

بررسی ژئوشیمیایی زهاب اسیدی در معدن مس دره زار

Geochemical study of acid mine drainage in Darrehzar copper mine

بهنام کشاورزی، جمشید شهاب پور، رضا ناصح، مجید زاهدی نژاد

چکیده:

کانسار مس پورفیری دره زار، در جنوب معدن مس سرچشمه واقع است. زهاب اسیدی از هوازدگی کانی های سولفیدی خصوصاً پیریت، زمانیکه در معرض هوا و آب قرار گیرند، حاصل می شود. دگرسانی عمده در منطقه فیلیک می باشد که بیشترین نقش را در تولید زهاب اسیدی ایفا می کند. عوامل زمین شناسی متنوعی، ترکیب آبهای زهکش معدنی را کنترل می کند. تجزیه نمونه ها نشان داد که بعضی از آنها pH پایین و مقادیر بالایی سولفات و عناصر سنگین دارند. ضریب همبستگی بین کمیت‌های مختلف محاسبه شده و نمودارهای پراکنش، برای این کمیت‌ها تهیه گردید. با کاهش pH غلظت عناصر سنگین افزایش یافته است. یون سولفات ارتباط خوبی با همه فلزات سنگین دارد. ضرایب همبستگی بالای آهن و منگنز با عناصر سنگین، جذب آنها را بوسیله اکسید و هیدروکسیدهای آهن و منگنز نشان می دهد.

کلمات کلیدی: دره زار، زهاب اسیدی، ضریب همبستگی، نمودار پراکنش، اکسیدهای آهن و منگنز

Abstract:

Darrehzar porphyry copper deposit is located in the south of Sar Cheshmeh copper mine. Acid mine drainage refers to the mine water which is formed due to oxidation and weathering of sulfide minerals, notably pyrite, when these sulfides are exposed to air and water. Phyllic alteration has the highest influence on the production of acid mine drainage. There are varieties of geological factors which control the composition of mine drainage waters. Analysis of water samples showed that samples with low pH values have high concentration of sulfate and heavy metals. Correlation coefficients between different quantities are calculated and binary diagram for these quantities are prepared. Heavy metals increase with a decrease in pH. Sulfate and heavy metals are positively related in mine water. The high-positive correlation between Fe and Mn with respect to heavy metals indicates their adsorption on Fe and Mn oxides and hydroxides.

Keywords: Darrehzar, AMD, correlation coefficient, binary diagram, Fe and Mn oxides

مقدمه:

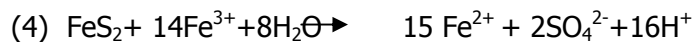
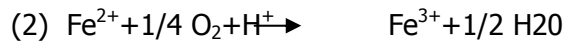
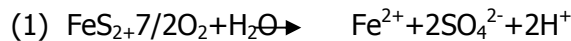
کانسار مس دره زار در استان کرمان و در ۱۰ کیلومتری جنوب معدن مس سرچشمه واقع است. محل کانسار کوهستانی با جهت شمال شرقی-جنوب غربی بوده و قللی با ارتفاع بیش از ۳۲۰۰ متر در منطقه وجود دارد. رودخانه دره زار با امتداد شمالی-جنوبی از وسط کانسار می گذرد. این رودخانه در تمامی سال دارای آب می باشد و در فصول خشک محتوای آب خیلی کم می شود. در اواخر زمستان و اوایل بهار، آبدهی رودخانه ۷ مترمکعب در ثانیه می باشد. معدن مس دره زار به علت قرار گرفتن در مناطق کوهستانی، منطقه ای سردسیر و معتدل محسوب می شود. حد اکثر بارش در فصل زمستان و بیشتر به صورت برف است. حد اقل درجه حرارت در زمستان ۱۵- درجه سانتیگراد و در تابستان حد اکثر ۳۲+ درجه سانتیگراد است. استوک نفوذی دره زار به شکل بیضی در سطح زمین رخنمون دارد. وسعت این توده و سنگهای اطراف آن حدود ۱/۲۲ × ۱ کیلومتر مربع می باشد که در عکسهای هوایی بصورت لکه سفید رنگی قابل مشاهده است.

