

## Chemical Fractionation and Environmental Risk Assessment of Lead in Lead-Zinc Mine Tailings

AHMAD AKHAVAN<sup>1\*</sup>, AHMAD GOLCHIN<sup>1</sup>

1. Department of Soil Science, College of Agriculture, Zanjan University, Zanjan, Iran  
(Received: March. 3, 2019- Revised: June. 28, 2019- Accepted: July. 1, 2019)

### ABSTRACT

Investigating the leaching amount of trace elements from environmental pollutants such as tailings is very crucial for determining the risk of these materials and sustaining environmental quality. This research was carried out to determine the concentration, risk level and leaching behavior of lead from Zn-Pb mine tailing of Zanjan. For this purpose, two composite samples (0-20 cm) were taken from both types of tailings from the Zn-Pb mine and the pH, time, particle size and liquid to solid ratio was determined using a batch leaching test. Determination of elemental composition and mineralogical characterization of mine tailings were performed using x-ray fluorescence (XRF) and x-ray diffraction (XRD) analytical techniques respectively. The morphology of tailing particles was determined by scanning electron microscope (SEM). For evaluation of tailings risk level, leaching protocols such as Field Leaching Test (FLT), Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) and Leaching Extraction Procedure (LEP) were used. Also, for identification of lead distribution among different fractions of tailings, the sequential extraction method was applied. The concentration of lead in all extracts was measured by ICP-OES. The results showed that the time, particle size, pH and the liquid to solid ratio are more effective on the concentration of lead leaching from tailings and the maximum concentration of lead discharged from the tailings occurred in a different range of particle size. The maximum amounts of lead in the studied tailings were respectively observed in residual, carbonaceous, exchangeable, organic, iron and manganese oxides and solution parts. The results of the leaching protocols also made it clear that both types of waste have great environmental effects and are considered to be hazardous waste residues. Therefore, special measures should be taken to safely store these substances in the environment and prevent lead leaching.

**Keywords:** pollution, risk level, environment, leaching behavior

## بخش بندی شیمیایی و ارزیابی خطر زیست محیطی سرب در پسماندهای معدن سرب-روی

احمد اخوان<sup>۱\*</sup>، احمد گلچین<sup>۱</sup>

۱. گروه خاک شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران  
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۲ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۴/۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۴/۱۰)

### چکیده

بررسی مقدار آبشویی عناصر از منابع آلوده کننده محیط زیست نظیر پسماندها، جهت تعیین سطح خطر این مواد و پایدار کردن کیفیت پسماندهای معدن سرب-روی زنجان اجرا شد. بدین منظور دو نمونه مرکب (۲۰-۰ سانتیمتری) از هر دو نوع پسماندهای این معدن برداشت شد و رفتار آبشویی وابسته به پی‌اچ، زمان، اندازه ذرات و نسبت مایع به جامد با استفاده از آزمایش آبشویی بسته مشخص گردید. برای تعیین ترکیب عنصری پسماندها از دستگاه فلورسنانس اشعه ایکس (XRF)، کانی شناسی پسماندها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، مورفولوژی ترکیبات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و بررسی سطح خطر پسماندها از پروتکل‌های آبشویی؛ روش شستشوی مزرعه (FLT)، روش آبشویی باران مصنوعی (SPLP)، روش استخراج ویژه سمیت (TCLP) و روش عصاره‌گیری شیرابه (LEP) و همچنین جهت مشخص کردن چگونگی توزیع سرب در بین بخش‌های مختلف پسماندها از روش عصاره‌گیری متوالی استفاده شد. غلظت محیط زیست ام‌ری بسیار ضروری است. این تحقیق با هدف مشخص کردن غلظت، سطح خطر و رفتار آبشویی سرب از عنصر سرب در تمامی عصاره‌ها با دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که زمان، اندازه ذرات، پی‌اچ و نسبت مایع به جامد تأثیر بسیار بالایی بر غلظت آبشویی سرب از پسماندها داشته و بیشینه‌ی غلظت سرب آبشویی شده از پسماندها در دامنه‌ی متفاوتی از اندازه ذرات اتفاق افتاد. بیشترین مقدار سرب در بین پسماندهای مورد مطالعه به ترتیب در بخش باقیمانده، کربناتی، تبادل‌ی، آلی، اکسیدهای آهن و منگنز و محلول مشاهده شد. نتایج پروتکل‌های آبشویی نیز اثبات کرد که هر دو نوع پسماند دارای اثرات باقی مانده زیادی بر محیط زیست بوده و جزء بقایای زاید خطرناک محسوب می‌شوند. بنابراین باید جهت انباشت ایمن این مواد در محیط زیست و جلوگیری از آبشویی سرب تدابیر خاصی اندیشیده شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، سطح خطر، محیط زیست، رفتار آبشویی

### مقدمه

سالانه حجم زیادی مواد زاید به واسطه معدن کاوی<sup>۱</sup> تولید می‌شود که بخش عمده این ترکیبات پسماند<sup>۲</sup> نام دارد و حاصل فرآیندهای مختلف عصاره‌گیری متالورژیکی است (Çoruh *et al.*, 2013). پسماند مخلوطی از سنگ‌های خرد شده، محلول‌های فراوری شده به جای مانده از آسیاب‌ها، شیرابه‌های<sup>۳</sup> حاصل از شستشو با غلظت‌های مختلف عناصر سمی است که طی استخراج فلزهای اقتصادی<sup>۴</sup>، کانی‌ها، سوخت‌های فسیلی یا زغال سنگ از منابع معدنی باقی می‌مانند (Hudson, 2001; Lottermoser, 2010; Younger and Wolkersdorfer, 2004; Kaniki and Tumba, 2019). درحقیقت پسماندها مواد زاید ریز دانه<sup>۵</sup> صنعت معدن هستند که به علت ترکیب شدن با آب طی فرآیندهای

مینرالوژیکی بصورت روان گل<sup>۶</sup> در می‌آیند. توسعه سریع صنعتی شدن جوامع به‌طور روزافزون مقادیر بسیار بالایی پسماندهای معدنی خطرناک را تولید می‌کند. درحال حاضر تخمین زده می‌شود که حجم پسماندهای معدنی ایجاد شده سالانه بالغ بر چندین میلیون تن باشد (Slack and Voulvoilis, 2006) در حالی که این مقدار به‌علت تقاضای زیاد صنایع و کم‌عیار بودن کانی‌های محتوی فلزهای اقتصادی در معادن جدید بصورت نمایی در حال افزایش است (Hudson-Edwards and Dold, 2015).

پسماندهای معدنی جامد مانند پسماندهای معدن سرب-روی غنی از فلزهای سنگین سمی نظیر سرب، روی، مس، کادمیم، منگنز، نیکل، آرسنیک، ساختمان فیزیکی ناچیز و همچنین شوری بالا هستند (Mendez and Maier, 2007; Yang

\* نویسنده مسئول: mesbahm483@yahoo.com

1 - Mining  
2 - Tailing  
3- Washerise  
4- Economic metals  
5 - Fine graine  
6- Slurries

چگونگی تحرک سرب در پسماندهای معادن سرب-روی به فرم فیزیکی و شیمیایی، ویژگی‌های پسماندها و به‌ویژه به ترکیب-های اسیدزای پسماند بستگی دارد (Falagán *et al.*, 2017). بخش بندی شیمیایی<sup>۷</sup> می‌تواند به‌طور کامل رفتار سرب در خاک-ها و سمیت‌زیستی آن را در ارتباط با تعیین مقدار انحلال‌پذیری، تحرک و زیست‌فراهمی مشخص کند. همچنین نرخ رهاسازی و مقدار سرب آزاد شده به محیط‌زیست در اثر آبشویی به غلظت و چگونگی توزیع سرب در پسماندها بستگی دارد. از طرفی شدت تأثیر زیست‌محیطی پسماندهای معدنی عمدتاً به غلظت فلزهای سنگین در آب تماس یافته با پسماندها نسبت به غلظت کل فلزهای سنگین موجود در پسماندها بستگی دارد. غلظت فلزهای سنگین در شیرابه حاصل از پسماندها به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پسماندها، نظیر پی‌اچ، اندازه ذرات، نسبت مایع به جامد، بخش بندی فلزهای سنگین، کانی‌شناسی، ترکیب شیمیایی، و زمان تماس ذرات با آب بستگی دارد (Karaca *et al.*, 2016). این شاخص‌ها مهمترین عامل‌های کلیدی در تعیین زیست‌فراهمی فلزهای سنگین و ارزیابی طبیعت خطرناک پسماندهای معدنی هستند. متأسفانه مطالعات بسیار کمی در مورد سازوکار رهاسازی سرب از پسماندهای معادن سرب-روی انجام شده و این فرایندها به خوبی شناخته نشده است (Grathwohl and Susset, 2009; Grathwohl and van der Sloot, 2007; Guyonnet, 2010; Peres-Menezes and Barreto, 2018).

بسیار مهم است که ویژگی‌های رهاسازی سرب برای مدیریت بهتر پسماندهای معادن سرب-روی مورد مطالعه و پژوهش قرار گرفته، روند رهاسازی عناصر سنگین از پسماندها و غلظت احتمالی آن‌ها در آب با استفاده از آزمایش‌های مختلف آبشویی تعیین گردد. فرایند آبشویی به چندین عامل فیزیکی و شیمیایی بستگی دارد و اگر یک فاز مایع در تماس با فاز جامد قرار گرفته و یا از درون آن عبور کند؛ اتفاق می‌افتد، که نتیجه‌ی آن حل شدن مواد آلی و غیر آلی در محلول آبشویی و خروج از ماتریکس مواد است (Houben *et al.*, 2013). یکی از مهمترین روش‌های موجود برای تعیین شدت آبشویی عناصر از مواد زاید نظیر پسماند روش آبشویی بسته<sup>۸</sup> است. آزمایش بسته نسبت به روش‌های دیگر از جمله آبشویی ستونی و روش لایسیمتری تقریباً بسیار سریعتر و ساده‌تر بوده و به راحتی قابل اجرا است. در واقع آزمایش آبشویی بسته روشی سریع و نسبتاً کم هزینه برای ارزیابی پتانسیل سمیت مواد زاید برای زمین‌های زراعی و آب‌های جاری

آلودگی محیط‌زیست به فلزهای سنگین توسط فعالیت‌های معدنی یک منبع بسیار جدی برای ایجاد آلاینده‌ی پایدار در منابع آب‌و‌خاک محسوب می‌شود (Al-Jabri *et al.*, 2006; Lebre *et al.*, 2017). ورود فلزهای سنگین سمی مخصوصاً سرب به محیط‌زیست به علت فعالیت‌های معدنی، نگرانی مهمی را به خاطر سمیت فوق‌العاده بالای این عناصر برای جامعه انسانی و منابع زیست‌محیطی ایجاد کرده است (Montanaro *et al.*, 2001; Moors and Dijkema, 2006; Chotpantarat and Sutthirat, 2018). همچنین آبشویی فلزهای سنگین سمی از منابع آلاینده مختلف خطرات بسیار شدیدی برای محیط‌زیست و سلامت عمومی در سراسر جهان داشته است (Ye *et al.*, 2015). سرب و سایر فلزهای سنگین ممکن است به راحتی از طریق انحلال‌پذیری<sup>۱</sup> و تحرک‌پذیری<sup>۲</sup> از پسماندها شسته شده و به درون خاک و منابع آبی وارد شوند. آلودگی منابع آب‌و‌خاک به سرب می‌تواند باعث بروز دامنه گسترده‌ای از بیماری‌ها شود. Schreck *et al.* (2012) گزارش کردند که انتقال سرب از مواد حساسیت شدید مغزی، سندروم درد معده، عقیمی، سوزش دست و پا، یبوست، سردرد، زود رنجی و آلزایمر را ایجاد کند.

