ژئوشیمی، کانی‌شناسی و گونه‌سازی فلزات سنگین در باطله‌های زغال‌سنگ کارخانه زغال‌شویی شرکت البرز شرقی (استان سمنان)

مهناز رحمتی [۱] و افشین قشلاقی* [۲]

۱- کارشناس‌ارشد زمین‌شناسی، دانشکده علوم‌زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
۲- استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم‌زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

نویسنده مسئول: qishlaqi@shahroodut.ac.ir *

دریافت: ۱۴۰۱/۱/۳۱ پذیرش: ۱۴۰۱/۴/۱۱ نوع مقاله: پژوهشی

چکیده

در این پژوهش غلظت فلزات سنگین، گونه‌سازی ژئوشیمیایی و میزان تحرک‌پذیری آن‌ها به همراه کانی‌شناسی غیرآلی باطله‌های کارخانه زغال‌سنگ البرز شرقی مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج بدست آمده این باطله‌ها نسبت به زغال‌سنگ‌های جهانی از سرب و آرسنیک دارای غنی‌شدگی نرمال، از مس، نیکل و کروم دارای غنی‌شدگی اندک و از کادمیم و روی دچار تهی‌شدگی شده‌اند. از نظر کانی‌شناسی و بر اساس مطالعات اشعه‌ایکس، کانی‌های کوارتز، ایلیت، کائولینیت، سیدریت، کلسیت، ژیپس و پیریت در نمونه‌های باطله مشاهده گردید. نتایج آنالیز گونه‌سازی با استفاده از روش استخراج ترتیبی ۶ مرحله‌ای نشان داد که سرب، نیکل، مس و آرسنیک عمدتاً با فاز ششم (فاصل متصل به سولفیدها)، کروم با فاز پنجم (فاز متصل به سیلیکات‌ها) و کادمیم و روی با فاز اول (فاز انحلال‌پذیر) همراه هستند. محاسبه ضریب تحرک‌پذیری نیز مؤید این مسئله است که کادمیم و روی با ۵۳/۳۲ و ۴۴/۱۲ درصد بیشترین میزان تحرک‌پذیری را بین فلزات مورد مطالعه دارا هستند. این روند به‌ویژه برای نمونه‌های باطله قدیمی‌تر (۳۰ ساله) مشخص‌تر است. تحرک‌پذیری بالای روی و کادمیم نشان می‌دهد که این فلزات به‌ویژه دارای پتانسیل بالایی برای ورود و آلوده کردن محیط‌های پیرامونی (آب و خاک) هستند و این مسئله می‌باید در ارزیابی‌ها و مدیریت پسماندها و باطله‌های زغال‌سنگ در منطقه مورد مطالعه مدنظر قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: باطله زغال‌شویی، فلزات سنگین، گونه‌سازی، کانی‌شناسی، البرز شرقی

پیشگفتار

زغال‌سنگ ماده‌ای ناهمگن و جامد است که دارای ترکیب پیچیده‌ای متشکل از مواد آلی (ماسرالها) و مواد معدنی (کانی‌های رسی، کربنات‌ها و کانی‌های سولفیدی) است. از نظر ژئوشیمیایی بخش آلی زغال‌سنگ از عناصری چون کربن، هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده است (ایبای، ۲۰۱۶) اما بخش معدنی زغال‌سنگ از طیف وسیعی از عناصر کمیاب تشکیل شده است که غلظت برخی از آن‌ها چون فلزات سنگین و یا عناصر نادرخاکی در زغال‌سنگ می‌تواند به چندین برابر غلظت آن‌ها در پوسته زمین برسد (امامعلی‌پور و همکاران، ۱۳۹۹). معمولاً در حین معدنکاری یا فراوری زغال‌سنگ حجم زیادی از باطله و پسماندهای جامد تولید می‌شود که می‌توانند منبع بالقوه‌ای برای آلودگی و تولید زهاب اسیدی باشند (در صورت وجود پیریت در سنگ‌های باطله). در معادنی که زغال‌سنگ از عیار و خلوص کافی برای مصارف مورد نظر برخوردار نیست این زغال‌سنگ‌ها در کارخانه‌های زغال‌شویی از طریق روش‌های مختلف (چون فلوتاسیون) تغلیظ می‌شوند که علاوه بر تولید زغال‌سنگ پرعیار، حجم زیادی از مواد باطله را نیز ایجاد می‌کنند. این مواد چنانچه در معرض هوازدگی یا آبشویی قرار گیرند و یا شرایط حاکم بر محیط انباشت آن‌ها تغییر یابد می‌توانند فلزات و یا عناصر کمیاب موجود در ترکیب خود را به‌آسانی وارد محیط‌های آسیب‌پذیری چون خاک یا آب نمایند (مر و اسماعیلی، ۲۰۱۲). درجه انتقال و یا تحرک‌پذیری فلزات از زغال‌سنگ علاوه بر عواملی چون اقلیم، هیدرولوژی، زمین‌شناسی محلی، نوع فعالیت معدنکاری و ترکیب شیمیایی آن به گونه‌سازی و شکل‌های مختلف فلزات در ماتریکس زغال‌سنگ نیز بستگی دارد (مر و اسماعیلی، ۲۰۱۲ ؛ فو و همکاران، ۲۰۱۸؛ مکتو و نومنگونو، ۲۰۲۰). گونه‌های مختلف ژئوشیمیایی را می‌توان از طریق روش‌های مختلف شستشوی اسید و یا روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای و

چندمرحله‌ای (ترتیبی) مورد مطالعه قرار داد. روش‌های استخراج ترتیبی یکی از متداول‌ترین روش‌های آزمایشگاهی و دستگاهی برای تعیین گونه‌های مختلف عناصر کمیاب در محیط‌های جامد مانند خاک، رسوب و باطله‌های معدنی ... است. با استفاده از این روش‌ها می‌توان گونه‌های غالب ژئوشیمیایی یعنی ۱- جزء انحلال‌پذیر در آب، ۲- جزء تبادل‌پذیر یا جذب سطحی شده، ۳- جزء متصل به فاز کربنات، ۴- جزء متصل به فازهای اکسید آهن و منگنز، ۵- جزء متصل به ماده آلی و سولفیدها و ۶- جزء باقیمانده (متصل به سیلیکات‌ها) را تشخیص داد (تسیر و همکاران، ۱۹۷۹؛ مکتو و نومنگونو، ۲۰۲۰). تاکنون از این روش‌ها به شکل موفقیت‌آمیزی برای مطالعه گونه‌سازی فلزات در خاکستر و یا مواد باطله زغال‌سنگ استفاده شده است. برای مثال ژنگ و همکاران (۲۰۰۸) از یک روش شش مرحله‌ای برای بررسی گونه‌سازی جیوه در زغال‌سنگ‌های پرمین منطقه هوبی در کشور چین استفاده کردند. اسپیرز (۲۰۱۳) توزیع فازهای ژئوشیمیایی عناصر کمیاب مختلف در زغال‌سنگ‌های مورد استفاده در نیروگاه‌های حرارتی بریتانیا را از طریق روش‌های مختلف فروشست شیمیایی مطالعه نمود و روش‌های قدیمی و جدید را در این زمینه با یکدیگر مقایسه کرد. مر و اسماعیلی (۲۰۱۲) ضمن بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی زغال‌سنگ‌های معدن کارمزد با استفاده از روش استخراج ترتیبی ۷ مرحله‌ای گونه‌سازی برخی عناصر کمیاب را در این زغال‌سنگ‌ها مورد بررسی قرار دادند. مکتو و نومنگونو (۲۰۲۰) نیز روش‌های استخراج ترتیبی را همراه با مطالعات طیف‌سنجی بر روی نمونه‌هایی از زغال‌سنگ‌های کشور آفریقای جنوبی انجام دادند. به‌رغم آنکه مطالعات متعددی بر روی فازهای ژئوشیمیایی زغال‌سنگ با استفاده از روش‌های استخراج ترتیبی در کشورهای مختلف جهان صورت گرفت است اما این مطالعات در ایران بسیار معدود و محدود بوده به طوری که تنها می‌توان در این زمینه به مطالعه مر و اسماعیلی (۲۰۱۲) بر روی گونه‌سازی فلزات در زغال‌سنگ‌های معدن کارمزد (استان مازندران) اشاره کرد.