زمین شناسی و کانه سازی :

کانسار دره زار در ارتباط با یک توده نفوذی دیوریت-کوارتز دیوریت با سن الیگومیوسن می باشد که در کمپلکس آتشفشانی-رسوبی که به طور عمده شامل آندزیت، تراکی آندزیت، آذرآواری ها و سنگهای رسوبی می باشد، نفوذ کرده است. دگرسانیهایی عمده در کانسار دره زار فیلیک و پروپیلیک می باشد. هوازدگی سطحی باعث بوجود آمدن لیمونیت و اکسیدهای آهن در سطح سنگها و از بین رفتن سولفیدها و غنی شدگی مس در زون غنی شده ثانویه شده است. سه زون اکسید، غنی شده و ژرف زاد قابل مشاهده است. ضخامت زون اکسیدی به طور متوسط حدود ۲۸ متر می باشد که کانه های آن عمدتاً شامل مالاکیت، آزوریت، بقایای ازیپریت و اکسیدهای آهن می باشد که از هوازدگی کانی های کالکوپریت و پیریت بوجود آمده اند. در زون غنی شده با میانگین ضخامت ۳۸/۵ متر، پیریت فراوانترین کانی بوده و عمدتاً کالکوسیت به صورت جاننشینی در اطراف کالکوپریت بوجود آمده است. زون ژرف زاد ۵۳ متر ضخامت دارد و کانه های این زون پیریت، کالکوپریت و بورنیت می باشد. قسمت اعظم ماده معدنی در بخش غربی وجود دارد و دو تونل در این قسمت حفر گردیده است.

هوازدگی شیمیایی و تشکیل زهاب اسیدی:

بر اساس تعریف فرهنگ لغات زمین شناسی (باتس و جکسون، ۱۹۸۰) آبهای اسیدی که pH آنها بین ۲ تا ۴/۵ باشد و از اکسایش کانیهای سولفیدی در مناطق معدنی تولید شده باشد را زهاب اسیدی معدن (AMD) نامند. ضمن این فرایند هیدروکسید آهن، H^+ ، SO_4^{2-} محلول در آب و گرما تولید می شود. زهاب اسیدی دارای منشاهای متفاوت طبیعی و انسانی می باشد. فرایندهای طبیعی شامل هوازدگی کانی های سولفیدی می باشد که مهمترین آنها پیریت است. فاکتورهای اولیه که میزان تولید اسید را معین می کند شامل میزان pH، درجه حرارت، میزان اکسیژن به صورت فاز گازی، غلظت اکسیژن در آب، میزان اشباع شدگی به وسیله آب، اکتیویته شیمیایی Fe^{3+} ، سطح تماس کانی های سولفیدی که در معرض هوازدگی قرار گرفته اند و انرژی اکتیواسیون مورد نیاز برای تولید اسید اولیه می باشد. واکنشهای شیمیایی اکسید شدن پیریت را می توان به صورت زیر نوشت:



زهاب های اسیدی در اقلیمهای خشک در مقایسه با اقلیمهای مرطوب اسیدی تر هستند که دلیل آن تبخیر زیاد و کاهش پتانسیل رقیق سازی توسط آبهای سطحی و زیرزمینی غیر معدنی می باشد (Plumee et al. 1998). تبخیر می تواند به کاهش pH و افزایش غلظت فلزات منجر شود. نمکهای ثانویه که از تبخیر حاصل می شوند عموماً هیدروسولفاتهای فلزات مختلف شامل آهن (melanterite)، آلومینیم (halotrichite)، کلسیم (gypsum)، منیزیم (pickeringite)، مس (chalcantite, brochanite) و روی (goslarite) می باشد (Nordstorm and Alpers 1999).

نحوه نمونه برداری و روش تجزیه شیمیایی نمونه ها:

در این تحقیق طی ۲ مرحله، یکی در اواخر خرداد و اوایل تیر ماه و دیگری آبان ماه، از آب موجود در تونل ها، چشمه ها و حوضچه های درون معدن، آبراهه ها و رودخانه های منطقه نمونه برداری شد. اندازه گیری pH و EC در حین نمونه برداری و توسط pH متر پرتابل صورت گرفت. برای نمونه برداری از ظروف پلی اتیلن یک لیتری استریل شده استفاده گردید. نمونه ها توسط صافی های $0.45 \mu\text{m}$ فیلتر و با اسید نیتریک تا $\text{pH} < 2$ اسیدی شده و در دمای کمتر از ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. برای تجزیه عناصر سنگین از روش جذب اتمی شعله ای استفاده شد و سایر کمیت ها به روشهای تیتراسیون و گراویمتری مورد تجزیه قرار گرفتند.