پسماندهای معادن سرب-روی حاوی غلظت‌های بالایی از فلزهای سنگین نظیر سرب هستند که ورود آن‌ها به منابع آب-و-خاک می‌تواند منجر به بروز مشکلات بسیار مهمی شود (Jaishankar *et al.*, 2014). غلظت سرب در پسماندهای معادن سرب-روی معمولاً بسیار بیشتر از غلظت آن در پوسته زمین است. بیشینه غلظت مجاز سرب در آب آشامیدنی ۱۰ میکروگرم بر لیتر است درحالی‌که غلظت میانگین سرب در شیرابه‌های حاصل از پسماندها بیشتر از ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر است (WHO, 2004). برای مثال در برخی از آب‌های معدنی منشأ گرفته از نواحی توده-های انباشت پسماند در مناطق معدن‌کاو شده نظیر زه‌آب جمع شده در سد پسماند معدن قلع جومنا<sup>۳</sup>، آب زهکشی شده منطقه معدن نقره مونتالبیون<sup>۴</sup> و شیرابه انباشت‌های پسماند معدن اورانیوم مری کاتلین<sup>۵</sup>، غلظت سرب به ترتیب ۶۰۷، ۳۶ و ۴۵۰ میکروگرم بر لیتر بوده است. پسماندها حاوی کانی‌های سولفیدی فراوانی هستند که این سولفیدها ترکیبی از سولفید با فلزهای مختلف (سرب، روی، مس) هستند. این امر منجر به تولید شیرابه-های اسیدی<sup>۶</sup> می‌شود که برای محیط‌زیست بسیار آسیب‌زا است (Brend, 2007).

5 - Mary Kathleen  
6 - Acid mine drange  
7 - Chemical fractionation  
8 - Batch

1 - Solubility  
2- Mobility  
3 - Jumna  
4- Montalbion

دوره پرکامبرین است.

#### نمونه برداری

دو پسماند متفاوت در محل انباشت پسماندهای کارخانه سرب-روی زنجان وجود دارد که رنگ و ترکیب هر دو با یکدیگر متفاوت است. یک بخش از این پسماندها مربوط به کانسنگ‌های سولفیدی و بخش دیگر مربوط به کانسنگ‌های کربناته ثانویه است که از هر دو نوع آن‌ها دو نمونه مرکب از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری تهیه شد. برای تهیه هر نمونه مرکب، ۲۰ نمونه فرعی از عمق ذکر شده و در مساحت حدود یک هکتار برداشت و با هم مخلوط گردید. نمونه‌های برداشت شده در کیسه‌های استریل به آزمایشگاه منتقل شد سپس به مدت یک هفته هوا خشک شده و برای آزمایش‌های بعدی از الک ۱۰۰ مش عبور داده شدند.

#### سطح سمیت پسماندها

به منظور بررسی سطح خطر پسماندهای مورد مطالعه از پروتکل‌های آیشویی ذیل استفاده شد:

<sup>۱</sup>TCLP: برای بررسی موادی که نیازمند دفع بهداشتی به صورت خاکچال بوده و تحت عنوان مواد خطرناک هستند از این روش استفاده می‌شود. همچنان که در پروتکل TCLP گفته شده است، اگر پی‌اچ پسماندها اسیدی باشد، محلول عصاره‌گیر با پی‌اچ ۴/۹۳ مورد استفاده قرار می‌گیرد. محلول عصاره‌گیر شامل ۵/۷ میلی‌لیتر  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  بود که در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و سپس ۶۴/۳ میلی‌لیتر سود یک نرمال به آن اضافه و حجم نهایی به یک لیتر رسانده شد. زمانی که این محلول به درستی آماده شود پی‌اچ محلول ساخته شده  $۰/۰۵ \pm ۴/۹۳$  خواهد بود. اندازه ذرات مورد استفاده کوچکتر از ۲ میلی‌متر بوده و نسبت آب به پسماند در طی مرحله شستشو ۲۰ به ۱ است. مخلوط حاصل به مدت ۱۸ ساعت در سرعت ۳۰ دور در دقیقه و در دمای آزمایشگاه با یک دستگاه همزن چرخان بهم زده شد. بعد از گذشت زمان مورد نظر مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شده و عصاره به دست آمده با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف گردید. سپس عصاره در دمای ۴ درجه سانتیگراد تا قرائت غلظت سرب در یخچال نگهداری گردید (USEPA, 1992).

<sup>۲</sup>SPLP: این روش برای شبیه‌سازی مقدار آیشویی و تحرک فلزهای سمی و ترکیبات آلی در شیرابه حاصل از برخورد قطرات باران (کمی اسیدی) با موادی نظیر خاک، زباله و مواد زاید که بر روی ۳ یا داخل ۴ سطح زمین قرار گرفته‌اند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجائیکه این روش بارندگی طبیعی منطقه و پتانسیل

در زمین است (Cote and Constable, 1982). نتایج حاصل از این نوع آزمایش‌ها نسبت به آزمایش‌های آیشویی ستونی و لایسیمتری بسیار تکرارپذیر می‌باشد که به علت شرایط آزمایش است که در بازه زمانی کوتاه قابل کنترل کردن و تکرار کردن است (Colombani *et al.*, 2015). مهمترین عامل‌های تأثیرگذار بر مقدار آیشویی عناصر؛ اندازه ذرات، شکل ذرات، تخلخل، دما، زمان تماس عامل آیشویی، نسبت مایع به جامد، مقدار عامل آیشویی و پی‌اچ است. ابعاد مختلف آزمایش آیشویی بسته باید برای آزمون تأثیر شرایط مختلف آزمایش بر رهاسازی آلودگی‌ها از پسماندها بررسی گردد. در پژوهش حاضر برخی از جنبه‌های بسیار مهم و مؤثر بر مقدار آیشویی مورد آزمایش قرار گرفت. در این خصوص مطالعات بسیار کمی در ارتباط با تأثیر زمان تماس، نسبت آب به خاک، اندازه ذرات و پی‌اچ بر مقدار آیشویی گزارش شده است. از این رو مطالعه حاضر در مرحله‌ی اول بر ترسیم رفتار رهاسازی سرب از پسماندهای معدن سرب-روی و سپس تعیین سازوکارهای کنترل کننده مقدار رهاسازی متمرکز شد. برای نیل به این هدف آزمایش‌های آیشویی بسته جهت بررسی تأثیر نسبت آب به خاک، پی‌اچ، زمان تماس و اندازه ذرات بر مقدار رهاسازی سرب از پسماندها مورد اجرا قرار گرفت. همچنین سطح سمیت پسماندها از طریق آزمایش‌های آیشویی روش شستشوی مزرعه (FLT)، روش آیشویی باران مصنوعی (SPLP)، روش استخراج ویژه سمیت (TCLP) و روش عصاره‌گیری شیرابه (LEP) مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### مواد و روش‌ها

##### منطقه مورد بررسی

برای برداشت نمونه به مرکز دپو پسماندهای معدن سرب-روی انگوران واقع در شهر ماهنشان استان زنجان که از زمان‌های قدیم یک محل با کانسارهای فلزی بوده و سابقه معدن‌کاوی در این منطقه به دوره باستان برمی‌گردد (وب سایت مجتمع سرب و روی انگوران)، مراجعه شد. معدن سرب-روی انگوران در موقعیت ۳۷ درجه و ۳۶ دقیقه شمالی و ۲۴ درجه و ۴۷ دقیقه شرقی قرار دارد. حجم ذخایر معدن انگوران برابر ۱۶/۹۸ میلیون تن با عیار متوسط ۲۵/۹۲ درصد روی و ۴/۷۶ درصد سرب برآورد شده است. میانگین بارش سالیانه در استان زنجان ۱۷۰ تا ۴۰۰ میلی‌متر و میانگین دمای سالیانه منطقه ۱۷ درجه سانتیگراد است. کانسارهای معدن انگوران در بین سنگ‌های آهکی قرار گرفته و زمین‌شناسی عمده این منطقه منشأ گرفته از سنگ‌های فلسیک

شماره ۴۲ صاف شد. عصاره به دست آمده در دمای ۴ درجه سانتیگراد تا زمان قرائت غلظت سرب در یخچال نگهداری گردید (USEPA, 1989).

#### رفتار آبشویی

برای ارزیابی تأثیر زمان تماس، نسبت آب به خاک، اندازه ذرات و پی‌اچ بر رفتار آبشویی سرب، از پسماندهای معدن سرب-روی، چهار گروه از آزمایش‌ها انجام شد: الف: آزمایش زمان تماس، ب: آزمایش نسبت مایع به جامد، ج: آزمایش اندازه ذرات، د: آزمایش تأثیر پی‌اچ. در آزمایش وابسته به پی‌اچ، پی‌اچ محلول در مقادیر دلخواه ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴ با اضافه کردن اسید کلریدریک (۰/۱ مولار و ۱ مولار) یا سود (۰/۱ مولار یا ۱ مولار) به آب دیونیزه تنظیم شد. در آزمایش وابسته به پی‌اچ یک گرم از نمونه‌های پسماند به درون لوله سانتریفوژ اضافه شد، سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه با پی‌اچ تنظیم شده به لوله اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای اتاق بهم زده شد و سپس سانتریفوژ شدند. در آزمایش تأثیر زمان تماس، یک گرم از نمونه‌های پسماند وزن شد و با ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ترکیب گردید. ظرف‌ها به مدت ۰، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۱۰، ۲۸۰ و ۳۶۰ دقیقه بهم زده شدند. پس از پایان هر یک از زمان‌های عصاره‌گیری، لوله‌ها سانتریفوژ شده و عصاره به دست آمده با کاغذ صافی جداسازی گردید. برای تعیین تأثیر نسبت آب به خاک بر مقدار رهاسازی سرب از پسماندهای مورد مطالعه یک گرم از هر نمونه به لوله‌ی سانتریفوژ افزوده شده و مقدار مشخصی آب برای به دست آوردن نسبت‌های دلخواه مایع به جامد ۱:۲۰، ۲:۲۰، ۴:۲۰، ۶:۲۰، ۸:۲۰، ۱۰:۲۰، ۱۲:۲۰، ۱۴:۲۰، ۱۶:۲۰ ترکیب شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای اتاق بهم زده شدند. برای آزمایش تأثیر اندازه ذرات، پسماندهای معدن سرب-روی که در آزمایشگاه هوا خشک شده بودند با الک به ۱۰ اندازه مختلف (۲/۸-۱، ۸-۱/۱، ۱۰-۶/۱، ۱۵-۵/۶، ۲۰-۵/۳، ۲۵-۳/۰، ۳۰-۲/۰، ۴۰-۱/۵) تقسیم شدند، سپس یک گرم از هر یک از اندازه‌ها درون لوله سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به هر کدام از ظرف‌ها ۱۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای اتاق به هم زده شد و سپس سانتریفوژ شدند. پی‌اچ عصاره‌های به دست آمده بعد از گذشت ۳۶۰ دقیقه زمان تعادل و انجام واکنش‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس پی‌اچ تمام عصاره‌ها با اسید نیتریک به زیر ۲ رسانده شد و برای آنالیزهای بعدی در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگه داشته شدند.

