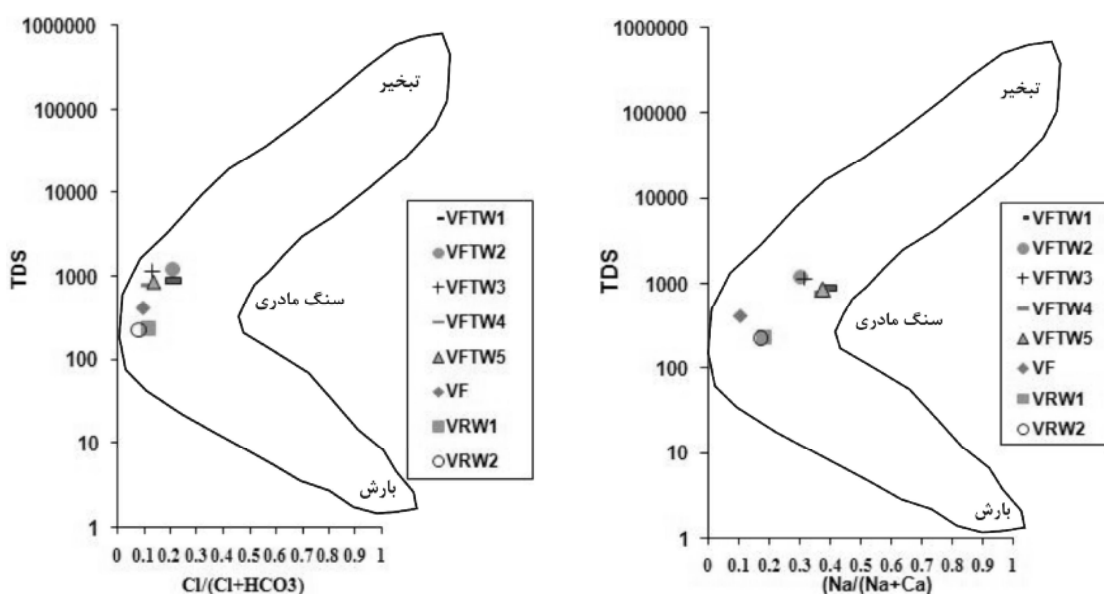
#### هیدروژنوشیمی آب‌های زهکش شده از باطله

کانی‌های سولفیدی (به ویژه پیریت)، کربنات‌ها و کانی‌های رسی مهم‌ترین کانی‌های موجود در مواد باطله زغالی هستند، که نقش کلیدی در کنترل شیمی آب‌های زهکش شده از مواد باطله را بر عهده دارند. به همین منظور برای تعیین خاستگاه آبیون‌ها و کاتیون‌های اصلی موجود در آب از مدل گیبز [۱۷] استفاده شد. این مدل با استفاده از تغییرات نسبت  $Na/(Na+Ca)$  و  $Cl/(Cl+HCO_3)$  به مجموع مواد جامد