بحث:

شواهد صحرایی و مطالعات مقاطع میکروسکوپی بر روی نمونه ها، فراوانی پیریت را در زونهای مختلف نشان می دهد. وجود سولفیدهای اکسید شده به صورت رگچه و رگه های قهوه ای تیره در زون اکسیدی به خوبی قابل مشاهده است (شکل ۱-الف). فراوانی کانیهای سولفیدی به خصوص پیریت در منطقه مورد مطالعه، مستعد بودن منطقه جهت تولید زهاب اسیدی را نشان می دهد. سنگهای واجد دگرسانی پتاسیک بدلیل ناچیز بودن مقدار پیریت و قرار داشتن در عمق نقش چندانی در تولید زهاب ندارد. سایر دگرسانی ها می توانند در تولید زهاب اسیدی نقش داشته باشند که از این میان دگرسانی فیلیک (QSP) با توجه به کانی شناسی و گسترش زیاد بیشترین و موثرترین نقش را دارد. به علت هوازدگی کانیهای سولفیدی، pH آبهای مرتبط با این کانیها بسیار پایین است؛ به طوریکه در بعضی از چشمه ها به کمتر از ۳ میرسد. غلظت سولفات در حوضچه ها تا بیش از ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر می رسد. غلظت عناصر سنگین نیز بالا می باشد؛ به طوریکه در حوضچه های محدوده

معدن میانگین مس ۴۲۷ میلی گرم در لیتر می باشد و بقیه عناصر هم میزان بالایی را نسبت به نمونه های آب رودخانه دره زار قبل از ورود به کانسار نشان میدهد. دلیل افزایش غلظت عناصر سنگین، زیاد شدن قابلیت انحلال آنها در اثر افزایش اسیدیته آب می باشد. نمکهای فلزی حاصل از تبخیر می توانند اسید و فلزات را در شکل جامد نگهدارند و در طی دوره های مرطوب بعدی مانند فصل بارندگی یا ذوب برفها حل شوند. رسوبات حاصل از آبهای اسیدی در محدوده معدن مس دره زار (خصوصا در اواخر تابستان) که به رنگهای متفاوت در کف و دیواره چاله ها، بستر و کناره چشمه ها و آبهای خروجی دیده می شود، موید این مطلب است (شکل ۱-ب). فاکتورهای متنوع زمین شناسی نهشته های معدنی، ترکیب آبهای زهکشی معدنی را کنترل می کند که شامل میزان پیریت و سایر کانی های سولفیدی، مقدار کربنات و سایر کانی های خنثی کننده اسید، نوع سنگ میزبان کانسار، اندازه دانه ها، میزان عناصر سنگین موجود در نهشته معدنی و سنگهای میزبان و میزان اکسیداسین قبل از معدنکاری می باشد.

جدول ۱- ضریب همبستگی بین کمیتهای اندازه گیری شده در معدن مس دره زار را نشان می دهد. نمودارهای پراکنش برای مقادیر کمیتهای مختلف در طول مدت نمونه برداری تهیه گردید. روابط بین کمیت ها در نمودارهای پراکنش با روابط موجود در جدول ضریب همبستگی قابل انطباق است. اکثر فلزات ضریب همبستگی بالایی با یکدیگر دارند که می تواند ناشی از ورود آنها در زهاب اسیدی معدن باشد. به طور کلی غلظت فلزات سنگین با کاهش pH افزایش یافته است. مطالعات نشان می دهد که در آبهای اسیدی فلزات بیشتر به صورت یونهای فلزی ساده یا کمپلکسهای سولفات هستند. یون سولفات ارتباط بسیار خوبی با فلزات سنگین نشان می دهد. این ارتباط به همزمانی فرایند اکسیداسیون پیریت و سایر کانیهای سولفیدی در کانسار و انحلال فلزات سنگین مربوط می شود. این موضوع می تواند بیانگر این مطلب باشد که قسمتی از این فلزات به صورت سولفات در محلول حضور دارند. ضریب همبستگی بالای آهن و منگنز نسبت به عناصر سنگین، جذب آنها را توسط هیدروکسید و اکسیدهای آهن و منگنز در pH های بالا نشان میدهد که این بوسیله نمودارهای پراکنش نیز اثبات گردیده است (شکل ۲ و ۵). همچنین ضریب همبستگی بین آهن و منگنز بالا می باشد (شکل ۳).