آبشویی انواع آلودگی‌ها از پسماندها را شبیه‌سازی می‌کند، یک روش بسیار مفید و جدید برای تعیین میزان تحرک شیمیایی آلاینده‌ها در محیط‌زیست است. محلول عصاره‌گیر شامل آب دیونیزه اسیدی شده است که تداعی کننده بارندگی طبیعی منطقه می‌باشد. برای تهیه‌ی محلول عصاره‌گیر از مخلوط ۶۰ به ۴۰ اسید سولفوریک و اسید نیتریک (به طور وزنی) به‌منظور به دست آوردن پی‌اچ مناسب عصاره‌گیری استفاده شد. نمونه‌ها در نسبت مایع به جامد ۲۰ و در سرعت ۳۰ دور در دقیقه به مدت ۱۸ ساعت تکان داده شدند. سپس در سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شدند تا قسمت جامد از محلول جدا شود. عصاره به دست آمده صاف شد و برای قرائت غلظت عناصر در دمای ۴ درجه سانتیگراد درون یخچال نگهداری گردید (USEPA, 1994).

<sup>1</sup>FLT : به منظور پیش‌بینی و مشخص کردن شدت برهمکنش ژئوشیمیایی بین آب و رنج گسترده‌ای از مواد زیست-محیطی نظیر مواد زاید معادن، مقایسه ژئوشیمی شیرابه توده‌های مسن پسماند، انواع مختلف گرد و غبار، جامدهای زیستی، رسوبات سیلابی و تالاب‌ها، زباله‌های شهری، خاکسترهای آتش‌فشانی و مواد مختلف دیگر استفاده می‌شود. این روش در واقع پتانسیل آبشویی عناصر سنگین از مواد زاید در اثر تماس با آب‌های مختلف موجود در محیط‌زیست طبیعی را فراهم می‌کند و برای تعیین مشخصات ژئوشیمیایی اجزاء فعال، به سهولت قابل حل و اجزاء بالقوه زیست‌فراهم که در اثر شسته شدن با آب متحرک می‌شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرد (Zinck et al., 1997; E;l-Kamash et al., 2005; Hageman, 2007). آزمایش شامل ترکیب ۵۰ گرم نمونه پسماند (الک ۲ میلی‌متر) با ۱ لیتر آب دیونیزه در ظرف پلی اتیلنی و به هم زدن به مدت ۵ دقیقه بود. پس از ته‌نشینی محلول بالایی برداشت شده و به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ (۴۰۰۰ دور در دقیقه) شد (Hageman and Briggs, 2000). عصاره به دست آمده در دمای ۴ درجه سانتیگراد تا زمان قرائت غلظت سرب در یخچال نگهداری گردید.

<sup>۲</sup>LEP: روشی استاندارد و بسیار مناسب برای طبقه‌بندی مواد زاید به گروه‌های خطرناک یا غیرخطرناک است و مقدار آبشویی عناصر سنگین از مواد زایدی که بصورت بهداشتی دفن شده‌اند را شبیه‌سازی می‌کند. طبق روش معادل ۵۰ گرم پسماند وزن شد و با یک لیتر آب دیونیزه که پی‌اچ آن همواره با افزودن اسید نیتریک ۰/۵ مولار بر روی ۵ نگه داشته می‌شود به مدت ۲۴ ساعت در سرعت ۱۰ دور در دقیقه درون ظرف پلی اتیلنی بهم زده شد. سپس نمونه سانتریفوژ شده و عصاره با کاغذ صافی واتمن

**عصاره‌گیری متوالی**

روش عصاره‌گیری متوالی فرایندی است که پتانسیل تحرک و دسترس‌پذیری محتوای فلزی پسماندها را ارزیابی و محاسبه می‌کند. لذا از جنبه‌های زیست‌محیطی نسبت به تعیین غلظت کل بسیار با ارزش‌تر است (Peng *et al.*, 2017). به این منظور از یک روش عصاره‌گیری متوالی شش مرحله‌ای (محلول در آب<sup>۱</sup>، تبدیلی<sup>۲</sup>، کربناتی<sup>۳</sup>، اکسیدهای آهن و منگنز<sup>۴</sup>، بخش آلی<sup>۵</sup> و باقیمانده<sup>۶</sup>) استفاده شد (Schultz *et al.*, 1998; Sims *et al.*, 1979; Tessier *et al.*, 2008). روش کامل هر مرحله بصورت ذیل است:

**بخش محلول در آب؛** برای تعیین غلظت گونه‌های فلزی

موجود در آب منفذی پسماندها استفاده می‌شود. بدین‌منظور یک گرم از نمونه پسماند وزن شده و با ۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه ترکیب شد. بعد از ۲ ساعت تکانش، بخش جامد و مایع به‌واسطه سانتریفوژ به مدت ۱۰ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه از هم جدا شد. عصاره به دست آمده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور و در یخچال (دمای ۴ درجه سانتیگراد) نگهداری گردید. بخش باقیمانده در لوله سانتریفوژ نیز برای ادامه مراحل عصاره‌گیری مورد استفاده قرار گرفت.

**بخش تبدیلی؛** به منظور استخراج گونه‌های فلزی با جذب

ضعیف مخصوصاً آن‌هایی که توسط فرایند تبدیلی آزاد می‌شوند به کار برده می‌شود. بدین‌منظور بخش باقیمانده از مرحله قبل با ۱۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار کلریدمنیزیم ترکیب شده و به مدت یک ساعت بهم زده شد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه در سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید. بخش مایع از کاغذ صافی عبور داده شد و در دمای ۴ درجه سانتیگراد در یخچال نگهداری گردید. بخش باقیمانده در ته لوله نیز برای استفاده در مرحله بعدی نگهداشته شد.

**بخش کربناتی؛** عناصر متصل به کانی‌های کربناتی را

استخراج می‌کند. برای عصاره‌گیری سرب متصل به بخش کربناتی، ۱۰ میلی‌لیتر محلول استات سدیم یک مولار در پی‌اچ ۵ به بخش باقیمانده از مرحله قبل اضافه شد. نمونه به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق، بهم زده شد. سپس بخش مایع از جامد توسط دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه جداسازی شد. بخش مایع با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف شد و تا زمان قرائت غلظت سرب در یخچال نگهداری گردید.

بخش باقیمانده نیز برای استفاده در مرحله بعد ذخیره شد.

**بخش اکسیدهای آهن و منگنز؛** یک فرم ژئوشیمیایی

مهم و بسیار مؤثر در تعیین مقدار تحرک و آبشویی فلزهای سمی است. در این مرحله، بخش باقیمانده از مرحله کربناتی با ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۴ مولار NH<sub>2</sub>OH.HCL در اسید استیک ۲۵ درصد ترکیب شد و به مدت ۶ ساعت در حمام آبگرم ۹۶ درجه سانتیگراد قرار داده شد. مخلوط بعد از گذشت ۶ ساعت و خنک شدن به مدت ۲۰ دقیقه برای جداسازی بخش مایع از جامد در ۸۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید. قسمت مایع صاف شده و در یخچال نگهداری گردید. بخش باقیمانده در لوله سانتریفوژ نیز برای استفاده در مرحله بعد ذخیره شد.

**بخش آلی؛** برای عصاره‌گیری سرب متصل به ترکیبات

آلی، بخش باقیمانده از مرحله قبل با ۲۰ میلی‌لیتر محلول آب اکسیژنه ۳۰ درصد به مدت ۵ ساعت در حمام آبگرم ۸۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد. بعد از خنک شدن لوله سانتریفوژ، ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۳/۲ مولار استات آمونیوم در پی‌اچ ۲ به نمونه اضافه و به مدت یک ساعت بهم زده شد. سپس برای جدا کردن بخش مایع از جامد، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در سرعت ۸۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند. بخش مایع در یخچال نگهداری گردید و بخش جامد نیز برای استفاده در مرحله بعد ذخیره شد.

**بخش باقیمانده؛** برای عصاره‌گیری غلظت سرب در قسمت

باقیمانده، بخش باقیمانده از مرحله قبل با ۲۰ میلی‌لیتر محلول آکواریجیا (اسید نیتریک و اسید کلریدریک در نسبت ۳ به ۱) ترکیب شد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد. پس از خنک شدن حمام آبگرم، نمونه‌ها سانتریفوژ شده و عصاره به دست آمده با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف شد و در ظرف ۱۰۰ میلی‌لیتری برای قرائت غلظت سرب رقیق گردید.

**ریکاوری<sup>۷</sup>؛** کارایی روش عصاره‌گیری متوالی و دقت نتایج

به دست آمده با محاسبه نسبت بین مجموع غلظت بخش‌ها که از مجموع غلظت سرب عصاره‌گیری شده در هر بخش می‌باشد با غلظت کل سرب به دست آمده در عصاره‌گیری تک مرحله‌ای ارزیابی شد. در فرمول محاسبه درصد ریکاوری (معادله ۱)، F<sub>2</sub>، F<sub>1</sub>، F<sub>3</sub>، F<sub>4</sub> و F<sub>5</sub> به ترتیب غلظت سرب در بخش‌های محلول، تبدیلی، کربناتی، اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده بود (Lei *et al.*, 2010; Nemati *et al.*, 2011).