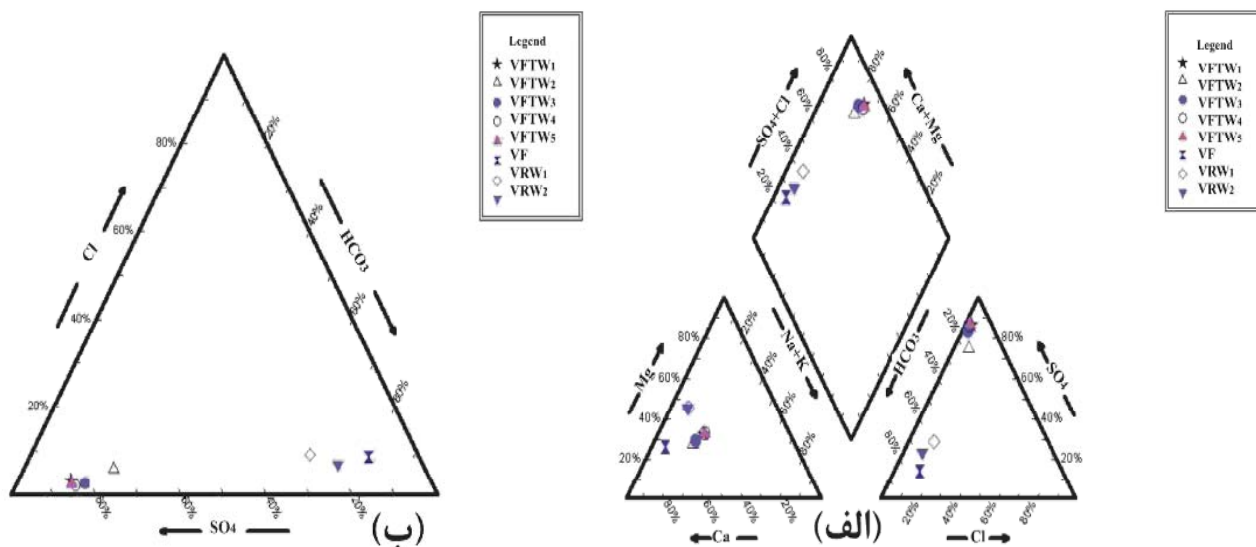
درصد  $MgO$  و  $SO_3$  در کانی‌های ثانویه جدید و قدیمی نسبت به باطله‌های زغالی و نمونه‌ی همگن کارخانه و عناصر جزئی  $Co, Cr, Pb, Rb$  در کانی ثانویه قدیمی نسبت به خوراک همگن کارخانه غنی‌شدگی دارد. از طرفی عناصر  $Ni, Zn, Pb, Cu, Cr, Co$  در کانی‌های زیست محیطی نسبت به میزان کلارک و میانگین زغال‌سنگ‌های جهان، آمریکا و چین [۲۸،۲۷] غنی‌شدگی نشان می‌دهد. این در حالیست که نسبت  $SO_3/Fe_2O_3$  در کانی‌های ثانویه به شدت کاهش نشان داد، به طوری که این نسبت در کانی‌های ثانویه جدیدتر کاهش بیشتری را از کانی ثانویه قدیمی نشان می‌دهد. دلیل این غنی‌شدگی گوگرد در کانی‌های زیست محیطی، جذب سطحی  $SO_4$  به دلیل منطقه‌ی سطحی گسترده‌ی این کانی‌هاست [۲۹]، که منجر به غنی‌شدگی بسیاری از این عناصر گوگرد دوست بر روی سطوح این کانی‌ها شده است.  $SO_3$  در کانی‌های ثانویه به صورت کانی‌های سولفاتی دو ظرفیتی چون هگزاهدريت، اپسومیت، ژپس ظاهر می‌شود. کانی‌های سولفاتی فلزی دو ظرفیتی فاز غالب در کانی‌های ثانویه هستند. این در حالی است که کانی ثانویه قدیمی علاوه بر داشتن سولفات دو ظرفیتی دارای هیدروکسی سولفات آهن سه ظرفیتی (ژاروسیت) در فاز فرعی هستند. غنی‌شدگی عناصر جزئی در کانی‌های ثانویه قدیمی نسبت به کانی ثانویه جدید احتمالاً به دلیل حضور کانی سولفاتی سه ظرفیتی ژاروسیت است که این عناصر را بیشتر در ساختار خود حفظ کرده است. تشکیل

محلول (TDS) سه گستره‌ی بارش، تبخیر و سنگ مادری را به‌عنوان خاستگاه آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی آب مشخص می‌کند. براساس این مدل نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش در گستره‌ی لیتولوژیک قرار گرفت که نشانگر خاستگاه لیتولوژیک برای اجزای شیمی آب است و نقش سنگ مادر را به‌عنوان خاستگاه آنیون‌ها و کاتیون‌ها نشان می‌دهند (شکل ۸). همچنین براساس نتایج حاصل از نمودار پایپر، آب‌های زهکش شده و نشت از باطله‌ها (VFTW<sub>1</sub>, VFTW<sub>2</sub>, VFTW<sub>3</sub>)

از نوع Ca-Mg-Na-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (VFTW<sub>4</sub>, VFTW<sub>5</sub>) است که با مقادیر بالای سولفات و کاتیون‌های غالب Ca-Mg-Na مشخص می‌شوند (شکل ۹ الف). این در حالی است که آب‌های سطحی (رودخانه) و زیرزمینی (چاه) (نمونه‌های VRW<sub>1</sub>, VRW<sub>2</sub>, VRW<sub>3</sub>) از نوع Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> است [۳۱]. از طرف دیگر براساس نتایج نمودار مثلثی (شکل ۹ ب)، سولفات، آنیون غالب در آب‌های زهکش شده از باطله است که این زهاب‌ها را در گستره‌ی تولید زهاب اسیدی قرار می‌دهد [۳۱].



شکل ۸ نمودارهای گیبز [۱۷] آب‌های زهکشی و نشت یافته از باطله‌ها و آب‌های زیرزمینی و سطحی.