شهاب پور (۱۹۹۲ و ۱۹۹۱) جذب مس طبیعی توسط هیدرواکسید و اکسیدهای آهن را نشان داد. جن (Jenne 1908) نشان داد که اکسیدهای آهن و منگنز تمایل دارند تا روی، منگنز و مس را جذب نمایند. مطالعات رسوبات آلوده دره رودخانه رابین، آشکار کرد که فازهای تجمع عمده برای کادمیوم، کروم، مس، نیکل، سرب و روی، هیدروکسید منگنز و اسیدهای هومیک بوده است (pickering 1986). خنثی سازی آبهای اسیدی به وسیله کربناتها عموماً منجر به تشکیل رسوب هیدروکسیدهای آهن و همچنین جذب یا رسوب سایر عناصری که در شرایط اسیدی محلول هستند می گردد. اگر چه فلزاتی نظیر نیکل، روی و منگنز حتی بعد از شرایط خنثی تا حدودی به صورت محلول باقی می مانند.

نتیجه گیری:

- ۱- کانیهای سولفیدی، خصوصاً پیریت مهمترین عامل تولید زهاب اسیدی در منطقه می باشند. عوامل طبیعی از قبیل بارندگی و بالا بودن سطح آب زیرزمینی و عوامل انسانی نظیر فعالیتهای استخراجی، دامپ های باطله و برهم خوردگیهای سطحی سبب افزایش سطح کانیهای سولفیدی شده و در نتیجه هوازگی و تولید زهاب اسیدی را تشدید کرده است.
- ۲- روابط موجود در جدول ضریب همبستگی با روابط بین کمیت های مختلف در نمودارهای پراکنش قابل انطباق است.
- ۳- به طور کلی کاهش pH سبب افزایش انحلال پذیری عناصر سنگین و غنی شدگی آنها همراه با افزایش اسیدیته گردیده است.
- ۴- اکثر فلزات ضریب همبستگی بالایی با یکدیگر دارند که بیانگر وقوع مشابه آنها، به صورت جذب سطحی یا یون نشان می دهد.
- ۵- یون سولفات ارتباط بسیار قوی با همه فلزات نشان می دهد که می تواند بیانگر این باشد که قسمتی از عناصر سنگین به صورت ترکیب سولفاتی در محلول وجود دارند.
- ۶- جدول ضریب همبستگی و نمودار پراکنش جذب عناصر سنگین توسط هیدرواکسید و اکسیدهای آهن، منگنز و آهن-منگنز را نشان میدهد.
- ۷- حضور آب با اسیدیته بالا، قابلیت انحلال پذیری عناصر سنگین را افزایش داده و مقادیر آنها در آبهای زهکش شده به طور قابل توجهی زیاد شده است. این مسئله سبب آلودگی سفره های آب زیرزمینی و رودخانه دره زارگردیده است. استفاده های مختلف از این آبها نظیر شرب انسان، دام و طیور، کشاورزی و آبیاری باغات در پایین دست معدن و اثر این آلودگیها بر آبزیان و گیاهان، نگرانیهای زیست محیطی در منطقه را افزایش داده است. جهت کاهش اثرات زهاب اسیدی، باید با اعمال روش های مدیریتی مناسب، آن را کنترل کرد (شکل ۱-ج و د).

مراجع:

- 1- Anonymous (1973), Exploration for Ore Deposits in Kerman Region. Geological and Mining Exploration and Investigation of Nuclear and other Raw Materials, 1973, Belgrad, Yugoslavia, GSI, Report No: YU/53.
- 2- Evangelou, V.P., 1998, Environmental soil and water chemistry (Principles and applications), John, Wiley and Sons, New York, 564P.
- 3- Farrah H, Pickering W F (1979) pH effects in the adsorption of trace metal ions by clays. Chem Geol 25:317-326.
- 4- Gray, N.F., 1996, Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water, Water Res. V.27, p.358-361
- 5- Jenne EA (1968) Control on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the dominant role of hydrous Mn and Fe oxide. In: Trace inorganics in

water (advances in chemistry series, 73).American Chemical Society, Washington, pp 337-387.