6 - Residue fraction (RF)

7 - Recovery

1 - Water soluble fraction (WSF)

2 - Exchangeable fraction (EF)

3 - Carbonate fraction (CF)

4 - Fe/Mn oxide fraction (FE/MN F)

5 - Organic fraction (OF)

استفاده از روش پراش اشعه ایکس<sup>۵</sup> (Philips PW1730) به شرایط تابش (Cu (Ka) (40 Kv, 40 Ma) و طول نمونه<sup>۶</sup> ۱۰ میلی-متر تعیین شد. برای مشخص کردن ریز ساختارها و میکرومورفولوژی پسماندهای مورد مطالعه از اسکن میکروسکوپ الکترونی<sup>۷</sup> مدل (FEI Quanta-200) استفاده شد.

همه آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد و میانگین آن‌ها برای آنالیزها و رسم شکل‌ها مورد استفاده قرار گرفت. جهت تعیین غلظت سرب در عصاره‌ها از دستگاه طیف‌سنجی پلازما جفت شده القایی (ICP-OES) استفاده شد. ظروف شیشه‌ای و لوله سانتریفیوژهای مورد استفاده در این آزمایش به مدت ۲۴ ساعت در محلول اسید نیتریک ۱۰ درصد قرار داده شدند. برای ساخت استانداردها از آب مقطر دیونیزه استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### مشخصات پسماندهای مورد مطالعه

در جدول (۱) ترکیب سازنده پسماندها نشان داده شده است. اجزاء عمده پسماندها شامل اکسید کلسیم، دی اکسید سیلیسیوم، تری اکسید سولفور، اکسید فیریک و آلومینیوم اکسید بودند، در حالیکه اکسیدهای آهن، فسفر، سدیم، تیتانیوم و منیزیم درصد کمتری از ترکیب پسماندها را تشکیل می‌دادند. مقدار بالای SO<sub>3</sub> نشانگر آنست که پسماندهای مورد مطالعه توانایی بالایی برای تولید زه‌آب‌های اسیدی خواهند داشت. در نتیجه فلزهای سنگین موجود در پسماند به راحتی می‌توانند شسته شده و وارد محیط-زیست شوند.

$$\text{Recovery}\% = \frac{F_1+F_2+F_3+F_4+F_5+F_6}{\text{Total concentration}} * 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

**شاخص تحرک<sup>۱</sup>:** بر اساس نسبت بین بخش محلول، تبادلی و کربناته به مجموع کل بخش‌ها محاسبه می‌شود. در واقع خطر تحرک فلزهای سنگین در پسماندها بر اساس مقدار نسبی و مطلق بخش‌هایی که به اجزاء ضعیفی از پسماندها متصل هستند ارزیابی می‌شود (Kabala and Singh, 2001; Olajire *et al.*, 2003). مقادیر بالای شاخص تحرک نشان‌دهنده تحرک نسبتاً زیاد و زیست‌فراهمی بیولوژیکی بالای فلزهای سنگین در پسماندها می‌باشد (Olobatoke and Mathuthu, 2016). پارامترهای معادله در قسمت قبل تشریح شده است.

$$\text{MI} = \frac{F_1+F_2+F_3}{F_1+F_2+F_3+F_4+F_5+F_6} * 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

**غلظت کل فلز<sup>۲</sup>:** غلظت کل فلز سرب پسماندهای مورد مطالعه پس از صاف کردن عصاره‌های حاصل از هضم کردن ۲ گرم پسماند در ۱۲/۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۴ مولار که به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شده بود قرائت شد (Sposito, 1982).

#### آنالیزهای XRF، XRD، LOI و SEM

LOI<sup>۳</sup> روشی است که به وفور و به شکل مرسوم برای تعیین محتوای مواد آلی و کربنات پسماندها و مواد زاید مختلف به کار می‌رود. روش تعیین LOI به صورت ذیل بود: یک گرم نمونه در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت حرارت داده شد و سپس مقدار اختلاف وزن اولیه و نهایی نمونه به شکل درصد وزنی تعیین و به صورت درصد گزارش شد. ترکیب شیمیایی پسماندها با استفاده از اسپکترومتر Philips magic pro (XRF<sup>۴</sup>) Rigaku 2100 تعیین گردید. کانی‌های کریستالی پسماندها با

جدول ۱- نتایج XRF پسماندهای مورد مطالعه

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	SO <sub>3</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
S <sub>1</sub>	۱۴/۵	۴/۹۴۷	۵/۰۱۶	۱۶/۹	۰/۳۷	۰/۴۷۵	۰/۶۹	۰/۱۹	۰/۱۵۴	۰/۰۶۳	۲۸/۵	۲۴
S <sub>2</sub>	۹	۲/۷۴۱	۲/۵۲	۱۸/۸	۰/۴	۰/۱۸۶	۰/۴۸	۰/۱۰۸	۲/۲	۰/۰۴۴	۳۲/۲	۲۷

آشکار کرد که ذرات پسماند زاویه‌دار بوده و بیشتر آن‌ها حالت مکعب مستطیل دارند. به نظر می‌رسد که بر خلاف مواد طبیعی زمین‌شناسی، ذرات پسماند به علت انجام عملیات مختلف خرد کردن<sup>۹</sup> کانی‌ها و سنگ‌ها حالت زاویه‌دار به خود گرفته‌اند. همچنین همان‌طور که در میکروگراف‌ها واضح است، مقدار بالایی

میکروگراف‌های بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روشی<sup>۸</sup> (SEM) نشان داد که ذرات پسماند عمدتاً دارای اندازه‌ی ریز بوده و حالتی پلی کریستال دارند. همچنین ذرات هر دو نمونه حالت مکعب مستطیل دارد و دامنه‌ی گسترده‌ای از ذرات با اندازه‌های مختلف بر روی آن‌ها مشاهده شد. میکروگراف‌های SEM

6 - Specimen length

7 - SEM

8 - Scanning electron microscope

9 - Crushing

1 - Mobility index

2- Total content

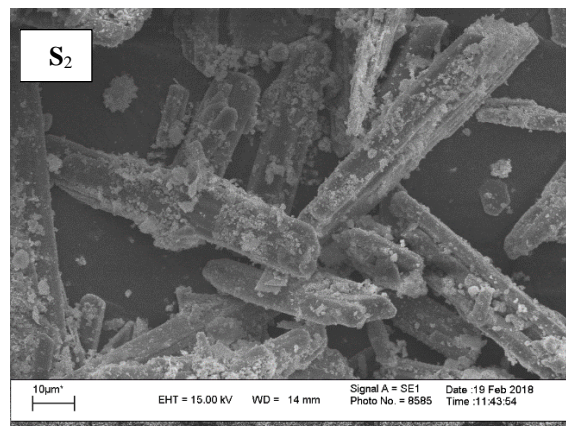
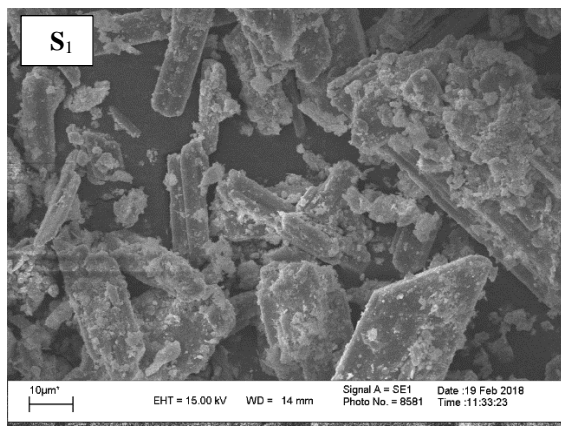
3 - Loss of ignition

4 - X-ray Fluorescence Spectroscopy

5 - X-Ray diffraction

جریان‌های ترجیحی را ایجاد نمایند. در این مورد نتایج مشابهی توسط (Panchal *et al.*, 2018) گزارش شده است.

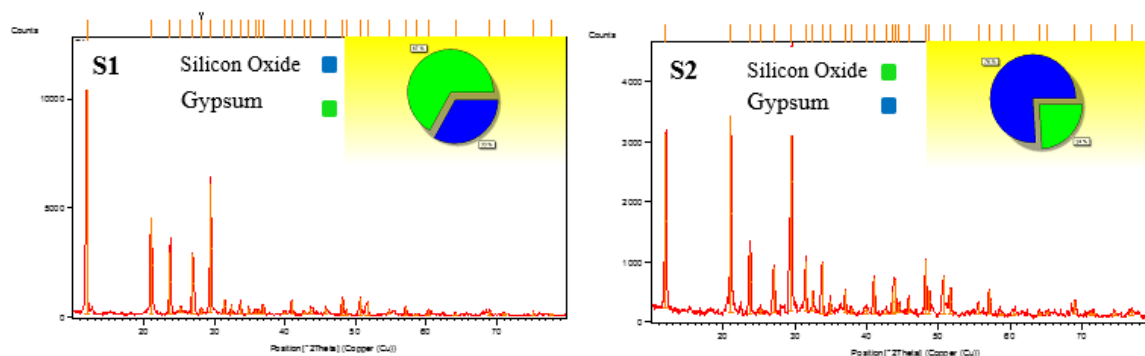
از ذرات ریز در این پسماندها در دسترس و در معرض واکنش‌های مهم شیمیایی و آبشویی هستند. چنین ذرات زاویه‌داری ممکن است در برابر جریان مقاومت نکرده، به راحتی حمل شده و



شکل ۱ - میکروگراف SEM نمونه پسماندهای مورد مطالعه (S1 و S2)

کانی‌های دیگری چون موسکویت، آلبیت، منیزیم کلسیت و پتاسیم-سدیم آلوموتروسیلیکات<sup>۱</sup> نیز در در مقادیری کمتر حضور دارند. در مطالعات Kabata-Pendias (1995) نیز بر این موضوع تاکید شده است. باین وجود به جز کوارتز و سولفات کلسیم پیک دیگری که نشانگر کریستالی بودن سایر اجزاء باشد مشاهده نشد. بنابراین سرب، آلومنیوم، منگنز، گوگرد و آهن بصورت فرم‌های غیرکریستالی حضور دارند. فرم‌های غیر کریستالی توسط پراش اشعه ایکس شناسایی نمی‌شوند و تقریباً ناممکن است که فرم شیمیایی این ترکیبات توسط روش XRD مشخص شود چراکه الگوی تابش اشعه آن‌ها پیک واحدی را ارائه نمی‌دهد. اما، رویه عصاره‌گیری متوالی و آزمایش‌های آبشویی ارزیابی خطر، برای مشخص کردن فرم‌های مرتبط با سرب به کار رفته است و نتایج این آزمایش‌ها در بخش‌های زیر ارائه می‌گردد.