شکل ۹ الف-نمودار پایپر، ب- نمودار مثلثی آب‌های زهکشی و تراوش شده از مواد باطله‌ها و آب زیرزمینی و سطحی.

## مدل سازی هیدروژئوشیمیایی

به منظور ارزیابی پتانسیل رسوب یا انحلال کانی‌ها از فاز محلول از مدل هیدروژئوشیمی PHREEQC I 2.6 استفاده شد [۳۲]. براساس این مدل شاخص درجه‌ی اشباع شدگی (SI) برای هر یک از نمونه‌های آب مورد بررسی، محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده‌اند. نتایج مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی بیانگر دو روند متفاوت از شاخص اشباع شدگی است. مقادیر SI مثبت برای کانی‌های گوتیت، هیدروکسیدهای آهن، هماتیت، کلسیت و دولومیت بیانگر ابر اشباع بودن محلول از این کانی‌ها است، که از نظر ترمودینامیکی رسوب آن کانی‌ها امکان پذیر است. همچنین مقادیر SI منفی برای کانی‌های پیریت، مکیناویت، ملانتریت، ژاروسیت، هالیت، سیدریت، ژپیس و انیدریت حاکی از تحت اشباع بودن و انحلال این کانی‌هاست. این در حالی است که تغییرات شرایط جوی می‌تواند کانی‌های سولفات آهن-داری چون ژاروسیت و ملانتریت کاملاً تحت اشباع را تحت تاثیر قرار داده و با طولانی شدن دوره‌ی تبخیر باعث تشکیل کانی‌های ثانویه زیست محیطی شوند.

## کانی‌های زیست محیطی و پتانسیل آلودگی در منطقه

از میان چهار گروه کانی زیست محیطی تشکیل شده در منطقه-ی معدنی گلندرود و انبارهای باطله کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی، دو گروه از نظر زیست محیطی دارای اهمیت‌اند. گروه اول شامل کانی‌های سولفات فلزی قابل حل دو ظرفیتی و هیدروکسیدهای سولفات فلزی سه ظرفیتی است. این گروه

به صورت فازهای شکفته طی تبخیر تشکیل می‌شوند و می‌تواند به صورت تک فلزی یا انباشت‌های کانیاپی ظاهر شوند [۴]. این گروه از نظر زیست محیطی دارای پتانسیل آلودگی وابسته به تولید اسیدپتته، سولفات و انحلال فلزی هستند، که به‌عنوان ذخیره ساز عناصر کمیاب عمل می‌کنند و در نتیجه، شروع بارندگی می‌تواند منجر به آزاد سازی این عناصر شود [۳۳]. بدین ترتیب میزان عناصر جزئی در کانی‌های ثانویه تشکیل شده در انبارهای باطله‌ی کارخانه زغال‌شویی نسبت به کلارک و میانگین زغال‌سنگ‌های جهان، آمریکا و چین غنی شدگی نشان می‌دهد. آزاد سازی این عناصر به محیط می‌تواند اثرهای زیست محیطی به بار آورد. اثرهای زیست محیطی این کانی‌ها در منطقه‌ی مورد بررسی به خصوص در فصل تابستان که مقدار آب رودخانه وازرود به شدت کاهش می‌یابد بایستی مورد توجه قرار گیرد. به طوری که تبخیر طولانی در هوای گرم تابستان می‌تواند باعث تشکیل گسترده‌ی کانی‌های ثانویه شود که انحلال این کانی‌های شکل گرفته در اثر بارش‌های بعدی نگرانی زیست محیطی ایجاد خواهد کرد. البته در مواقع بارندگی سنگین و طولانی به دلیل رقیق شدگی نگرانی زیست محیطی کاهش می‌یابد. گروه دوم شامل کانی‌های سه ظرفیتی‌اند که به صورت رسوب‌های آخرائی تشکیل می‌شوند و حاصل فرایندهای اکسایشی و خنثی‌سازی هستند که از آهن سه ظرفیتی نامحلول تشکیل شده‌اند [۴].

جدول ۳ شاخص درجه‌ی اشباع شدگی زهاب‌های معدنی زهکش شده از باطله‌های زغالی کارخانه زغال‌شویی وطنی.