کارخانه زغال‌شویی شرکت البرز شرقی واقع در منطقه مهمان‌دوست (استان سمنان) یکی از بزرگ‌ترین تولیدکننده‌های کنسانتره زغال‌سنگ در کشور محسوب می‌شود. خوراک ورودی این کارخانه که از معادن مختلف زغال‌سنگ استان‌های سمنان و گلستان تأمین می‌شود حدود ۲۵۰ هزار تن در سال است که پس از ورود به کارخانه از طریق دو فرآیند فلوتاسیون و جیگ ماشین تغلیظ شده و به کنسانتره تبدیل می‌شود. ظرفیت سالیانه تولید کنسانتره این واحد صنعتی حدود ۱۳۷/۵ هزار تن می‌باشد (گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۹۶) کارخانه زغال‌شویی مهمان‌دوست در طول ۳۵ سال فعالیت خود، حجم بسیار زیادی از باطله زغال را تولید نموده که متأسفانه بدون مدیریت مناسب در زمین‌های اطراف کارخانه رهاشده و پتانسیل لازم برای رهاسازی فلزات سنگین را دارا هستند (شکل ۱). تاکنون چندین مطالعه بر روی پتانسیل تولید زهاب اسیدی این باطله‌ها توسط محققین مختلف صورت گرفته است (از جمله دولتی اردجانی، ۱۳۸۹ و محمدی، ۱۳۹۶) اما تاکنون پژوهشی در زمینه گونه‌سازی و تحرک‌پذیری فلزات بر روی این باطله‌ها صورت نگرفته است. با توجه با ماتریس پیچیده زغال‌سنگ (نسب به خاک یا رسوب) انجام روش استخراج ترتیبی بر روی چنین محیطی با چالش‌هایی همراه بود که برای اولین بار در کشور انجام گردید. بنابراین هدف اصلی از پژوهش حاضر بررسی گونه‌سازی و تحرک‌پذیری فلزات در باطله‌های زغال‌سنگ شرکت البرز شرقی است و در ضمن آن به ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناختی این باطله‌ها نیز اشاره خواهد شد.

مواد و روش‌ها

توصیف منطقه مورد مطالعه

کارخانه زغال‌شویی مهمان‌دوست در ۲۴ کیلومتری شمال شرقی شهر دامغان (استان سمنان) واقع شده است. این کارخانه در زمینی به مساحت ۱۵۰ هکتار طی سال‌های ۱۳۵۰ تا ۱۳۵۳ توسط روس‌ها احداث گردید و از بهمن سال ۱۳۵۳ تحت نظارت شرکت البرز شرقی قرار گرفت. خوراک ورودی این کارخانه از معادن مختلف زغال‌سنگ در استان‌های سمنان و گلستان تأمین می‌شود. منطقه مورد مطالعه از نظر زمین‌شناسی در قسمت جنوبی زون البرز شرقی واقع شده و ساختارهای زمین‌شناسی و سایر ویژگی‌های آن از این زون تبعیت می‌کند. سنگ‌های رخنمون یافته در منطقه شامل ماسه‌سنگ و شیل‌های زغال‌دار سازند شمشک، رسوبات آبرفتی عهد حاضر و پادگان‌های آبرفتی قدیمی است. مهم‌ترین و فراوان‌ترین

ماده معدنی در منطقه، زغال‌سنگ است که در لایه‌های شیلی سازند شمشک در سرتاسر منطقه به صورت رگه‌ها و عدسی‌ها گسترش دارد. این زغال‌سنگ‌ها از انواع چرب و کک‌شو هستند و توسط شرکت زغال‌سنگ البرز شرقی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. سن رسوبات زغال‌دار منطقه تریاس بالایی و ژوراسیک پایینی تا میانی است. قدیمی‌ترین واحد سنگی رخنمون یافته در منطقه نیز شامل طبقات نازک تا متوسط لایه آهکی با میان لایه مارنی متعلق به سازند خوش ییلاق (دونین میانی تا بالایی) است.

شکل ۱. تصاویری از دپو باطله‌های زغال‌سنگ در اطراف کارخانه زغال‌شویی شرکت البرز شرقی (دید به سمت شمال شرق)

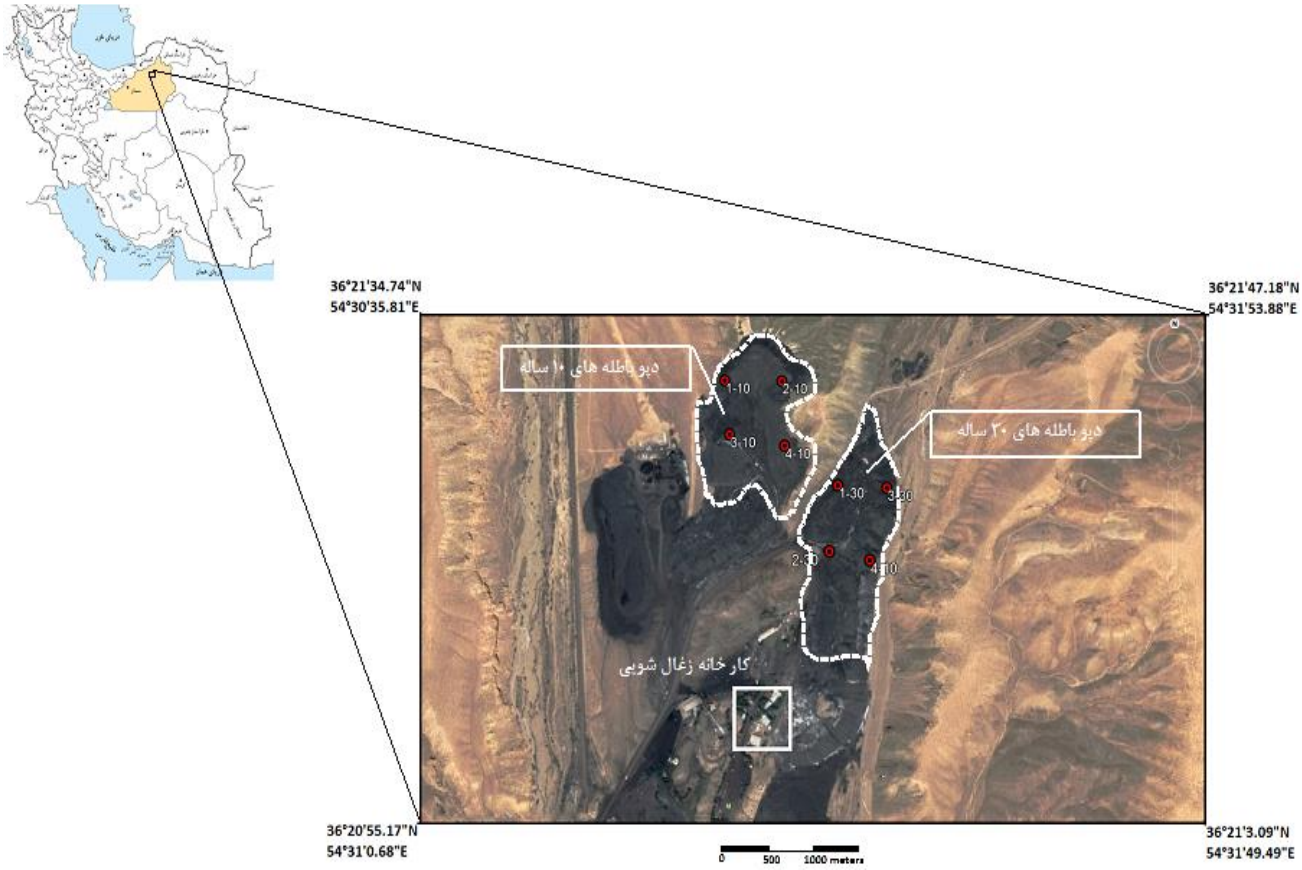
نمونه‌برداری از باطله‌های زغال‌سنگ و آماده‌سازی نمونه‌ها

پس از شناسایی محل باطله‌های دپو شده اطراف کارخانه زغال‌شویی مهمان‌دوست و نیز با توجه به حجم بالای و مساحت زیاد محیط دپوی باطله‌ها، ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سه سایت مختلف، شامل نمونه‌های باطله‌های قدیمی با قدمت حدودِ ۳۰ سال و نمونه‌های باطله‌های نسبتاً جدید با قدمت حدودِ ۱۰ سال انتخاب شد و نمونه‌برداری از هر سایت و در نقاط مختلف صورت پذیرفت. از هر یک از سایت‌ها ۲ نمونه معرف با حفره گمانه و از عمق حدود ۵۰ سانتی‌متری برداشت شد. در ابتدا چهار نقطه متفاوت (۱-۱۰، ۲-۱۰، ۳-۱۰، ۴-۱۰ از دپوهای ۱۰ساله و ۳۰-۱، ۳۰-۲، ۳۰-۳ و ۳۰-۴ از دپوهای ۳۰ ساله) به شکل مربع با فاصله تقریباً مساوی در نظر گرفته شده و از هر نقطه حدود ۲۵۰ گرم نمونه برداشت گردید (شکل ۲) و سپس نمونه‌ها با یکدیگر ترکیب شدند تا نمونه معرف بدست آید. در مجموع ۴ نمونه معرف و مرکب از باطله‌های دپو شده در اطراف کارخانه تهیه شد. نمونه‌های شماره M1 و M2 از دپوی باطله‌های ۳۰ ساله و نمونه‌های شماره M3 و M4 از دپوی باطله‌های ۱۰ ساله برداشت گردید. در آزمایشگاه ابتدا نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت سه روز خشک شدند و بعد از خشک شدن، به منظور کاهش اندازه با استفاده از دستگاه سنگ‌شکن فکی خرد شده و سپس با هاون دستی و پودر گردیدند. در نهایت به منظور همگن‌سازی نمونه‌های پودر شده از الک ۲۳ مش (۶۳ میکرون) عبور داده شدند.