نتیجه‌ی پراش اشعه ایکس (XRD) بر نمونه پسماندهای مورد مطالعه در شکل (۱) نشان داده شده است. آنالیزهای XRD به منظور مطالعه کانی‌شناسی پسماندها اجرا شد و الگوهای بدست آمده از پراش اشعه ایکس بر نمونه‌های مورد مطالعه کاملاً منطبق بر نتایج آنالیز XRF بود، چراکه فازهای عمده پسماندها که در آنالیز XRD شناسایی شد، اکسید سیلیسیوم و سولفات کلسیم بود. هردو این ترکیبات در آنالیز XRF بیشترین درصد را به خود اختصاص داده بودند. آزمایش‌های اجرا شده نشان داد که ترکیب شیمیایی پسماندها ثابت نبوده و به‌طور قابل ملاحظه‌ای از یک نوع پسماند تا نوع دیگر بسته به روش فرایند معدن‌کاوی در مراحل مختلف فعالیت‌های معدنی متفاوت می‌باشد. Enkhzaya *et al.* (2016) همچنین نتایج مشابهی را در این خصوص ارائه کرده‌اند. آن‌ها گزارش کردند که در همه نمونه‌های مورد مطالعه کوارتز درصد غالب پسماندهای معدنی را تشکیل می‌دهد و



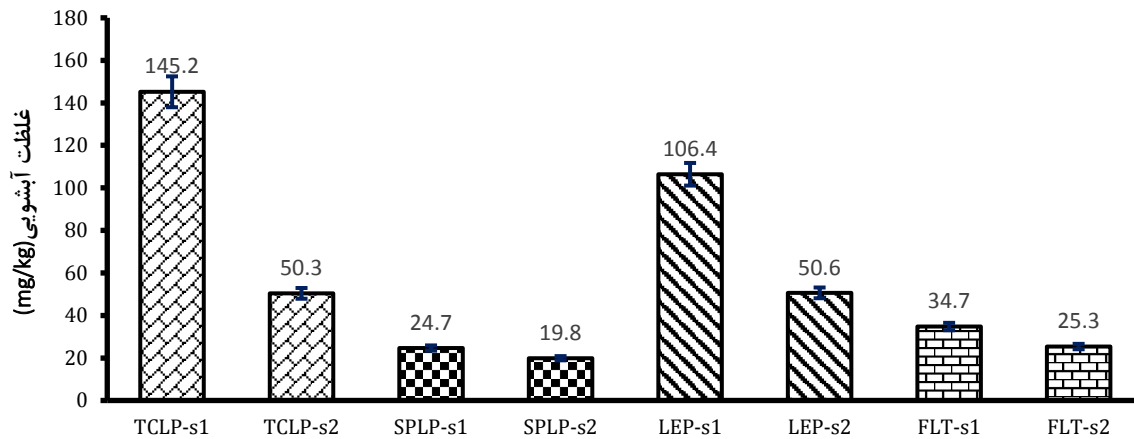
شکل ۲- الگوی XRD نمونه پسماندهای مورد مطالعه



### ارزیابی خطر آبخوئی

روش‌های آبخوئی TCLP, SPLP, FLT و LEP به منظور مشخص نمودن شستشوپذیری سرب از پسماندهای سرب و روی در شرایط مختلف و همچنین تعیین اینکه آیا پسماندهای مورد مطالعه می‌توانند در گروه بقایای خطرناک برای محیط‌زیست قرار بگیرند یا نه انجام شد. در شکل (۳) غلظت سرب عصاره‌گیری شده از نمونه پسماندها طبق هر یک از پروتکل‌های آبخوئی نشان داده شده است. تفاوت مقدار سرب آزاد شده در هر یک از روش‌ها به علت متفاوت بودن اندازه ذرات، نوع محلول عصاره‌گیر و مدت زمان واکنش بین محلول عصاره‌گیر و پسماند می‌باشد. روش TCLP عصاره‌گیری با اسید استیک رقیق است که برای ارزیابی پتانسیل آزاد شدن آلاینده‌ها از مواد زاید در شرایط

دفن این مواد به صورت زباله‌های زیست محیطی طراحی شده است. اگر عصاره TCLP حاوی هر یک از اجزاء مشخص سمی در غلظتی برابر یا بیشتر از مقادیر مشخص شده توسط پروتکل USEPA باشد، پسماند مورد مطالعه ویژگی‌های سمیت برای محیط‌زیست را دارا بوده و در گروه بقایای خطرناک قرار می‌گیرد (Boyer, 1990). در هر یک از ۴ آزمون آبخوئی، سرب بیشتری از نمونه S<sub>1</sub> نسبت به نمونه S<sub>2</sub> آزاد شد که می‌تواند به علت تفاوت ساختاری نمونه‌ها (شکل ۱) باشد. بیشترین مقدار سرب آبخوئی شده در بین همه آزمایش‌های آبخوئی در آزمون TCLP و مربوط به نمونه S<sub>1</sub> بود. دامنه سرب عصاره‌گیری شده با روش TCLP برای نمونه‌های مورد مطالعه از ۱۴۵/۲ تا ۵۰/۳ میلی-گرم بر کیلوگرم بر نمونه S<sub>2</sub> بود.



شکل ۳- غلظت سرب در عصاره‌های به دست آمده از آزمون‌های آبخوئی TCLP, SPLP, LEP و FLT

نشان داده شده است. عصاره‌گیر مورد استفاده در این آزمایش تداعی کننده بارش باران اسیدی بود. برخلاف شستشوپذیری بالای سرب در روش TCLP، باران اسیدی شبیه‌سازی شده به ترتیب کمتر از ۲۴/۶ و ۱۹/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب که به ترتیب برابر با ۱/۲۳ و ۰/۹۹ میلی‌گرم بر لیتر است را از نمونه‌های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> خارج کرد. همسو با روش عصاره‌گیری TCLP، در روش عصاره‌گیری SPLP غلظت سرب شسته شده از نمونه S<sub>1</sub> بیشتر از نمونه S<sub>2</sub> بود. نتایج آزمایش SPLP نشان داد که غلظت سرب در عصاره‌ها بسیار بیشتر از حدود ارائه شده توسط مقررات ملی استاندارد اولیه و ثانویه آب آشامیدنی است. غلظت استاندارد اولیه و ثانویه سرب در آب آشامیدنی ۰/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر است. بنابراین ورود آب باران به درون پسماندها و تشکیل شیرابه یا ایجاد جریان ترجیحی درون کپه‌های پسماند می‌تواند منجر به ورود غلظت‌های بسیار بالای سرب به محیط‌زیست شده و باعث

بیشتر بودن غلظت سرب آزاد شده از نمونه S<sub>1</sub> به علت فرایندهای متفاوت فراوری کانی‌های معدنی بود. غلظت سرب آبخوئی شده از نمونه‌های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> بر اساس حدود بحرانی ارائه شده توسط USEPA بیشتر بود (USEPA, Li et al., 2017). حد قانونی و مجاز آبخوئی سرب از مواد زاید طبق استانداردهای USEPA، ۵ میلی‌گرم بر لیتر است و بنابراین هر دو نمونه S<sub>1</sub> (۷/۲ میلی‌گرم بر لیتر) و S<sub>2</sub> (۵/۹ میلی‌گرم بر لیتر) طبق آزمون TCLP در گروه بقایای خطرناک قرار می‌گیرند (شکل ۳). این نکته باید به وضوح بیان شود که اصطلاح خطرناک<sup>۱</sup>، یک بینش و آگاهی از وجود خطر در ارتباط با انسان‌ها و محیط‌زیست را برای ما ترسیم می‌کند به شرطی که اقدامات کافی برای انتقال، ذخیره و مدیریت مناسب پسماندها انجام نگیرد (Panchal et al., 2018).

غلظت سرب آبخوئی شده در آزمایش SPLP در شکل (۳)

ایجاد آلودگی‌های بسیار شدید در زمان‌های طولانی گردد.

در شکل (۳) غلظت سرب استخراج شده با روش عصاره‌گیری کوتاه مدت FLT ارائه شده است. رهاسازی سرب از نمونه‌های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> در آزمون FLT نتایجی شبیه به آزمایش SPLP (۲۴/۷ و ۲۵/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) داشت که به ترتیب برابر با ۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۱ درصد از غلظت کل سرب موجود در پسماندها بود. همچنین نتایج آزمایش FLT شباهت زیادی به نتایج و روند‌های به دست آمده از آزمایش‌های SPLP و TCLP داشت. اما غلظت کمتری از سرب نسبت به این دو آزمایش آزاد شد که این موضوع به علت اسیدیته کم مایع عصاره‌گیر بود. مزیت روش FLT در مقایسه با روش‌های دیگر ارائه شده، این است که پسماندها در یک زمان کوتاه می‌توانند مورد آزمون قرار گرفته و نتایج قابل قبول و موثقی را فراهم کنند.

در آزمایش LEP غلظت سرب عصاره‌گیری شده از پسماندهای سرب و روی ۱۰۶/۴ و ۵۰/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب برای نمونه‌های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> بود. مشابه به آزمایش‌های قبلی مقادیر بیشتری سرب از نمونه S<sub>1</sub> نسبت به نمونه S<sub>2</sub> آزاد شد. تفاوت در مقدار سرب آزاد شده از نمونه‌های مورد مطالعه به علت فرایندهای متفاوت عصاره‌گیری متالورژیکی به کار برده شده در فراوری و استخراج عناصر از مواد معدنی است.

### ۳،۲،۱. مقایسه آزمایش‌های آبشویی

ارزیابی خطر و بهترین شیوه مدیریتی برای دفع و انباشت پسماندها نیاز به بررسی دقیق پارامترهای فیزیکی مربوط به سناریوهای دفن مواد زاید است. دفع و انباشت بدون تیمار پسماندها یک فرایند حساس است، چراکه پیچیدگی، سمیت و همگن بودن آن‌ها با انواع مراحل عصاره‌گیری متالورژیکی تغییر یافته است. همانطور که در نتایج آزمایش‌های آبشویی مختلف (شکل ۳) دیده می‌شود، استفاده از یک روش آبشویی در پیش‌بینی و تخمین مقدار آبشویی و رهاسازی ناکافی است. این موضوع به علت پیش‌نیازهای متفاوت هر روش آبشویی است. تغییرات در غلظت سرب عصاره‌ها عمدتاً به علت متفاوت بودن اندازه ذرات، نوع محلول عصاره‌گیر، زمان واکنش و ظرفیت تغییرات بافری هر محلول بود. همه روش‌های ارائه شده بر اصول متفاوتی استوار بودند. روش TCLP شرایط بافری را فراهم کرد که در آن عصاره‌گیری عناصر سنگین اتفاق می‌افتاد و بدترین سناریوی آبشویی ممکن را شبیه‌سازی می‌کرد. این روش برای تعیین سطح آلودگی مواد زایدی نظیر پسماند استفاده می‌شود. با این حال کاربست پذیری روش TCLP برای ارزیابی خطرات ناشی از دفن و یا انباشت مواد زاید به واسطه برخی محققین (Cao and Dermatas,

2008) به چالش کشیده شده است. فاکتورهایی بسیار مهم نظیر pH، پتانسیل رداکس، فعالیت بیولوژیکی، زمان واکنش و برهمکنش بین مواد و سایر اجزاء در این رویه آبشویی در نظر گرفته نشده است (Rubinos and Barral, 2013). بنابراین، با وجود اینکه TCLP یکی از گسترده‌ترین روش‌های رایج در تعیین سطح خطر مواد زاید است، کاربرد این روش به تنهایی ممکن است منجر به طبقه‌بندی نامناسب و یا تخمین بیش از حد بار آلودگی و شستشوی پذیری سرب از پسماندها گردد. از این رو پروتکل‌های آبشویی دیگر نیز مورد استفاده قرار گرفت.