6- Lowsan, R.T., 1982, Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen, Chem. Rev, 82, p.461-497

7-Mason B, Moore CB (1982) Principle of Geochemistry. Wiley, New York, 344p

8-Pickering WF and sediments (a review).Ore Geol Rev 1:83-1

(1986)Metal ion speciation soil

9- Shahabpour J., Doorandish, M., Abbasnejad, A (2005) Mine- drainage water from coal mines of Kerman region, Iran. Environ Geol 47:915-925.

10-Shahabpour J (1991) Some secondary ore formation features of the Sarcheshmeh porphyry copper-molybdenum deposit, Kerman, IR Iran. Mineralium Deposita 26:275-280.

11- Singer, P, C and W. Stumm., 1970, Acid mine drainage: Rate- determining step. Science 167:P. 1121-1123.

12- Titely,S.R.and Hicks,c.,1966,Geology of the porphyry copper deposits, Southwestern North America, Tucson:Univ.Ariz.Press,p.45-85.

13- Zhange,R.L.and V.P.Evangelou,1996,Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation.Soil.Sci.161:p.852-864.



ب- تشکیل رسوبات تبخیری در ارتباط با آبهای اسیدی



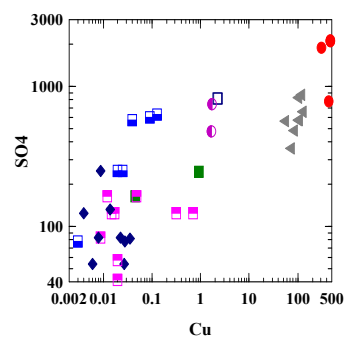
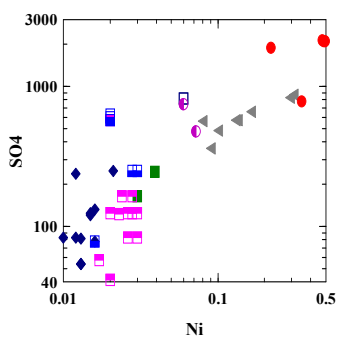
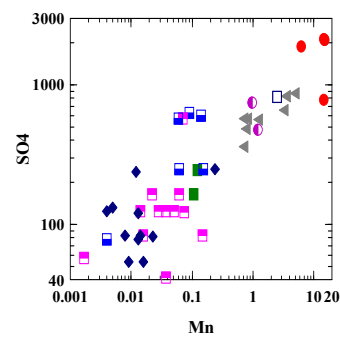
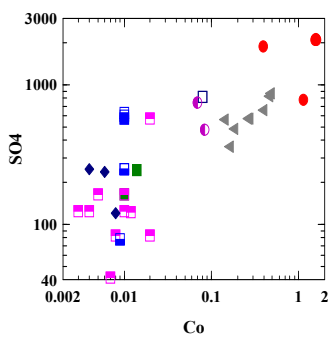
د- ورود آبهای با تمرکز بالای عناصر سنگین از کناره ها به رودخانه دره زار

شکل- ۱

جدول ۱- ضریب همبستگی بین کمیت های اندازه گیری شده در معدن مس دره زار

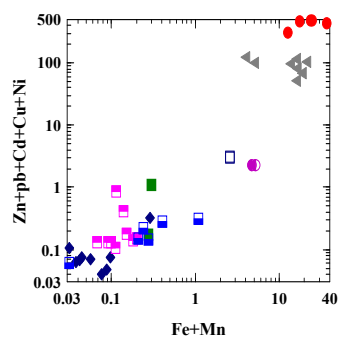
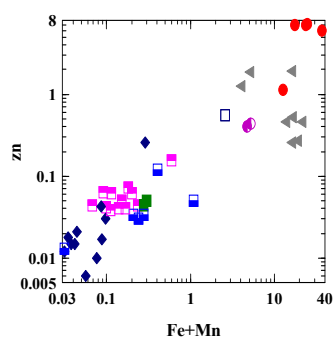
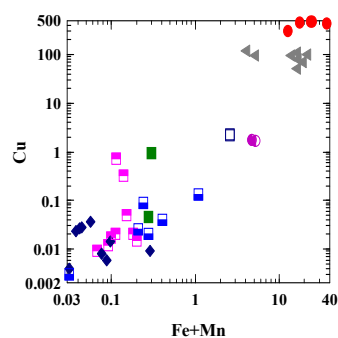
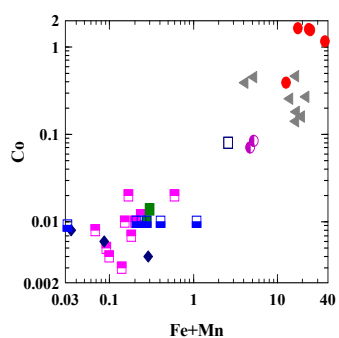
	pH	SO4	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	pb	Zn	As
Sb	-0.79	0.91	0.85	0.79	0.87	0.9	0.58	0.83	0.85	0.93	0.77	0.42
As	-0.25	0.47	0.43	0.43	0.49	0.52	0.22	0.48	0.43	0.45	0.48	