VFTW5	VFTW4	VFTW3	VFTW2	VFTW1	فرمول شیمیایی	فاز
-۱	-۰٫۷۶	-۰٫۸	-۰٫۹۲	-۱٫۴۴	CaSO <sub>4</sub>	انیدریت
-۰٫۰۸	۰٫۱۹	۰٫۳۲	-۰٫۰۹	۰٫۰۳	CaCO <sub>3</sub>	آراگونیت
۰٫۰۷	۰٫۳۴	۰٫۴۷	۰٫۰۶	۰٫۱۸	CaCO <sub>3</sub>	کلسیت
۰٫۰۲	۰٫۴۶	۰٫۶۸	۰	۰٫۱۵	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	دولومیت
۱٫۹۴	۱٫۷۷	۱٫۷۶	۱٫۸۱	۱٫۸۳	Fe(OH) <sub>3</sub>	هیدروکسید آهن
۷٫۵۴	۷٫۳۶	۷٫۳۶	۷٫۴۱	۷٫۴۳	FeOOH	گوتیت
-۰٫۷۵	-۰٫۵۲	-۰٫۵۵	-۰٫۶۸	-۱٫۱۹	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ژپیس
-۷٫۴۸	-۷٫۱۶	-۶٫۸۳	-۷٫۲۱	-۷٫۹۲	NaCl	هالیت
۱۷۰٫۵	۱۶٫۷	۱۶٫۶۹	۱۶٫۷۸	۱۶٫۸۲	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	هماتیت
-۲٫۷۲	-۲٫۸۱	-۲٫۹۲	-۲٫۸۷	-۴٫۵	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>3</sub>	ژاروسیت
-۶۳٫۱۷	-۶۲٫۴۹	-۶۲٫۵۴	-۶۲٫۷۳	-۶۳٫۰۷	FeS	مکیناویت
-۷٫۱۷	-۷٫۰۶	-۷٫۱	-۷٫۱۳	-۷٫۴۷	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	ملانتریت
-۱۰۲٫۰۳	-۱۰۰٫۷	-۱۰۰٫۸	-۱۰۱٫۱۶	-۱۰۱٫۸۶	FeS <sub>2</sub>	پیریت
-۱٫۶۸	-۱٫۵۳	-۱٫۴۱	-۱٫۷۲	-۱٫۴۳	FeCO <sub>3</sub>	سیدریت

سطوح باطله‌های قدیمی کارخانه زغال‌شویی تشکیل شده است. درصد اکسیدهای  $MgO$  و  $SO_3$  و عناصر جزئی  $Co, Cr, Pb, Rb$  در این کانی‌ها نسبت به نمونه‌های زغال‌سنگ معدن گندرود و باطله‌ها با سن‌های متفاوت غنی شدگی دارد. همچنین غلظت عناصر جزئی  $Ni, Zn, Pb, Cu, Cr, Co$  در کانی‌های ثانویه نسبت به میانگین این عناصر در زغال‌سنگ جهان، آمریکا و چین بیانگر غنی‌شدگی آن‌ها در این کانی‌هاست. لذا این کانی‌ها به دلیل داشتن منطقه‌ی سطحی بالا توانایی ذخیره سازی سولفات‌ها و عناصر جزئی را دارند که می‌تواند در اثر تغییرات شرایط اقلیمی منجر به تشکیل زهاب اسیدی زود هنگام شوند. با وجود این، برآورد دقیق اثرهای نامطلوب تشکیل کانی‌های ثانویه و آب‌های زهکش اسیدی از باطله‌ها در مناطق مورد بررسی نیازمند بررسی گسترده‌ای است که برای رسیدن به این هدف بایستی بررسی‌ها در هر دو فصل پر آب و کم آب صورت گیرد. همچنین به منظور حفظ محیط زیست در منطقه، بایستی تدبیری اساسی در راستای مدیریت باطله در منطقه صورت گیرد. به طور کلی توجه به تشکیل کانی‌های ثانویه در معادن و محل انبارهای باطله معرف خوبی برای بررسی پتانسل آلاینده‌گی ناشی از فعالیت‌های معدنکاری روی محیط زیست است که اهمیت به سزایی در حراست از منابع آبی و خاکی از آلودگی ناشی از فعالیت‌های معدنکاری خواهد داشت.

#### مراجع

- [1] Evangelou V. P., "Pyrite Oxidation and its Control", CRC Press, New York (1995) 293.
- [2] Lottermoser TTERMOSER B. G., "Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts", Springer, Berlin (2003) 304.
- [3] Bernhard D., "Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste", Centre d'Analyse Minérale, Université de Lausanne, Switzerland (2005) 31.
- [4] Valente T. M., Gomes C. L., "Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage", Science of the total Environment 407 (2009) 1135 – 1152.
- [5] Nordstrom D. K., Jenne E.A., Ball J.W., "Redox equilibria of iron in acid mine waters. In: Jenne, E.A. (Ed.): Chemical modeling in aqueous systems", Am. Chemical Society Symposium. Washington, D.C., Series 93(1979) 51-79.