اطلاعات سینتیکی به دست آمده از عصاره‌گیری با آب دیونیزه (FLT) نشان داد که تعادل در کمتر از ۵ دقیقه به دست آمد. از این روز زمان تماس کوتاه نیز برای تعیین غلظت رهاسازی سرب از پسماندها کافی بود (AI-Abed et al., 2006). غلظت سرب در عصاره بدست آمده از روش FLT نشان داد که مقدار بالایی سرب تبدالی به سرعت وارد محلول شد و کمتر بودن غلظت سرب در روش FLT نسبت به روش TCLP عمدتاً به علت اسیدیته کمتر محلول عصاره‌گیر بود. دقت روش FLT بیشتر به زمان واکنش بستگی دارد، درحالی‌که در TCLP و LEP به اندازه ذرات و محلول عصاره‌گیر بستگی دارد (Peralta, 1997, Lim et al., 2009).

روش LEP پسماندها را در معرض نوسانات پی‌اچ قرار می‌دهد، شرایطی که بسیار شبیه به محیط واقعی است. در این روش (بخش ۳،۲) احتمال ورود اکسیژن به لوله سانتریفوژ افزایش می‌یابد که به دلیل باز و بسته کردن در لوله سانتریفوژ برای افزودن اسید نیتریک ۰/۵ مولار جهت ثابت نگه داشتن پی‌اچ است که می‌تواند بر اسیدیته‌ی محلول عصاره‌گیر و همچنین حالت اکسایشی فلزهای حل شده بسیار مؤثر باشد. هدف رویه عصاره‌گیری SPLP شبیه‌سازی باران اسیدی و آب‌های مختلف جاری در طبیعت است که ممکن است به شکل‌های مختلف در محیط زیست اتفاق بیفتد. به‌عنوان مثال آب باران از درون پسماندها عبور کرده و به سمت آب‌های زیرزمینی حرکت کرده و فلزهای سنگین را نیز در خود محلول و حمل می‌کند. از سوی دیگر آزمایش‌های آبشویی SPLP، TCLP و LEP تقریباً زمان بر و با هزینه بوده و شرایط خاص و وسایل خاصی را نیز احتیاج دارند. اما روش FLT موثر، بسیار ساده، و کم هزینه‌تر است و می‌تواند برای شبیه‌سازی واکنش‌هایی که حین عبور آب از پسماندها اتفاق می‌افتد بسیار مفید باشد (Verplanck, 2008). مقدار سرب رهاسازی شده بین روش‌های مورد مطالعه متفاوت بود که احتمالاً به علت کمپلکس شدن سرب با اسیدهای آلی می‌باشد. زمانیکه پی‌اچ کمتر از ۸ باشد، سرب می‌تواند با استات تشکیل کمپلکس بدهد که نتیجه

نمونه‌های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> به ترتیب به صورت ذیل بود: باقیمانده < کربناتی < تبادلی < آلی < اکسیدهای آهن و منگنز < محلول در آب؛ باقیمانده < آلی < تبادلی < کربناتی < اکسید آهن و منگنز < محلول در آب. نحوه توزیع سرب در بین بخش‌های مختلف پسماندها متفاوت بود. در نمونه S<sub>1</sub> بیش از ۵۰٪ سرب در سه بخش اول (متحرک) بود، در حالیکه این مقدار برای نمونه S<sub>2</sub> کمتر از ۷٪ بود. بخش‌های محلول در آب، تبادلی و کربناتی (شکل‌های زیست‌فراهم) عمدتاً به خاطر فعالیت‌های انسانی به وجود آمده‌اند (Saleem et al., 2018). عناصر متصل به این اجزاء در اثر عبور ستون آب از منافذ و یا ماتریکس ذرات به سهولت شسته شده و موجب ایجاد تداخل زیست‌محیطی در محیط‌های آبی می‌شوند. بر خلاف حالت ذکر شده، در نمونه S<sub>2</sub> نزدیک به ۸۵٪ سرب در بخش باقیمانده مشاهده شد که بیانگر سطح سمیت کمتر این پسماند نسبت به نوع S<sub>1</sub> است. مشخص شده است که بخش باقیمانده عمدتاً مربوط به منابع زمین‌شناختی است (Islam et al., 2015). علاوه بر این سرب متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و آلی کمتر از ۱۰ درصد کل سرب پسماندها را به خود اختصاص می‌داد. به وجود آمدن شرایط اکسیدی در طولانی مدت می‌تواند به راحتی منجر به حل شدن اکسیدهای آهن و منگنز و آلی شده و بدین ترتیب غلظت‌هایی از سرب را وارد محلول‌های آبشویی کند (Karbassi and Shankar, 2005; Sundaray et al., 2011).

این اتفاق رقابت واکنش‌های جذبی یون‌های سرب بر سطوح پسماندها است. گونه‌های فلزی هیدرولیز شده و کمپلکس‌های فلزی به فراوانی می‌توانند بر روی یون‌های فلزی آزاد جذب شوند. همچنین تشکیل رسوبات ترمودینامیکی در pH های بالا و زمان-های طولانی واکنش ممکن است باعث کاهش غلظت سرب محلول گردد. همه این عوامل نیز می‌توانند موجب تفاوت در مقدار آبشویی سرب در روش‌های مختلف آبشویی شوند. در این مطالعه همه روش‌های ذکر شده مورد اجرا و مقایسه قرار گرفت و تفاوت-هایی نیز در مقادیر سرب آبشویی شده از پسماندهای معدن سرب-روی مشاهده شد. همچنان که در قسمت‌های قبل ذکر شد، منشأ این تفاوت‌ها می‌تواند به علت محلول‌های آبشویی متفاوت، زمان آبشویی و سرعت به هم زدن باشد. همه آزمایش-های آبشویی اجرا شده پتانسیل رهاسازی آلاینده‌ها از پسماندها به محیط‌زیست را در شرایط مختلف زیست‌محیطی ارائه می‌دهند.

#### بخش بندی سرب در نمونه‌ها: روش عصاره‌گیری متوالی

روش عصاره‌گیری متوالی به منظور ارزیابی نحوه‌ی توزیع سرب بین قسمت‌های مختلف پسماندهای مورد مطالعه اجرا شد. غلظت سرب در هر بخش بصورت درصد در شکل (۴) ارائه شده است. در میان بخش‌های مشخص شده، درصد بخش محلول در آب سرب که بصورت بخش F<sub>1</sub> نمایش داده شده است در هر دو نمونه کمترین مقدار بود و درصد غالب سرب نیز در بخش باقیمانده (F<sub>6</sub>) مشاهده شد. فراوانی غلظت سرب در بخش‌های مختلف

جدول ۲- غلظت سرب در پسماندهای سرب-روی

Sample	WSF*	EXF	CRF	FE/MNF	OF	RF	Sum of all fraction	Zn Concentration in one step digestion	% Recovery	Mobility Index
۱	۴۳/۴	۳۰۳۷/۱	۵۶۹۵/۵	۳۳۵/۱	۹۰۶/۶	۶۹۹۱/۱	۱۷۰۰۸/۶	۱۶۸۹۵/۷	۱۰۶/۶	۵۱/۶
۲	۲۸/۹	۴۰۳/۵	۳۵۹/۶	۲۷۱/۳	۸۸۷/۲	۱۰۷۹۲/۱	۱۲۷۸۸/۵	۱۱۹۴۰/۵	۱۰۷/۱	۶/۵

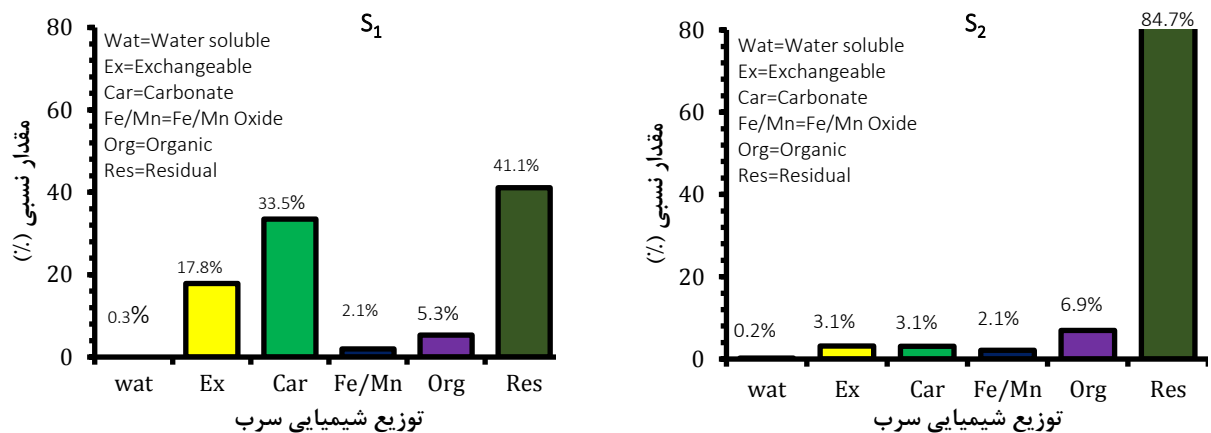
\*شاخص‌ها در قسمت مواد و روش‌ها توضیح داده شده است.