تعیین فازهای ژئوشیمیایی فلزات در باطله‌های زغال‌سنگ با استفاده از روش استخراج ترتیبی

باطله‌های زغال‌سنگ نوعاً دارای غلظت بالایی از فلزات سنگین و عناصر سمی هستند. با این‌حال همان‌طور که قبلاً گفته شد پتانسیل آلوده‌کنندگی باطله‌های زغال‌سنگ به تحرک‌پذیری و گونه‌سازی فلزات در آن بستگی دارد. در این پژوهش به منظور تعیین فازهای مختلف ژئوشیمیایی

در باطله‌های زغال‌سنگ از روش استخراج ترتیبی ارائه شده توسط ژنگ و همکاران (۲۰۰۸) استفاده شد که فلوچارت آن در شکل (۳) آورده شده است. این روش کامل‌ترین روش تعیین گونه‌های ژئوشیمیایی فلزات در پسماندهای جامد از جمله باطله‌های زغال‌سنگ است. این روش در حقیقت یک روش۶ مرحله‌ای است که در هر مرحله آن به منظور استخراج ترتیبی فلزات از اسیدها، هضم‌کننده‌ها یا حلال‌های شیمیایی مختلف استفاده می‌شود. در آزمایشگاه محلول حاصل از هر مرحله با استفاده از دستگاه استیرر همگن گردید و سپس عمل جدایش فاز توسط دستگاه سانتریفیوژ به مدت‌زمان و دور مشخص انجام گرفت. در مرحله بعد محلول به دست آمده فیلتر گردیده و سپس ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. در آخر ۰/۱ میلی‌لیتر دی‌کرومات‌پتاسیم به عنوان نگهدارنده به هر محلول بدست آمده اضافه گردید.



شکل ۲. کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی، دپوهای اطراف آن و محل برداشت نمونه‌ها باطله

محاسبه ضریب غنی‌شدگی فلزات سنگین در نمونه‌های باطله

برای محاسبه ضریب تمرکز یا غنی‌شدگی[1] فلزات مورد مطالعه در زغال‌سنگ از رابطه (۱) استفاده شد (کرتیز و یودوویچ ، ۲۰۰۹):

رابطه ۱

$$CC = \frac{\text{Average sample}}{\text{World coal}}$$

در این رابطه، Average sample متوسط غلظت عنصر مورد نظر در نمونه زغال‌سنگ و World coal متوسط غلظت همان فلز در زغال‌سنگ‌های جهانی است. بر اساس نظریه دای و همکاران (۲۰۱۲): ضریب غنی‌شدگی به شش رده تقسیم می‌شود: غنی‌شدگی غیرمعمول (CC>100)، غنی‌شدگی مهم (10<CC<100)، غنی‌شدگی (5<CC<10)، غنی‌شدگی کم (2<CC<5)، غنی‌شدگی نرمال (0.5<CC<2) و تهی‌شدگی (CC<0.5).

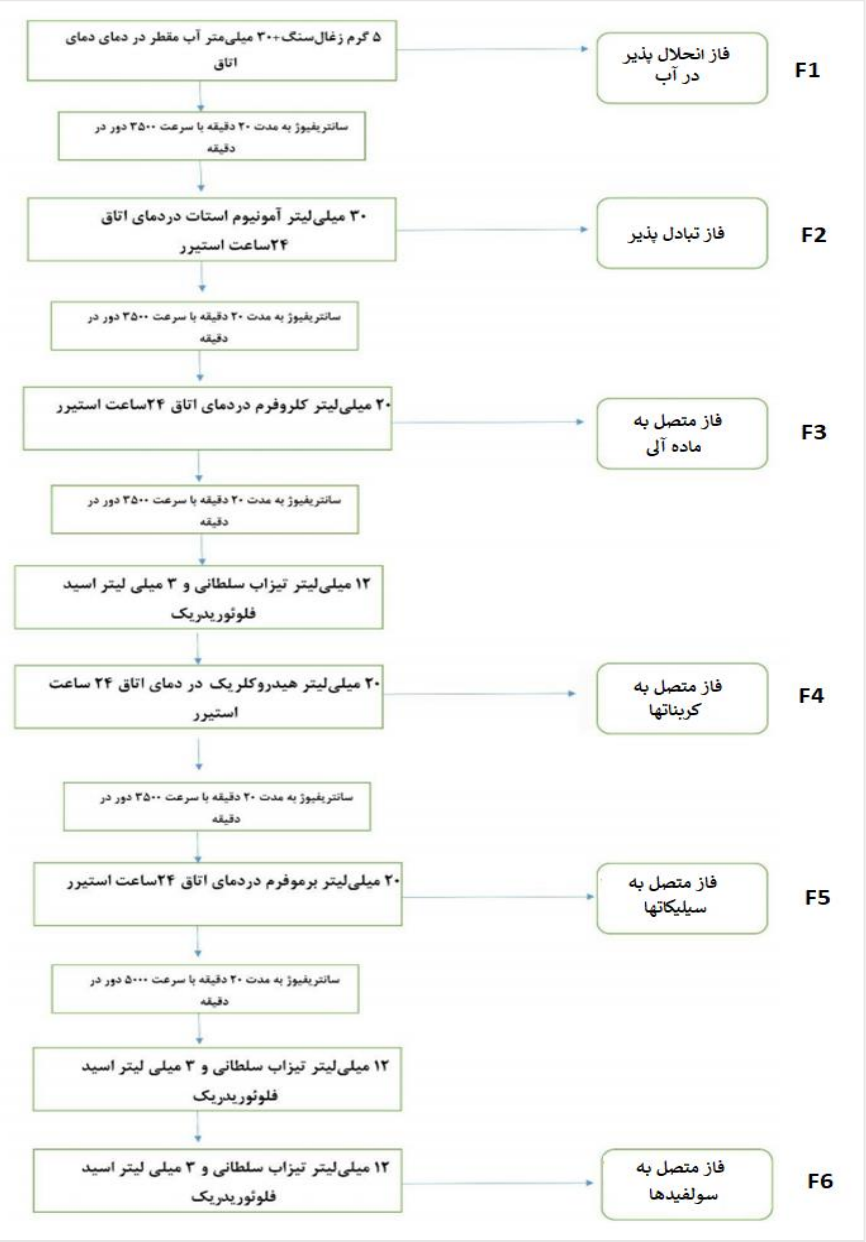
[1] Concentration Coefficient (cc)

تعیین ضریب تحرک‌پذیری فلزات

میزان تحرک‌پذیری عناصر شیمیایی وابسته به نحوه حضور یا گونه‌سازی آن‌ها در ترکیب ماده است. برای تعیین ضریب تحرک‌پذیری، فازهای استخراج ترتیبی را به دو دسته فاز یا بخش تحرک‌پذیر[۲] و فاز یا بخش پایدار[۳] طبقه‌بندی می‌کنند. فازهای تبادل پذیر (F2) و انحلال‌پذیر در آب (F1) ضعیف‌ترین پیوندها و بالاترین تحرک را دارا می‌باشند. ضریب تحرک‌پذیری و تحرک بالقوه فلزات در ترکیباتی مانند زغال‌سنگ، باطله‌ها، خاک، و رسوب را می‌توان از رابطه (۲) محاسبه کرد:

$$MF= F_1+F_2 / (F_1+F_2+\ldots+Fn)$$ رابطه ۲

که در آن MF فاکتور یا ضریب تحرک‌پذیری[۴] است و بیانگر مجموع غلظت فلزات در فازهای متحرک (مجموع فازهای اول و دوم استخراج ترتیبی) به مجموع کل فازها یا غلظت کل فلزات در هر نمونه است (ناروال و سینگ، ۱۹۹۸؛ مر و اسماعیلی، ۲۰۱۲؛ فو و همکاران، ۲۰۲۲).



شکل ۳. جزئیات و مراحل شش‌گانه روش استخراج ترتیبی مورد استفاده در این مطالعه (ژنگ و همکاران، ۲۰۰۸)