بین کانی‌های ثانویه مورد بررسی، هیدروکسیدها، کربنات‌ها، سولفات‌ها و سیلیکات‌ها به ترتیب فراوان‌ترین گروه کانی ثانویه شکل گرفته در منطقه‌ی زغالی گندروداند. سولفات‌ها، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها (کانی‌های رسی) و کربنات‌ها به ترتیب بیشترین کانی‌های ثانویه شکل گرفته روی سطوح انبارهای باطله زغالی کارخانه زغال‌شویی هستند که به دلیل تخلیه این مواد باطله در حریم رودخانه وازرود و همچنین نزدیکی محل انبار باطله به مناطق مسکونی و زمین‌های کشاورزی از نظر زیست‌محیطی بایستی مورد توجه قرار گیرد. نیز شوری بالای آب‌های زهکش و نشت شده از باطله‌های زغالی علاوه بر اینکه باعث گسترش کانی‌های ثانویه در شرایط خشک می‌شوند خود می‌تواند به عنوان عامل آلاینده، در منطقه‌ی مورد بررسی مطرح باشند. از طرف دیگر لغزش مواد باطله در جهت شیب دامنه در اثر نیروی گرانش باعث ورود حجم عظیمی از مواد باطله به درون رودخانه می‌شود که کیفیت شیمیایی و فیزیکی آن را می‌تواند تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین، تغییرات فصلی آب و هوایی (کنترل کننده شرایط تبخیر و دسترسی آب)، توپوگرافی و فرسایش، ترکیب زهاب اسیدی تولید شده و نیز چگونگی زهکش‌های سطحی و عمقی که باعث سرعت جریان‌های ناشی می‌شوند، از طرفی کنترل کننده‌ی توزیع و پاراژنز کانی‌های زیست محیطی‌اند [۴] و از طرف دیگر مطابق با رخداد این شرایط، اثرهای زیست محیطی آشکار می‌شوند.

#### برداشت

اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت در معدن زغال‌سنگ گندرود و در محل انبارهای باطله کارخانه‌ی زغال‌شویی وطنی موجب شکل‌گیری کانی‌های ثانویه (زیست محیطی) شده است. کانی‌های ثانویه شکل گرفته در این مناطق معرف ترکیب شیمیایی زهاب‌هایی است که از آن‌ها تشکیل شده‌اند. اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و سولفات‌های دو ظرفیتی به ترتیب مهم‌ترین کانی‌های ثانویه تشکیل شده در این دو منطقه اند که به صورت رسوب‌های آخرائی و کانی‌های شکفته نهشته شده‌اند. هگزا‌هدریت، اپسومیت و ژپیس مهم‌ترین کانی‌های سولفات‌ی دو ظرفیتی و ژاروسیت کانی سولفات‌ی با کاتیون سه ظرفیتی آهن به ترتیب فاز غالب و فرعی از کانی‌های سولفات‌ی را در مناطق مورد بررسی به خود اختصاص می‌دهند. کانی ژاروسیت به رنگ زرد براق مایل به قرمز تنها در