برابر ۱۰۷/۱ درصد به دست آمد (جدول ۲). شکل یک عنصر سنگین در ارزیابی اثر آن به عنوان آلاینده زیست‌محیطی و تأثیرات سمیت‌زیستی مرتبط با جذب گیاهان بسیار با اهمیت است (Sauve, 2003). پتانسیل تحرک سرب در نمونه‌های مورد مطالعه بواسطه شاخص تحرک<sup>۱</sup> (MI) ارزیابی شد. نتایج محاسبه شده شاخص تحرک در جدول (۲) ارائه شده است. اگر در مواد زاید شاخص تحرک یک عنصر بیش از ۵۰ درصد باشد، آن ماده زاید در مجموعه بقایای بسیار پرخطر طبقه‌بندی می‌شود. شاخص تحرک محاسبه شده نشان داد که سرب در نمونه

همچنین جهت بررسی صحت بخش‌بندی از شاخص ریکواری استفاده شد. بدین‌صورت که مجموع غلظت بخش‌ها با غلظت کل به دست آمده از روش هضم تک مرحله‌ای مقایسه گردید. بیشینه خطا یا تفاوت قابل قبول بین محاسبه قرائت غلظت کل فلزهای سنگین در روش هضم تک مرحله‌ای با غلظت کل حاصل از مجموع بخش‌های فلز سنگین که از روش عصاره‌گیری متوالی به دست آمده، ۱۰± درصد است. شاخص ریکواری برای سرب در نمونه پسماندهای مورد مطالعه مناسب بود به گونه‌ای که این شاخص برای نمونه S<sub>1</sub> برابر ۱۰۶/۹ درصد و برای نمونه S<sub>2</sub>

تحرك (حركت در محيط‌هاى آبى-خاكى)، غلظت و انحلال پذيرى آن‌ها بستگى دارد. اجتماع‌هاى فلزى شامل اكسيدها و بخش‌هاى آلى براى محيط‌زيست خطر كمترى داشته چراكه اين اجزاء كمتر قابل استخراج و مستعد آبشويى هستند. با اين وجود زمانى كه محيط قرارگيرى اين تركيبات كاهشى و يا بشدت اكسيدي گردد فلزهاى پيوند يافته به اين اجزاء مى‌توانند به سهولت آبشويى شده و يا رهاسازى شوند. در برخى از وضعيتها، جارى شدن سيلاب-هاى طولانى مدت كه به خاطر تغييرات اقليمى ايجاد مى‌شود، مى‌تواند باعث تحرك تركيبات سمى (فلزهاى سنگين، علف‌كش-ها) موجود در خاك، پسماندها و زباله‌هاى شهري و يا توزيع مجدد مواد شيميايى جذب شده بر ماتريكس ذرات مختلف گردد (Liang *et al.*, 2014). پژوهش‌هاى فراوان در اكوسيستم خاك نشان داده است كه اگر شاخص تحرك عناصر سنگين بيش از ۱۰ درصد باشد، زيست‌فراهمى بسيار بالاى براى جذب توسط گياهان خواهند داشت. در مطالعات دانشمندان مشخص شده است كه چنين مقادير بالاى از شاخص تحرك، نتيجه‌اى از فعاليتهاى انسان‌ساز<sup>۱</sup> است (Katana *et al.*, 2013).

S<sub>1</sub> بسيار متحرك بوده (MI>۵۰) و چالش زيست‌محيطى بسيار مهمى را ايجاد مى‌كند. شاخص محاسبه شده با غلظت بالاى سرب در نمونه S<sub>1</sub> همخوانى داشت. اما در نمونه S<sub>2</sub> شاخص تحرك عدد كمترى بود (۶/۵ درصد). تفاوت عددى شاخص تحرك در بين نمونه‌هاى مورد مطالعه مى‌تواند به علت تفاوت‌هاى ساختارى، منشاء متفاوت كانى‌هاى سازنده و متفاوت بودن فرايندهاى متالورژيكي اعمال شده بر سنگ‌هاى معدنى در طى استخراج سرب باشد (Lei *et al.*, 2010). به عنوان مثال براى استخراج عناصر از سنگ‌هاى معدنى روش‌هاى متفاوتى مانند پيرومتالورژى، هيدرومتالورژى، احيا، تهيه مات، كالدو يا TBRC، KIVCAT و QSL استفاده مى‌شود كه هر يك از اين روش‌ها فرايندهاى متفاوتى داشته و در نتيجه نوع پسماند توليدى ويژگى‌هاى متفاوتى خواهد داشت. طبق استانداردهاى سم‌شناسى روسيه، سرب يك عنصر بسيار سمى براى انسان و حيات وحش است (Vodyanitskii, 2016). بنا بر اين ضرورى است كه در مورد ورود بيش از حد مجاز سرب به محيط‌زيست تدابير خاصى انديشيده شود. شدت تحرك آلايندها در مواد زايدى نظير پسماند به مقدار

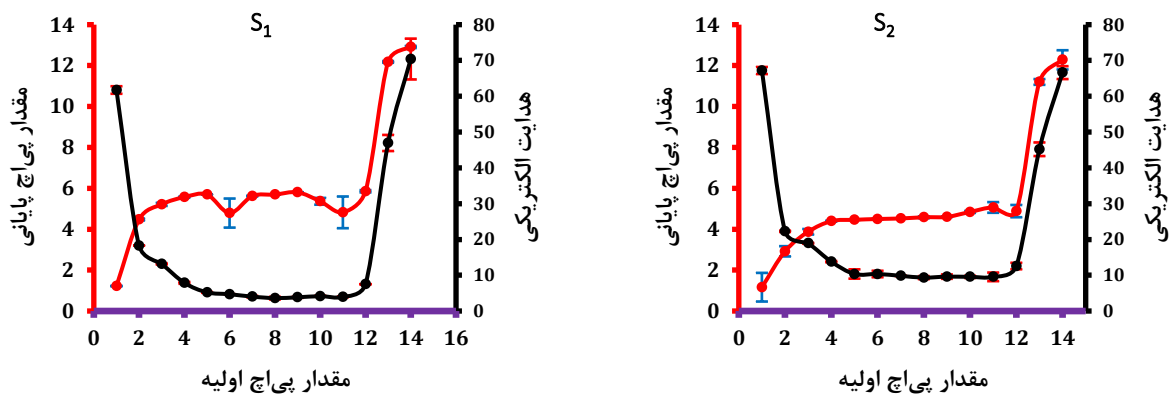


شكل ۴ - نحوه توزيع سرب در نمونه‌ها

جدول ۳- طبقه بندى سطح خطر و پايدارى سرب در پسماندها با استفاده از شاخص تحرك (Iwegbue, 2013)

MI (%)	stability	risk
MI ≤ ۱	No stability	No risk
۱ < MI ≤ ۱۰	Low stability	Low risk
۱۰ < MI ≤ ۳۰	Medium stability	Medium risk
۳۰ < MI ≤ ۵۰	High stability	High risk
۵۰ < MI < ۷۵	Very high stability	Very high risk

(شکل ۵). با کاهش غلظت هیدروژن در محلول اولیه، پی‌اچ نهایی در هر دو سمت بسیار اسیدی و بسیار قلیایی افزایش یافت. در دامنه‌ی پی‌اچ اولیه ۳ تا ۱۲ پی‌اچ تعادلی در نمونه  $S_1$  و  $S_2$  به ترتیب در ۵/۶ و ۴/۹ قرار داشت. ثابت ماندن پی‌اچ در این محدوده به علت ظرفیت بافری پسماندهای مورد مطالعه بود و متفاوت بودن پی‌اچ تعادلی در نمونه‌ها به علت ظرفیت بافری متفاوت آن‌ها است. نتایج آبشویی نمونه‌های پسماند در مقادیر مختلف پی‌اچ در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۵- تغییرات پی‌اچ و هدایت الکتریکی (ms/cm) پس از ۳۶۰ دقیقه زمان تعادل

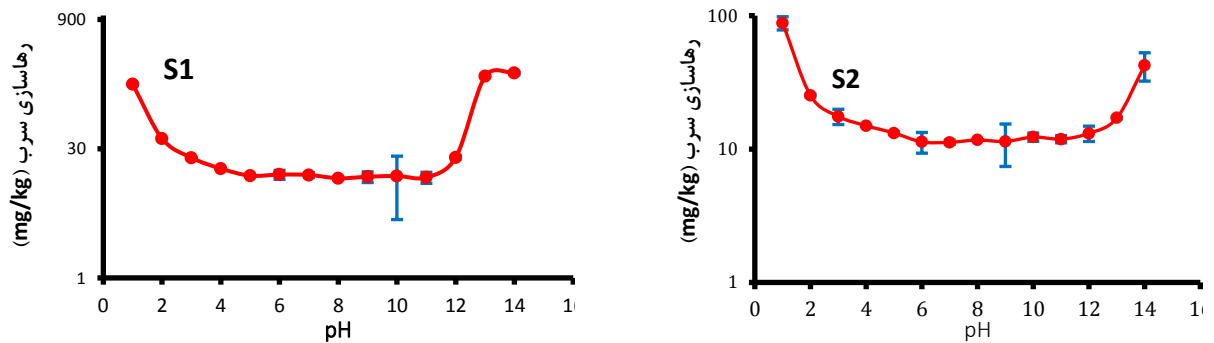
محققان بر این باور هستند که تفاوت مینرالوژیکی ترکیبات مورد مطالعه در نمونه‌های پسماند موجب بروز چنین حالتی می‌شود (Tiwari et al., 2015). حد قانونی سرب موجود در مواد زاید برای دفع بصورت خاکچال بهداشتی طبق قوانین محیط‌زیستی پرتقال و اروپا ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. در شرایط اسیدی غلظت سرب آبشویی شده از حدود مجاز مطرح شده بسیار بیشتر بود که این موضوع به علت سولفید بالای نمونه‌ها بود. اکسید شدن این ترکیبات ایجاد شرایط اسیدی می‌کند که نتیجه‌ی آن ورود سطوح غلظتی بسیار بالایی از سرب به محیط‌زیست در اثر افزایش تحرک است. بنابراین پسماندها باید به عنوان مواد خطرناک در نظر گرفته شوند. لازم به ذکر است که اگر چه در شرایط اسیدی غلظت‌های بالایی از سرب آزاد شده و وارد محلول می‌شود، اما در این شرایط نیز مقدار سرب آزاد شده به محلول بسیار کمتر (۱ درصد) از غلظت کل سرب موجود در پسماندها بود. بنابراین همین نکته سطح خطر زیست‌محیطی این پسماندها را دوچندان می‌کند (جدول ۱). این نتایج نشان داد که بخش عمده‌ای از سرب همراه با بخش باقیمانده بود که با نتایج عصاره‌گیری متوالی همخوانی داشت.