[2] Mobile (Liable) fractions
[3] Stable fraction
[4] Mobility factor

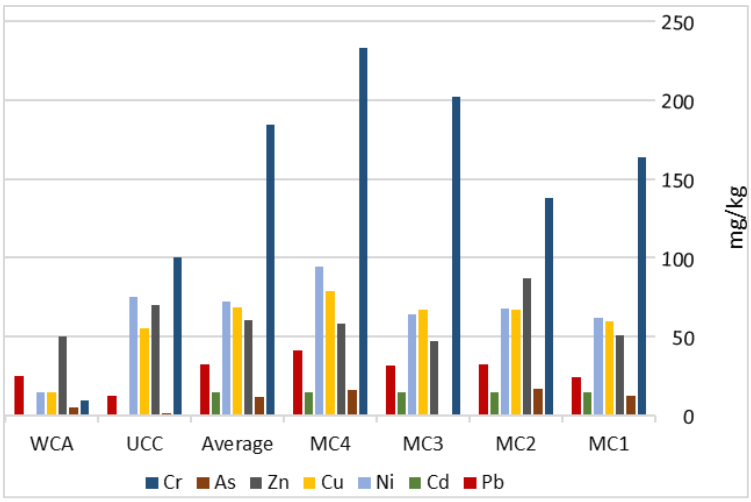
نتایج و بحث

بررسی غلظت کل و توزیع فلزات سنگین در نمونه‌های باطله زغال‌سنگ

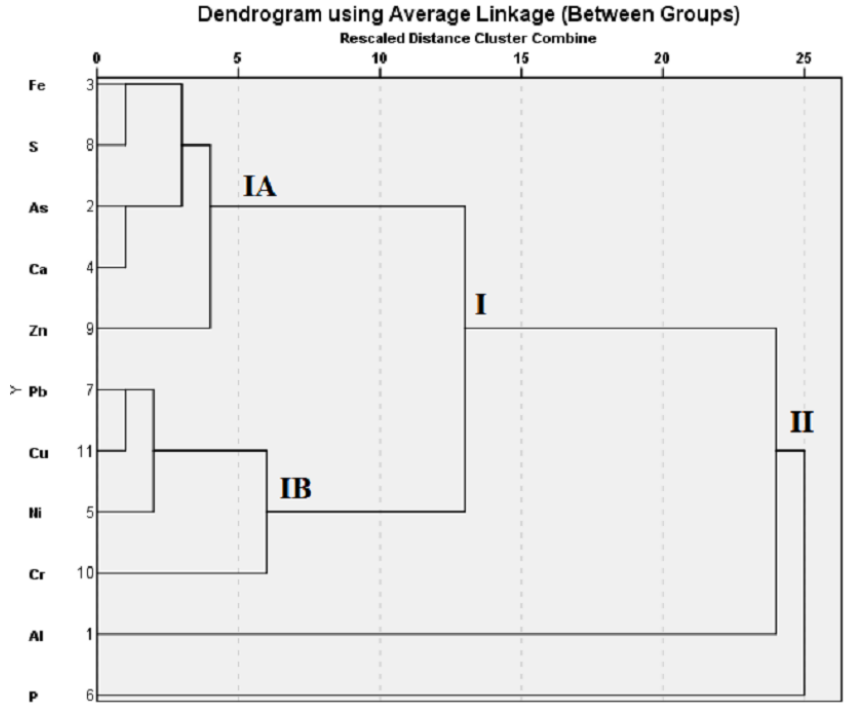
فلزات سنگین همچون دیگر عناصر کمیاب در زغال‌سنگ‌ها به هر دو شکل آلی و غیرآلی حضور دارند اما حضور آن‌ها در بخش معدنی زغال‌سنگ از نظر زیست‌محیطی اهمیت بیشتری دارد. سوختن زغال‌سنگ، فروشویی یا آبشویی باطله‌های زغال‌سنگ همراه با عملیات معدنکاری باعث آزاد شدن این عناصر می‌شود که در صورت رها شدن در محیط می‌توانند باعث آلودگی بخش‌های مختلف محیط شوند (مر و اسماعیلی، ۲۰۱۲؛ سواین و گودرزی، ۱۹۹۵؛ فینکلمن و گروس، ۱۹۹۹). بنابراین اندازه‌گیری غلظت این عناصر در باطله‌های زغال‌سنگ از اهمیت زیادی از نظر زیست‌محیطی برخوردار است. در شکل (۴) غلظت فلزات مورد مطالعه در نمونه‌های باطله به همراه مقایسه آن‌ها با میانگین غلظت فلزات در زغال‌سنگ‌های جهانی و پوسته بالایی زمین آورده شده است.

بر اساس نتایج بدست آمده بیشترین غلظت کروم در باطله‌های مورد مطالعه (mg/kg ۲۳۳ در نمونه باطله شماره M4-۱۰ ساله) و کمترین غلظت آن (mg/kg ۱۶۴ در باطله شماره M1-۳۰ ساله) مشاهده می‌شود. در همه نمونه‌ها، غلظت کروم بالاتر از مقادیر آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و پوسته است. همچنین مشخص شد که غلظت کروم در باطله‌های ۱۰ ساله (نمونه‌های M3 و M4) بیشتر از غلظت کروم در باطله‌های ۳۰ ساله (M1 و M2) است. کروم معمولاً به شکل سه‌ظرفیتی و همراه با کانی‌های رسی، سولفیدها و یا بخش آلی زغال‌سنگ یافت می‌شود (فینکلمن، ۱۹۸۱؛ فو و همکاران، ۲۰۲۱). غلظت آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه متغییر است به طوری که بیشترین غلظت آن به میزان mg/kg ۱۷/۲۹(در باطله شماره M4) و کمترین غلظت آن mg/kg ۰/۷۹ در باطله M3 اندازه‌گیری گردید. در نمونه‌های مورد مطالعه میانگین غلظت As، از میانگین جهانی یا کلارک جهانی آن و همچنین غلظت آن در پوسته زمین بیشتر است. اگرچه منشأ آرسنیک در زغال‌سنگ کانی پیریت است، و پیریت را میزبان اصلی آرسنیک می‌دانند، اما در برخی از زغال‌سنگ‌ها منشأ آن به مواد آلی و ترکیبات رسی مرتبط است. هر چه درجه زغال‌شدگی بالاتر باشد از میزان آرسنیک زغال‌سنگ کاسته می‌شود (فینکلمن و همکاران، ۲۰۱۸). بیشترین غلظت روی در باطله‌های مورد مطالعه ۸۷mg/kg (در باطله شماره M2، ۳۰ ساله) و کمترین غلظت آن mg/kg ۴۷ (در باطله شماره M3-۱۰ساله) مشاهده شد. Zn به راحتی توسط کربنات‌ها و یا ترکیبات آلی، به‌ویژه در حضور ترکیبات گوگردی در زغال‌سنگ جذب می‌شود. غلظت کمتر روی در باطله‌های قدیمی‌تر حاکی از فروشست احتمالی این عنصر در حین فرایند هوازدگی و فرسایش باطله‌های زغال‌سنگ است. از نظر غلظت فلز مس بیشترین غلظت این فلز در باطله شماره M4 (۱۰ ساله) و کمترین غلظت (در باطله M1-۳۰ ساله) وجود دارد. در همه نمونه‌ها، غلظت مس بالاتر از میانگین آن در زغال‌سنگ‌های جهانی است. حداکثر غلظت نیکل نیز در نمونه‌های مورد مطالعه mg/kg ۵ /۹۴ (در باطله شماره M4 - ۱۰ ساله) و حداقل غلظت آن mg/kg ۶۲ (در باطله شماره M1-۳۰ ساله) اندازه‌گیری گردید. میانگین غلظت نیکل در نمونه‌ها ۶ برابر میانگین غلظت آن در زغال‌سنگ‌های جهانی است. نیکل در زغال‌سنگ‌ها با سولفیدها و مونوسولفیدها، سولفات‌ها و همچنین کربنات‌ها و مواد آلی در ارتباط است (فینکلمن و همکاران، ۲۰۱۸). حداکثر غلظت کادمیم در باطله‌های مورد مطالعه، mg/kg ۱۹/۴۱ و حداقل غلظت آن mg/kg ۱۲/۳۳و میانگین آن نیز mg/kg ۱۴/۷۵ است. اختلاف غلظت کادمیم نمونه‌های مطالعه شده با میانگین غلظت جهانی قابل‌توجه است. بیشتر کادمیم در زغال‌سنگ با کانی اسفالریت همراه است، و نیز هر چه درجه زغال‌شدگی پایین باشد کادمیم در زغال‌سنگ بیشتر متمرکز می‌شود (فو و همکاران، ۲۰۲۱). غلظت پایین کادمیم به‌ویژه در نمونه‌های قدیم‌تر باطله نشان‌دهنده فروشست و یا تحرک بیشتر این فلز در باطله‌ها است. از نظر غلظت سرب نیز حداکثر و حداقل غلظت سرب در نمونه‌های مورد مطالعه به ترتیب mg/kg ۴۱/۰۴ و mg/kg ۲۴/۷ و میانگین آن نیز mg/kg ۳۲/۵۷ است. در باطله شماره M4 غلظت Pb از سایر نمونه‌ها و همچنین از مقادیر آن در زغال‌سنگ‌های جهانی و پوسته بالایی بیشتر است. سرب در زغال‌سنگ به طور کلی با مواد معدنی زغال‌سنگ به‌ویژه سولفیدها مانند گالن، پیریت، آلومینیوسیلیکات‌ها و کربنات‌ها همراه است (سواین، ۱۹۹۵). زغال‌سنگ‌های کم سولفور (مانند نمونه‌های مورد مطالعه) معمولاً مقدار سرب کمی دارند.

به منظور بررسی رابطه بین فلزات مورد مطالعه با یکدیگر و برخی عناصر کمیاب و اصلی در زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه از روش خوشه‌بندی سلسله مراتبی استفاده شد. نمودار شاخه درختی حاصل از این روش در شکل (۵) آورده شده است. بر اساس شکل بدست آمده ۲ خوشه اصلی را می‌توان تشخیص داد که در آن خوشه شماره ۱ (I) خود به دو زیرخوشه IA و IB قابل تفکیک است. زیرشاخه IA شامل As, S, Fe و Zn و زیرخوشه IB شامل Ni, Cu, Pb و Cr است که این دو زیرشاخه، خوشه اصلی II را تشکیل می‌دهند. قرارگیری این فلزات در یک گروه با S و Fe جالب‌توجه است چراکه نشان‌دهنده همبستگی بالای این فلزات با گوگرد کل و آهن یعنی همان اجزا اصلی کانی پیریت است. فسفر رابطه ضعیفی با یکدیگر و همچنین با سایر عناصر نشان می‌دهند که بیانگر این است که کانی‌های حاوی فسفر نقش کمی در تمرکز فلزات در زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه داشته‌اند.