Zn	-0.61	0.82	0.42	0.99	0.95	0.62	0.67	0.99	0.95	0.82
Pb	-0.64	0.92	0.55	0.85	0.86	0.83	0.73	0.87	0.86	
Ni	-0.77	0.88	0.43	0.97	0.94	0.76	0.81	0.95		
Mn	-0.63	0.86	0.48	0.98	0.97	0.65	0.84			
Fe	-0.81	0.68	0.67	0.52	0.71	0.67				
Cr	-0.72	0.89	0.67	0.66	0.71					
Cu	-0.7	0.87	0.37	0.97						
Co	-0.65	0.86	0.37							
Cd	-0.35	0.54								
SO4	-0.7									

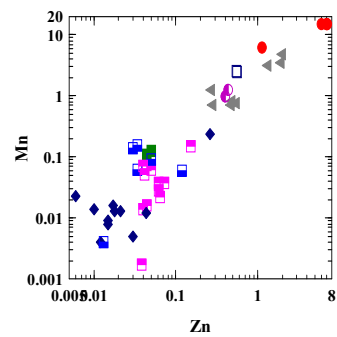
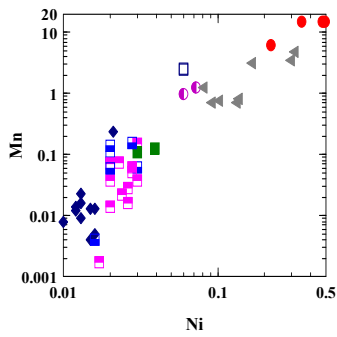


■ رودخانه دره زار
◆ رودخانه دره زار
■ رودخانه دره زار
● چشمه پایین دست
▲ تونلها و چشمه های
● حوضچه ها
■ آب موجود در
■ در بالادست معدن
◆ در پایین دست معدن
■ در محدوده معدن
● محدوده معدن
▲ گودال شرقی
● معدن با اسیدی

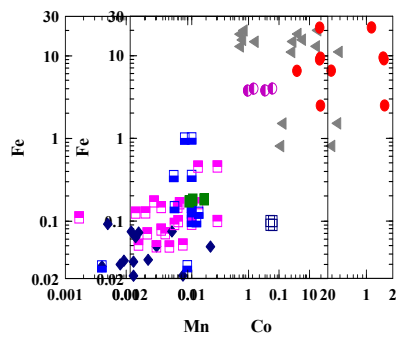
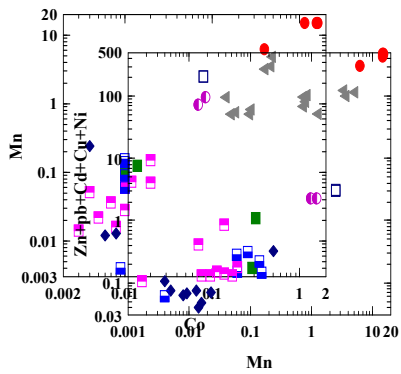
شکل ۲- نمودارهای پراکنش سولفات در مقابل کبالت، منگنز، نیکل، مس



شکل ۳- نمودارهای پراکنش آهن- منگنز در مقابل کبالت، مس، روی و روی- سرب- کادمیوم- مس- نیکل



کادمیوم-مس- نیکل



شکل ۵- نمودارهای پراکنش آهن در مقابل منگنز، کبالت، کروم و روی- سرب- کادمیوم- مس- نیکل