- the Donghae mine Korea*", Environmental Geology 42 (2002)19-31.
- [17] Gibbs R. J., "Mechanisms controlling world water chemistry", Science 17 (1970) 1088-1090.
- [18] Jane M., Hammarstrom R., Seal A. L., Meier J. C., "Weathering of sulfidic shale and copper mine waste: secondary minerals and metal cycling in Great Smoky Mountains National Park, Tennessee, and North Carolina, USA", Environmental Geology 45 (2003) 35-57.
- [19] Blowes D., Ptacek C. J., "The Geochemistry of Acid Mine drainage", Treatise on Geochemistry Volume 9 (2003)149-204.
- [20] Bigham J. M., Schwertmann U., Carlson L., "Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In: Biomineralization Processes of Iron and Manganese – Modern and Ancient Environments (Eds HCW Skinner and RW Fitzpatrick)", Catena Supplement 21 (1992) 219-232.
- [21] Schwertmann U., Bigham J.M., Murad E., "The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment", European Journal of Mineralogy 7(1995) 547-552.
- [22] Frau F., "The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications", Mineralogical Magazine 64 (2000) 995 –1006.
- [23] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., "An Introduction to the Rock-forming Minerals, Longman", Harlow/Wiley, New York (1992) 696.
- [24] Merritt R. D., "Thermal alteration and rank variation of coals in the Matanuska field, south-central Alaska", International Journal of Coal Geology 14 (1990) 255-276.
- [۲۵] رضایی ب، مهرداد ی ن، "مطالعه و بررسی کاهش اثرات زیست محیطی ناشی از پساب کارخانه زغال شویی زیرآب"، مجله محیط شناسی شماره ۲۵ (۱۳۷۹) ص ۲۳-۲۸.
- [۲۶] قلی پور م، مظاهری الف، رقیمی م، شمعانیان غ.م، "بررسی اثرات زیست محیطی زهاب اسیدی معدن در باطله‌های کارخانه زغال شویی زیرآب، استان مازندران"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۲ (۱۳۸۸) ص ۱۷۳-۱۸۶.
- [27] Ren D., Zhao F., Wang Y., Yang S., "Distribution of minor and trace element in Chinese Coal", Coal Geology 40 (1999) 109-118.
- [6] Alpers C.N., Blowes D.W., Nordstrom D.K., Jambor J.L., "Secondary minerals and acid mine-water chemistry", In: Jambor J.L., Blowes D.W., (Eds) *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*", Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol 22 (1994) 247-270.
- [7] Harris D L., Lottermoser B G., Duchesne J., "Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, north Queensland", Australian Journal of Earth Sciences (2003) 797-809.
- [8] Jambor J. L., Nordstrom D. K., Alpers C. N., "Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation", In: Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D. K., eds. "Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance", Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40 (2000) 303-350.
- [9] Buckby T., Black S., Coleman M.L., Hodson M.E., "Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain", Mineral Mag (2003)78-263.
- [10] Smith K.S., Ranville J.F., Plumlee G.S., Macalady D.L., "Predictive doublelayer modeling of sorption in mine drainage systems", In: Jenne EA, editor, *Adsorption of metal by geomedia – Variables, mechanisms and model applications*", Academic Press (1998) 48-522.
- [11] Evangelou V.P., Zhang Y.L., "A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention", Crit Rev Environ Sci Technol 25 (1995)141-99.
- [12] Patricia A., Clara T., Carlos A., "Effect of schwertmannite ageing on Acid Rock Drainage geochemistry", 9th International Mine Water Congress 67-73.
- [۱۳] شرکت مهندسی هریس پی کوه، "طرح تجهیز زغال سنگ گلندرود، زمین شناسی و اکتشافات"، چاپ نشده (۱۳۸۱) ۳۵۰ ص.
- [۱۴] شرکت مهندسی مشاور خزر آب، "مطالعات تامین، انتقال، ذخیره سازی و شبکه توزیع آب شهرهای نور، رویان، ایزده، چمستان"، گزارش هواشناسی و هیدروژئولوژی، جلد اول (۱۳۷۹) ص ۱۱۹.
- [15] Yazdi M., Esmaeilnia A. S., "Geochemical properties of Coal in the Lushan Coalfield of Iran", Coal Geology 60 (2004) 73-79.
- [16] Kim J. J., kim S. J., Tazaki K., "Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and Schwertmannite and mon-biogenic AL-sulfate precipitates from acid mine drainage in

وطنی، استان مازندران، بیست و هفتمین گردهمایی علوم زمین و سیزدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، (۱۳۸۸) ص ۱-۷.

[32] Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., "User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water Resources Research Investigations", Report 99-4259 (1999) 312.

[33] Keith D.C., Runnells D.D., Esposito K.J., Chermak J.A., Levy D.B., Hannula S.R., Watts M., Hall L., "Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California", . Applied Geochemistry 16 (2001) 947-961.

[28] Christanis K., Georgako Poulos A., Freandez Turiel J. L., Bouzinos A., "Geological factors influencing the concentration of trace element in the Philppi peatland, eastern Macedonia, Greece", Coal Geology 36(1998) 295-313.

[29] Bigham J. M., Schwertmann U., Carlson L., Murad E., "A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters", Geochimica Cosmochimica Acta 2743 (1990) 54-58.

[30] Rose S., Ghazi A. M., "Experimental Study of the stability of metals associated with iron oxyhydroxides precipitated in acid mine drainage", Environmental Geochemical (1998) 364-370.

[۳۱] آقائی م، رقیم م، شمعیان غ. ح، قلی پور م، "هیدروئوشیمی آبهای زهکش شده از باطله کارخانه زغال شویی"