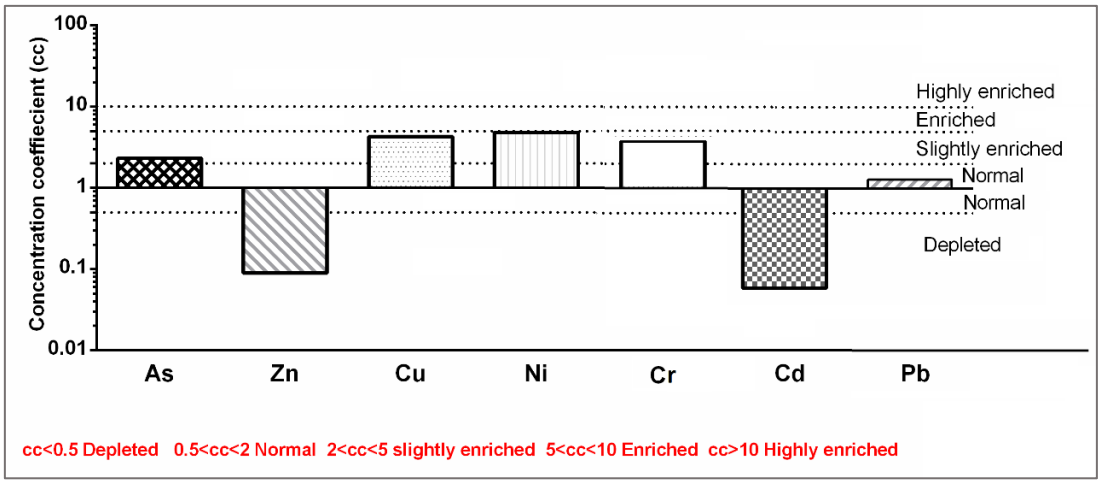
شکل ۴. مقایسه غلظت فلزات مورد مطالعه با میانگین غلظت آن‌ها در زغال‌سنگ‌های جهانی (WCA) و پوسته قاره‌ای بالایی زمین (UCC)



شکل ۵. نمودار شاخه درختی (دندوگرام) فلزات و برخی عناصر کمیاب و اصلی در باطله‌های زغال‌سنگ

ارزیابی شدت غنی‌شدگی فلزات در نمونه‌های باطله

به منظور تعیین شدت غنی‌شدگی فلزات مورد مطالعه در نمونه‌های باطله مورد مطالعه، ضریب تمرکز برای هر یک از فلزات محاسبه گردید. از بین عناصر مورد مطالعه، سرب و آرسنیک در رده غنی‌شدگی نرمال، نیکل، کروم و مس در رده غنی‌شدگی اندک و کادمیم و روی در رده تهی‌شدگی قرار می‌گیرند (شکل ۶). از آنجا که بخش اعظم زغال‌سنگ را ماده آلی تشکیل می‌دهد غنی‌شدگی اندک تا نرمال بیشتر عناصر در زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه نشان‌دهنده آفینیته بالای فلزات مورد مطالعه به بخش معدنی یا غیرآلی زغال‌سنگ است. در حین فرایند تهیه کنسانتره در کارخانه زغال‌شویی از درصد خاکستر زغال‌سنگ کاسته می‌شود و به حداکثر ۱ تا ۱۵ درصد می‌رسد. این مسئله نشان می‌دهد که بخش آلی زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه دچار تغلیظ شده و از درصد بخش معدنی کاسته شده است و بدین علت بیشتر فلزات، غنی‌شدگی اندک تا متوسطی در زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه نشان می‌دهند.



شکل ۶. رده‌بندی فلزات مورد مطالعه بر اساس ضریب تمرکز (غنی‌شدگی) در باطله‌های زغال‌سنگ

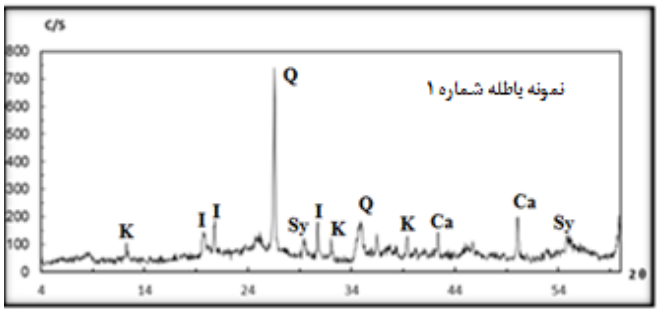
بررسی ترکیب کانی‌شناسی باطله‌های زغال‌سنگ

بر اساس نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (شکل ۷) کانی‌های موجود در باطله‌های کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی، به ترتیب فراوانی عبارت‌اند از کانی‌های کوارتز، ایلیت، کائولینیت، کلسیت، سیدریت، ژیپس و کانی سولفیدی پیریت. کانی‌شناسی زغال‌سنگ بیشتر نشان‌دهنده محیط ژئوشیمیایی و فرایندهای دیاژنتیکی است که در حین و پس از فرایند زغالی شدن رخ می‌دهند (ایبای، ۲۰۱۶). بر اساس نتایج بدست آمده در همه نمونه‌ها کوارتز و کانی‌های رسی (ایلیت و کائولینیت) وجود دارد. کوارتز در زغال‌سنگ معمولاً منشأ اتوژنیک، آواری و حتی اپی‌ژنتیک دارد در حالی که کائولینیت در غالب موارد دارای منشأ اتوژنیک است (ایسلام، ۲۰۲۱). منشأ ایلیت در زغال‌سنگ منحصراً آواری است. کانی‌های کربناته چون کلسیت و سیدریت در۳ نمونه و کانی پیریت در ۲ نمونه از زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه (نمونه‌های M2، M3 و M4) مشاهده گردید. عدم شناسایی پیریت در همه نمونه‌ها نمی‌تواند دلیلی بر عدم وجود آن باشد چرا که در روش پراش پرتوایکس کانی زیر ۵ درصد تشخیص داده نمی‌شود. پیریت از نظر زیست‌محیطی یک کانی حائز اهمیت در زغال‌سنگ به حساب می‌آید چرا که اکسید شدن آن می‌توان به تولید زهاب اسیدی معدن منتهی شود. ضمن آنکه بسیاری از فلزات سنگین و عناصر کمیاب در زغال‌سنگ با فاز سولفیدی یا پیریت همراه هستند که با نتایج حاصل از روش استخراج ترتیبی همخوانی دارد. وجود ژیپس در برخی نمونه‌ها دلالت بر هوازدگی پیریت و تبدیل سولفید به سولفات به صورت ثانویه دارد. کانی‌های کربناته غالب نیز به صورت اپی ژنتیک و پس از نهشته شدن زغال‌سنگ در داخل رگه‌ها و شکستگی‌ها موجود در آن رخ می‌دهند (دای و همکاران، ۲۰۱۶).

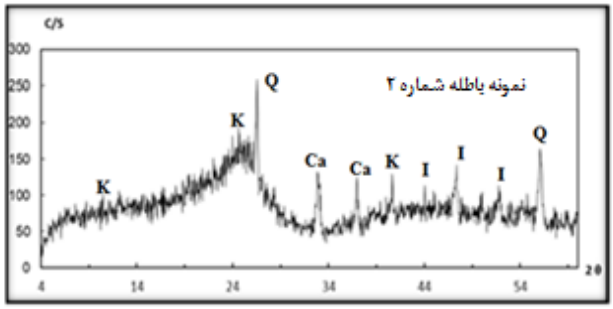
گونه‌سازی فلزات سنگین در باطله‌های زغال‌سنگ

در پژوهش‌های زیست‌محیطی، بررسی و ارزیابی گونه‌سازی فلزات در فازهای مختلف زغال‌سنگ، به منظور پیش‌بینی رفتار آن‌ها و همچنین تحرک‌پذیری،

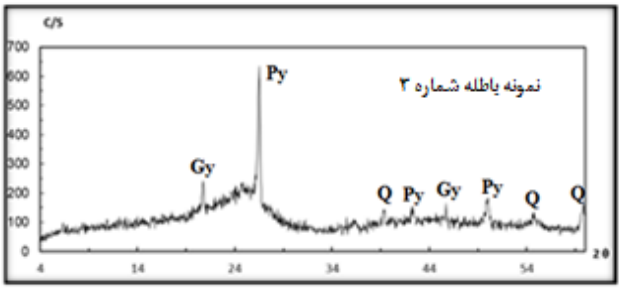
زیست‌دسترس‌پذیری، سمناکی و خطر این فلزات در محیط (نسبت به ارزیابی غلظت کل فلزات) از اهمیت بیشتری برخوردار است (تسیر و همکاران، ۱۹۸۹). تاکنون مطالعات زیادی بر روی گونه‌سازی فلزات در محیط‌هایی چون خاک و رسوب انجام شده اما این مطالعات به ندرت در محیط‌های پیچیده و به شدت ناهمگنی مانند زغال‌سنگ انجام گردیده است. در این پژوهش برای اولین بار گونه‌سازی فلزات و فازهای ژئوشیمیایی آن‌ها در باطله‌های زغال‌سنگ گزارش گردیده است. نتایج این روش در شکل‌های ۸ (a, b, c, d, e, f, g) آورده شده‌اند.



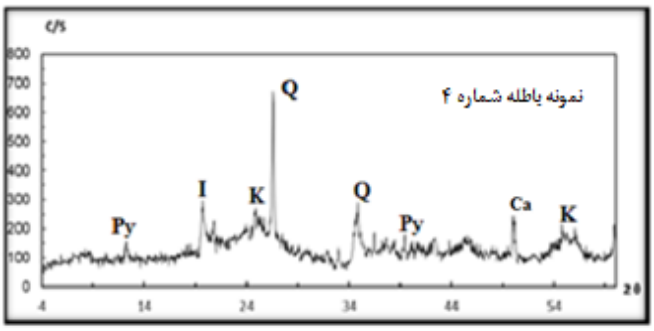
(Q: کوارتز، K: کائولینیت، I: ایلیت، Ca: کلسیت، Sy : سیدریت)



(Q: کوارتز، K: کائولینیت، I: ایلیت، Ca: کلسیت)



(Q:کوارتز، Py: پیریت، Gy: ژیپس)



(Q: کوارتز، K: کائولینیت، I: ایلیت، Ca: کلسیت، Py: پیریت)

شکل ۷. پراش نگارهای مربوط به کانی‌های شناسایی شده در ۴ نمونه باطله مورد مطالعه

کروم: بالاترین سهم کروم (میانگین ۴۷/۴۵ ٪) در فاز متصل به سیلیکات‌ها (فاز پنجم-F5) و پایین‌ترین سهم آن (میانگین ۰/۲۲۵ ٪) از فاز انحلال‌پذیر (F1) استخراج گردید (شکل a۸). کروم در زغال‌سنگ معمولاً بیشتر با کانی‌های رسی و مقدار کمی با بخش آلی زغال‌سنگ همراه است (ژنگ و همکاران، ۲۰۰۸؛ مر و اسماعیلی، ۲۰۱۲). روند گونه‌سازی فلز کروم در باطله‌های مورد مطالعه به صورت زیر است:

F5 > F6 > F3> F4 > F2 > F1

همراهی کروم با فاز سیلیکات‌ها بیانگر این است که این فلز در ترکیب زغال‌سنگ پایدار بوده و تحرک‌پذیری و انحلال‌پذیری اندکی دارد. بر اساس مطالعات پراش اشعه ایکس نیز مشخص شد که در نمونه‌های مورد مطالعه کانی‌های سیلیکاته چون کانی رسی و کوارتز وجود دارد. توزیع کروم در نمونه‌های باطله قدیم و جدید تفاوت چندانی را نشان نمی‌دهد به جزء آنکه در نمونه‌های باطله ۱۰ ساله (نمونه‌های ۳ و ۴) تمرکز کروم در فاز سیلیکاته کمی بیشتر از باطله‌های ۳۰ ساله (نمونه‌های ۱ و ۲) است.

آرسنیک: بر اساس نتایج استخراج ترتیبی، بیشترین غلظت آرسنیک (میانگین ۵۳/۳ ٪) در فاز آخر (فاز متصل به سولفید-F6) حضور دارد (شکل ۸ b). بعد از آن بیشترین غلظت آرسنیک (۴۵/۸ ٪)، از فاز متصل به سیلیکات‌ها استخراج شد. درصد بالایی از حضور آرسنیک در زغال‌سنگ بیشتر به پیریت و کانی رسی مرتبط بوده و بخش کمی از آن نیز با ترکیبات آلی و فسفات همراه است. روند گونه‌پذیری کروم در باطله‌های مورد مطالعه به صورت زیر است:

F6 > F5 > F3> F1 > F4 > F2

همراهی آرسنیک با سولفیدها نشان می‌دهد که این شبه فلز می‌تواند در اثر اکسیداسیون سولفیدها به صورت انحلال‌پذیر در آمده و وارد محیط پیرامونی شود. پیریت بر اساس پراش‌نگارهای XRD در نمونه‌های مورد مطالعه وجود دارد که می‌تواند توجیه‌کننده همیافتی فلزات با فاز سولفیدی در نمونه‌های مورد مطالعه باشد. به شکل جالب‌توجهی الگوی گونه‌سازی آرسنیک در هر یک از نمونه‌های باطله ۱۰ساله (M3 و M4) و همچنین در نمونه‌های باطله قدیمی (۳۰ ساله، M1 و M2) مشابه یکدیگر است.

روی: بر اساس نتایج به دست آمده، بالاترین درصد این فلز از فاز اول (F1-انحلال‌پذیر در آب) استخراج شد. پس از این فاز، فاز آخر (متصل به سولفیدها) بیشترین درصد بازیافت فلز روی را دارا است (شکل ۸ c). بر اساس مطالعات انجام شده، روی در زغال‌سنگ معمولاً با فاز سولفیدی همراه است و در مقادیر بالا می‌تواند به صورت کانی خاص خود یعنی اسفالریت ظاهر شود (فینکلمن و همکاران، ۲۰۱۸). روی نسبت به بخش ماده آلی (فاز سوم) کمترین آفینیه را نشان می‌دهد. روند گونه‌پذیری روی در باطله‌های زغال‌شویی مهمان‌دوست به صورت زیر است:

F1 > F6 > F5> F4 > F2 > F3

همیافتی بالای Zn با بخش انحلال‌پذیر و همچنین فاز سولفیدی نشان می‌دهد که این فلز از پتانسیل بالایی برای تحرک‌پذیری و انحلال‌پذیری در آب در حین هوازدگی شیمیایی باطله‌ها برخوردار است. در نمونه‌های باطله ۳۰ ساله (M1 و M2) محتوای فلز روی در فاز انحلال‌پذیر بیشتر از نمونه‌های ۱۰ ساله (M3 و M4) است. این امر نشان می‌دهد که احتمالاً روی با گذشت زمان بیشتر از داخل باطله‌های زغال‌سنگ دچار فروشست یا آبشویی شده است.

مس: بالاترین درصد مس (۵۲/۲۹ ٪)، از فاز سولفید استخراج شد (شکل ۸ d). حضور بالاتر مس در فاز متصل به سولفیدها، نشان می‌دهد که این فلز به صورت فازهای سولفیدی در ترکیب باطله‌های زغال‌سنگ حضور دارد. حضور مس در زغال‌سنگ مرتبط به کالکوپیریت، سولفیدها و ترکیبات آلی است (دانگ و همکاران، ۲۰۰۲). پس از فاز سولفیدی، فازهای متصل به ترکیبات آلی (F3) بیشترین غلظت مس را نشان می‌دهند. روند گونه‌پذیری روی در باطله‌های زغال‌شویی به صورت زیر است:

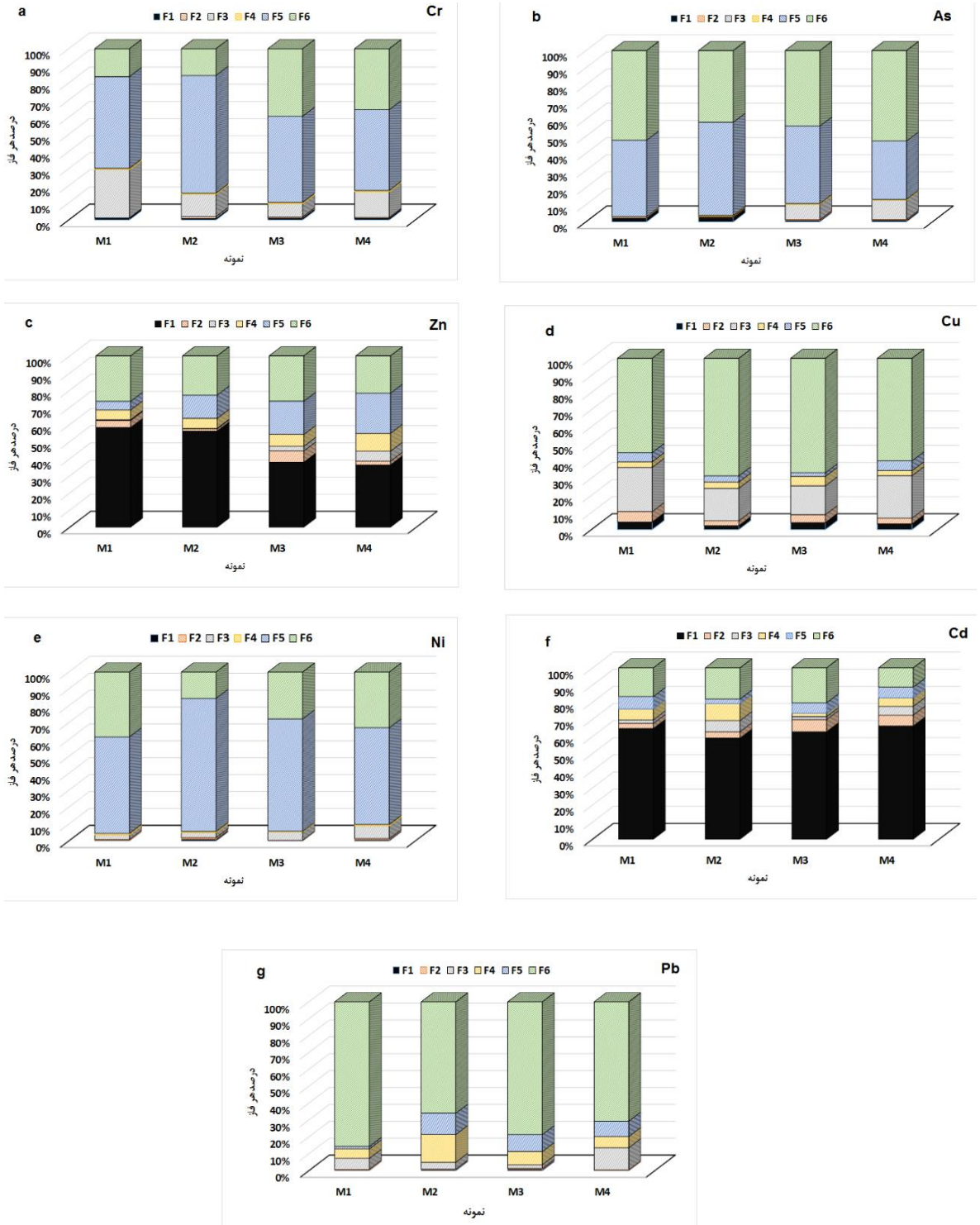
F6 > F3 > F5> F4 > F1 > F2

نیکل: بالاترین درصد نیکل (۵۳/۳۹ ٪)، از فاز متصل به سولفید استخراج شد. روند گونه‌پذیری نیکل در باطله‌های زغال‌شویی مهمان‌دوست به صورت زیر است (شکل ۹ e):

F6 > F5 > F3 > F4 > F1 = F2

غلظت بالاتر نیکل در فاز متصل به سولفیدها، نشان‌دهنده حضور آن در کانی‌هایی چون پیریت است. غلظت Ni در فازهای اول و دوم کمتر از حد آشکارسازی دستگاه بدست آمد که بیانگر تحرک‌پذیری و انحلال‌پذیری اندک این فلز در باطله‌های مورد مطالعه است . حضور نیکل به طور کلی

در زغال‌سنگ عمدتاً مرتبط با مونوسولفیدها، سولفیدها و سیلیکات‌ها نسبت داده می‌شود اگرچه این فلز گرایش و آفینیته زیادی نیز به بخش آلی زغال‌سنگ نشان می‌دهد (سواین، ۱۹۹۵). الگوی گونه‌سازی نیکل تفاوت چندانی بین نمونه‌های باطله ۳۰ ساله و ۱۰ ساله نشان نمی‌دهد که احتمالاً نشان‌دهنده عدم تأثیر فرایند هوازدگی و شستشوی طبیعی با گذشت زمان‌بر غلظت این فلز در نمونه‌های باطله است.



شکل ۸. گونه‌سازی فلزات مختلف در چهار نمونه مورد مطالعه (F1: فاز انحلال‌پذیر، F2: فاز تبادل پذیر، F3: فاز متصل به ماده آلی، F4: فاز متصل به کربنات‌ها، F5: فاز متصل به سیلیکات‌ها و F6: فاز متصل به سولفیدها)

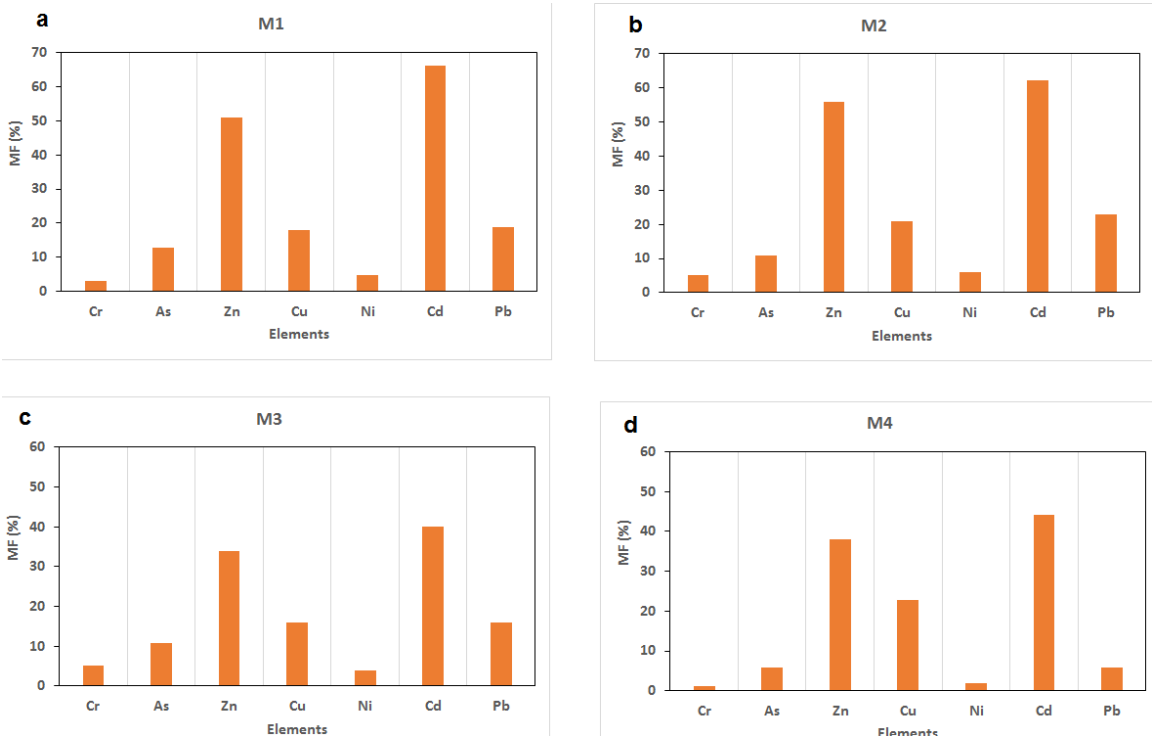
کادمیم: بالاترین سهم کادمیم در فاز انحلال‌پذیر (F1) (میانگین ۴۲/۷۹ ٪)، و پایین‌ترین سهم در فاز متصل به کربنات‌ها F4 (میانگین ۵/۷۳ ٪) حضور دارد (شکل ۸ f). پس از آن، فاز متصل به سولفید (F6) بیشترین محتوای کادمیم را دارا است. حضور کادمیم در زغال‌سنگ بیشتر به حضور کانی‌های سولفیدی چون پیریت در زغال‌سنگ برمی‌گردد. با این‌حال در نمونه‌های مورد مطالعه سهم بالای این فلز در فاز انحلال‌پذیر نشان‌دهنده تحرک‌پذیری بالای این فلز در نمونه‌های مورد مطالعه است. به طور کلی روند گونه‌پذیری کادمیم در باطله‌های زغال‌شویی مهمان‌دوست به صورت زیر است:

F1 > F6 > F2 > F4 > F5 > F3

سرب: بر اساس نتایج استخراج ترتیبی بیشترین غلظت سرب (میانگین ۴۲/۶۲ ٪) در مرحله آخر (فاز متصل به سولفید) حضور دارد (شکل g۸). بعد از آن بیشترین غلظت سرب با میانگین (۲۶/۶۹ ٪)، از فاز متصل به ماده آلی (F3) استخراج شد. درصد بالایی از حضور سرب در زغال‌سنگ بیشتر به گالن، سولفات‌ها و بخش کمی از آن نیز به ترکیبات آلی نسبت داده می‌شود (فینکلمن و همکاران، ۲۰۱۸). روند گونه‌پذیری سرب در باطله‌های زغال‌شویی مهمان‌دوست به صورت زیر است:

F6 > F3> F5 > F4 > F1 > F2

بین باطله‌های با قدمت ۱۰ و ۳ ساله تفاوت چندانی از نظر الگوی توزیع فازهای ژئوشیمیایی سرب وجود ندارد.



شکل ۹. درصد ضریب تحرک پذیری (MF) برای فلزات مختلف در چهار نمونه مورد مطالعه

تحرک‌پذیری فلزات در باطله‌های زغال‌سنگ

تحرک‌پذیری فلزات در هر نمونه با استفاده از نتایج آزمایش استخراج ترتیبی بدست می‌آید. هر چه غلظت فلزات سنگین در دو فاز اول استخراج ترتیبی (F1+F2) بالاتر باشد تحرک‌پذیری فلزات نیز افزایش می‌یابد. در این پژوهش، به منظور ارزیابی میزان تحرک فلزات سنگین، از ضرایب تحرک‌پذیری و درصد تحرک‌پذیری استفاده شد. شاخص درصدی تحرک‌پذیری محاسبه شده برای فلزات سنگین مورد بررسی نشان داد که در همه نمونه‌های مورد مطالعه (شکل ۹) کادمیم و روی به ترتیب با درصد تحرک‌پذیری ۵۳/۳۲ و ۴۴/۱۲ درصد دارای بالاترین ضریب تحرک‌پذیری هستند. پس از آن مس با میانگین تحرک‌پذیری ۲۶/۲۰ درصد، سرب با ۲۰/۲۳ درصد، آرسنیک با ۱۵/۱۸ درصد قرار می‌گیرند. دو فلز کروم و نیکل به ترتیب با ۲/۵۳ و ۵/۱۶ درصد دارای کمترین درصد تحرک‌پذیری بین فلزات مورد مطالعه هستند. با این‌حال نتایج نشان داد که بر نمونه‌های باطله ۳۰ ساله (نمونه‌های M1 و M2) درصد تحرک‌پذیری بیشتر فلزات به‌ویژه روی

و کادمیم نسبتاً بالاتر از نمونه‌های ۱۰ ساله است. این مسئله نشان می‌دهد که انحلال‌پذیری و تحرک‌پذیری فلزات به‌ویژه کادمیم و روی در نمونه‌های باطله زغال‌سنگ با گذشت زمان افزایش یافته است که می‌تواند ریسک انتقال آن‌ها به سایر بخش‌های محیط به‌ویژه آب‌های زیرزمینی و یا خاک‌های اطراف محل دپوهای باطله را تشدید نماید.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه تمرکز فلزات سنگین با اهمیت زیست‌محیطی، کانی‌شناسی معدنی و همچنین گونه‌سازی فلزات در باطله‌های کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده و محاسبه ضریب تمرکز، فلزات Zn و Cd دچار تهی‌شدگی، As و Pb دارای غنی‌شدگی نرمال و Cu، Cr و Ni دارای غنی‌شدگی اندک هستند. در نمونه‌های باطله قدیمی‌تر غنی‌شدگی فلزات کروم و نیکل و تهی‌شدگی فلزات کادمیم و روی بیشتر از نمونه‌های جوان‌تر است. علت تهی‌شدگی Zn و Cd فروشست این فلزات در حین هوازدگی نمونه‌های باطله قدیمی است و نشان می‌دهد که این فلزات با فازهایی همراه بوده‌اند که استعداد یا پتانسیل بالایی برای انحلال و تحرک‌پذیری داشته‌اند. غنی‌شدگی به نسبت بالاتر فلزاتی چون Cr و Ni نیز بیانگر حضور آن‌ها با فازها یا کانی‌هایی است که مقاومت بیشتری در برابر هوازدگی داشته و در نتیجه غلظت آن‌ها در باطله‌های قدیمی و جوان تغییرات زیادی را نشان نمی‌دهد. نتایج آنالیز استخراج ترتیبی بر روی نمونه‌های باطله زغال‌سنگ نیز مؤید نتایج یافته‌های کانی‌شناختی است به طوریکه بر اساس نتایج این روش در نمونه‌های باطله، کادمیم و روی عمدتاً با فازهای اول؛ سرب و مس، نیکل و آرسنیک عمدتاً با فاز سولفیدی (فاز ششم) و کروم با فاز سیلیکاته (فاز پنجم) همراه هستند. نکته جالب‌توجه آنکه در نمونه‌های قدیمی‌تر (۳۰ ساله) دو فلز روی و کادمیم نسب به نمونه‌های جوان‌تر (۱۰ ساله) همراهی بیشتر با فازهای انحلال‌پذیر نشان می‌دهند که نشان‌دهنده فروشست بیشتر این دو فلز در حین هوازدگی باطله‌های قدیمی‌تر است. محاسبه ضریب تحرک‌پذیری فلزات نیز مؤید این امر است. این نتایج نشان می‌دهد که دو فلز نیکل و کادمیم از بین فلزات مورد مطالعه دارای ریسک بیشتری برای انتقال به محیط‌های پیرامونی هستند و می‌باید در ملاحظات زیست‌محیطی مربوط به مدیریت باطله‌ها مورد توجه قرار گیرند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از کارکنان محترم شرکت البرز شرقی (سایت کارخانه زغال‌شویی) به خاطر کمک در عملیات نمونه‌برداری صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع

امامعلی‌پور، ع.، نظری، ح.، اسمعیل‌زاده، م (۱۳۹۹) مروری بر توزیع ژئوشیمیایی عناصر کمیاب و نادر خاکی در زغال‌سنگ‌ها، با نگرشی بر زغال‌سنگ‌های ایران. نشریه یافته‌های نوین زمین‌شناسی کاربردی، دوره ۱۴، شماره ۲۸، ص ۶۹-۶۲ .

دولتی اردجانی، ف.، زارع، م.، مرادزاده، ع (۱۳۸۹) استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی و روش ژئوفیزیکی VLF در مدل‌سازی دوبعدی اکسایش پیریت و تولید زهاب اسیدی در باطله‌های زغال‌شویی. نشریه علمی پژوهشی امیرکبیر، دوره ۴۰، شماره ۲، ص ۴۲-۳۳.

محمدی، ن (۱۳۹۶) بررسی پتانسیل تولید زهاب اسیدی توسط باطله‌های کارخانه زغال‌شویی مهمان‌دوست، شمال شرق دامغان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۹۸ ص.

گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی (۱۳۹۶) بررسی زیست‌محیطی تجهیز و نوسازی کارخانه زغال‌شویی مهمان‌دوست. مهندسین مشاور ارزیاب محیط نوین. ۱۹۰ ص.

Dai, S., Liu, J., Ward, C. R., Hower, J. C., French, D., Jia, S., Hood, M. M., Garrison, T. M (2016) Mineralogical and geochemical compositions of Late Permian coals and host rocks from the Guxu Coalfield, Sichuan Province, China, with emphasis on enrichment of rare metals. International Journal of Coal Geology, 166: 71-95.

Dai, S., Ren, D., Chou, C., Finkelman, B., Seredin, V. V., Zhou, Y (2012) Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. International Journal of Coal Geology, 94: 3-21.

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

Environmental aspects of trace elements in coal. Springer, Dordrecht, 523 p.

Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51: 844–851.

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

Eby, G. N (2016) Principles of environmental geochemistry, Waveland Press, Illinois, 514 p.

Finkelman, B., Palmer, C. A., Wang, P (2018) Quantification of modes of occurrence of 42 elements in coal. International Journal of Coal Geology, 185: 138-160.

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

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

Fu, B., Hower, J. C., Zhang, W., Luo, G., Hu, H., Yao, H (2022) A Review of Rare Earth Elements and Yttrium in Coal Ash: Content, Modes of Occurrences, Combustion Behavior, and Extraction Methods. Progress in Energy and Combustion Science, 88: 100954.

Islam, N., Rabha, S., Subramanyam, K. S. V., Saikia, B. K (2021) Geochemistry and mineralogy of coal mine overburden (waste): a study towards their environmental implications Chemosphere, 274: 129736.

Ketris, M. P., Yudovich, Y. E (2009) Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. International Journal of Coal Geology, 78: 135–148.

Mketo, N., Nomngongo, P. N (2020) An improved microwave assisted sequential extraction method followed by spectrometric analysis for metal distribution determination in South African coal samples. Scientific Report, 10: 1–11

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

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

Song, X., Hongtao M., Benjamin M., Kaijie, L (2021) Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of Thermally Altered Coal in the Tashan Coal Mine, Datong Coalfield, China. Minerals, 119: 1024-1033.

Spears, D. A (2013) The determination of trace element distributions in coals using sequential chemical leaching-A new approach to an old method" Fuel, 114: 31–37.

Swaine, D. J (1995) The contents and some related aspects of trace elements in coals. In

Geochemistry, mineralogy and speciation of heavy metals in wastes of coal washing plant of Alborz-e- Shargi Company (Semnan province)

M. Rahmati[1] and A. Qishlaqi[2*]

1- M. Sc. of Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
2- Assist. Prof., Dept., of Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

* **qishlaqi@shahroodut.ac.ir**

Recieved: 2022.4.20 Accepted: 2022.7.2

Abstract

This study aims to investigate the content, geochemical speciation and mobility of heavy metals as well as mineralogical characteristics of wastes in a coal washing plant (Alborz-e-Sharghi Company). The obtained results revealed that coal wastes as compared to world coal mean are normal to enriched in terms of Pb, Cu, Ni, Cr and As while are depleted with respect to Cd and Zn. XRD analysis indicated that quartz, kaolinite, illite, calcite, calcite, siderite, gypsum and pyrite are present in the studied samples. The results obtained from speciation analysis showed that Pb, As, Cu, Ni and Cr were mainly associated with phases 6 and 5 (sulfide and silicate bound fractions) while Zn and Cd were mostly retrieved from phase 1 (water soluble fraction). The mobility factors also confirms that Zn and Cd with 53.32 and 44.12 % are the most mobilizable elements. This is particularly prominent for 30 years aged coal wastes. This study generally concludes that most mobilized metals such as Zn and Cd have the high potential to find their ways into the surrounding environments and this should be considered in future assessments and management of coal waste produced in the study area.

Keywords: Coal washing wastes, heavy metals, speciation, mineralogy, Alborz–e-Sharghi