## آزمایش‌های آبشویی بسته

### رهاسازی وابسته به پی‌اچ

غلظت یون هیدروژن (پی‌اچ) محلول تأثیر بسیار مهمی بر انحلال فاز کانی‌های پسماند و به علاوه گونه‌بندی شیمیایی سرب در محلول و میزان جذب و تبادل یون با سطوح فعال دارد. هدف این بخش بررسی تأثیر پی‌اچ بر رفتار و غلظت آبشویی سرب در پی-اچ‌های مختلف محلول آبشویی است. غلظت‌های متفاوت سرب در مقادیر مختلف پی‌اچ محلول آبشویی مشاهده شد. همانطور که مشاهده می‌شود پی‌اچ پایانی عصاره‌ها از پی‌اچ اولیه متفاوت بود

غلظت یون هیدروژن در محلول، انحلال‌پذیری ترکیبات مخصوصاً هیدروکسیدها و نمک‌های آنیونی حاوی بازهای ضعیف را شدیداً تحت تأثیر قرار می‌دهد. در حقیقت، پی‌اچ محلول عصاره‌گیر که در تماس با ذرات پسماند قرار می‌گیرد ممکن است باعث تغییرات بسیار زیادی (چندین مرتبه بیشتر) در مقدار آلایندهای آزاد شده به محیط‌زیست شود، مطلبی که پژوهشگران زیادی به آن اشاره کرده‌اند. رفتار آبشویی سرب در مقادیر مختلف پی‌اچ در شکل (۶) نمایش داده شده است. تقریباً رفتار آبشویی  $S_1$  شکل (آمفوتریک) در هر دو نمونه مشاهده شد که این حالت در نمونه  $S_1$  نمود بیشتری داشت. این حالت به این معنی است که بیشترین مقدار انحلال‌پذیری در پی‌اچ‌های بالا و بسیار پایین رخ داد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار سرب آبشویی شده در شرایط بسیار اسیدی و بسیار قلیایی بیشترین مقدار بود. در هر دو نمونه با افزایش پی‌اچ محلول آبشویی غلظت سرب آزاد شده کاهش یافت، اگرچه در نمونه  $S_2$  مقدار سرب کمتری (۳۷،۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، تقریباً معادل بخش محلول در آب) نسبت به نمونه  $S_1$  در پی‌اچ‌های قلیایی آزاد شد. اما در نمونه  $S_1$  سرب بیشتری آبشویی شد که حتی بیشتر از شرایط اسیدی بود.

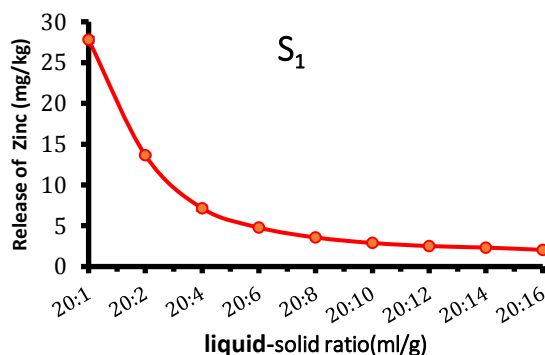


شکل ۶- غلظت سرب رهاسازی شده در نسبت‌های مختلف مایع به جامد

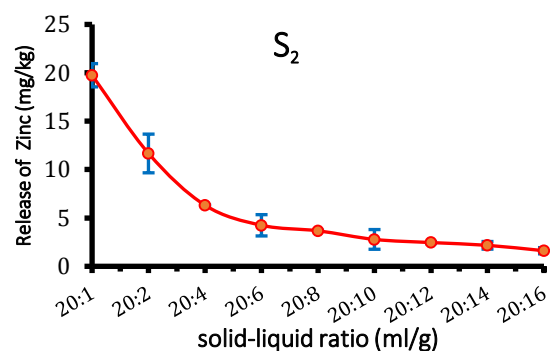
قلیایی حدود ۸۰ درصد از کل سرب محلول به شکل  $Pb(OH)_2$  است. کربوسیت ( $PbCO_3$ ) نیز در این شرایط ممکن است که در انحلال پذیری و تعیین غلظت سرب موجود در محلول نقش داشته باشد. مقادیر به دست آمده برای این عنصر در تطابق با مواردی است که در سایر پژوهش‌ها برای مواد زاید مشابه گزارش شده است (Chandler *et al.*, 1997; Fernández-Olmo *et al.*, 2009; Kogbara, 2011; Zhang *et al.*, 2008).

#### تأثیر نسبت مایع به جامد

نسبت مایع به جامد انتخاب شده در این پژوهش از ۲۰ به ۱ تا ۲۰ به ۱۶ متغیر بود. شکل (۷) نتایج نسبت مایع به جامد را برای نمونه‌های پسماند نشان می‌دهد. با کاهش نسبت مایع به جامد غلظت سرب شسته شده از پسماندها به سرعت کاهش پیدا کرد که به علت افزایش ویسکوزیته محلول بود.



سرب عنصری بسیار چالش برانگیز است که تأثیرات زیست-محیطی باقیمانده و بسیار پایدار دارد. نتایج مشابهی برای رفتار آبشویی وابسته به پی‌اچ سرب توسط برخی دیگر از محققین نیز گزارش شده است (Van der Sloot *et al.*, 2001; Van Herck *et al.*, 2000). نتایج به دست آمده به وضوح تصدیق کرد که انتشار سرب به محلول توسط انحلال پذیری کنترل می‌شد. بدین معنی که مقدار سرب در فاز مایع توسط کانی‌های مختلف که انحلال آن‌ها بسته به پی‌اچ محلول است کنترل می‌گردد. Restituta Paul *et al.* (2018) اشاره داشته است که بر طبق شبیه‌سازی با نرم افزار مینتک برای پسماندهایی با ترکیب مشابه، مهمترین فاز سرب در محلول برای شرایط اسیدی  $Pb(OH)_2$  و  $Pb(OH)^+$  است که به ترتیب ۵۰ و ۲۷ درصد سرب محلول را به خود اختصاص می‌دهند. تحت شرایط خنثی ترکیبات کربناتی،  $PbCO_3(aq)$ ،  $Pb(CO_3)_2^{2-}$  و  $PbHCO_3$  و کلرید سرب ( $PbCl_3$ ،  $PbCl_2(aq)$ ،  $PbCl^+$  و  $PbCl_4^{2-}$ ) به ترتیب ۴۱ و ۴۵ درصد سرب را تشکیل می‌دهند. در شرایط

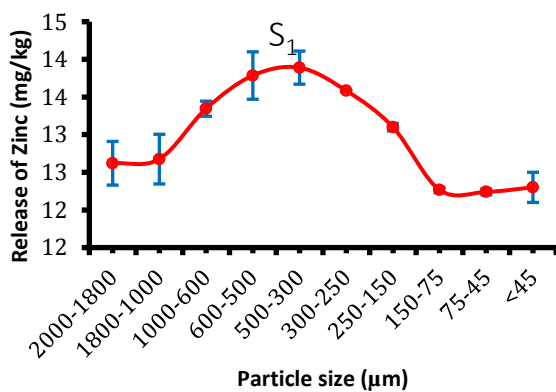


شکل ۷- تأثیر نسبت مایع به جامد بر رهاسازی سرب از پسماندهای سرب و روی

از نسبت مایع به جامد و برای برخی دیگر تابعی از نسبت مایع به جامد است. (Zandi and Russell, 2007). در پژوهش حاضر رفتار آبشویی سرب از نمونه‌های پسماند کاملاً تحت تأثیر نسبت آب به خاک بود. به طور کلی سازوکارهای مختلفی وجود دارند که رهاسازی اجزاء خاص از پسماندها را در محیط‌های آبی کنترل

برای آزمودن تأثیر نسبت آب به خاک بر غلظت سرب آزاد شده به محلول، نسبت‌های مختلف آب به پسماند به کار گرفته شد. افزایش ویسکوزیته موجب افزایش مقاومت انتقال ماده در سطح مابین آب-پسماند در نسبت‌های پایین مایع به جامد می‌شود (Liu *et al.*, 2006). روند آبشویی برای برخی عناصر مستقل

عناصر سنگین از مواد زایدی مانند پسماند اندازه ذرات است (Janusa et al., 1998; Karius and Hamer, 2001). توزیع اندازه ذرات نقش بسیار با اهمیتی در مقدار جذب و ظرفیت ذخیره سازی فلزهای سنگین بر پسماندها دارد. شکل (۸) غلظت سرب شسته شده از نمونه‌های پسماند مورد مطالعه در اندازه‌های مختلف ذرات را نشان می‌دهد. در نمونه  $S_1$  با کاهش اندازه ذرات، غلظت سرب آبشویی شده ابتدا افزایش و پس از آن روند نزولی داشت. سبک رهاسازی عناصر در نمونه  $S_1$  حالت توزیع نرمال داشت و بیشترین غلظت آبشویی شده (۱۳/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مربوط به دامنه‌ی اندازه ذرات ۰/۵-۰/۳ میلی‌متر بود و ذراتی با اندازه‌های درشت‌تر و یا کوچکتر از این مقدار غلظت آبشویی کمتری را نشان دادند. این موضوع می‌تواند به علت جذب بیشتر سرب بر سطح این ذرات و یا ویژگی‌های متفاوت مینرالژیکی در این دامنه از ذرات باشد که غلظت بیشتری از سرب را آزاد کرده‌اند.



شکل ۸- تأثیر اندازه ذرات بر مقدار آبشویی سرب از پسماندهای سرب-روی

میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش پیدا کرد. با کاهش بیشتر اندازه ذرات پسماند، نرخ آبشویی سرب به ۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در ذراتی با قطر کمتر از ۰/۴۵ میلی‌متر رسید. تفاوت در نوع تیمارهای عصاره‌گیری متالورژیکی فلزها و روش خرد کردن کانی‌ها باعث ایجاد تفاوت در مقدار و رفتار آبشویی از پسماندها شده است.

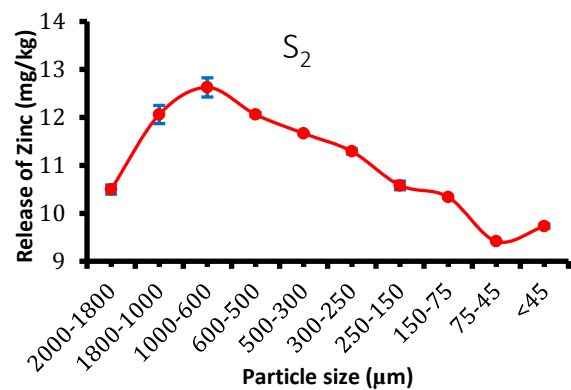
#### ۳،۴،۴. تأثیر زمان بر مقدار آبشویی

با گذشت زمان، واکنش‌هایی بین محلول آبشویی و فاز میزبان اتفاق افتاده که مقدار آبشویی یک عنصر را کاهش یا افزایش می‌دهد. در این مطالعه دو نوع مختلف رفتار آبشویی وابسته به زمان مشاهده شد. یک افزایش سریع در رهاسازی سرب (۶۰ دقیقه) به دنبال کاهش در مقدار رهاسازی (۱۰۰ دقیقه) و سپس غلظت یکنواخت رهاسازی تا رسیدن به حالت تعادل برای نمونه  $S_1$  مشاهده شد (شکل ۸). در نمونه  $S_1$  ورود سریع و یکباره سرب به

می‌کنند. عناصری که انحلال‌پذیری بالایی داشته و عموماً در سطح پسماندها در دسترس هستند، اکثراً در گروه عناصری که دسترس‌پذیری آبشویی آن‌ها را کنترل می‌کند قرار می‌گیرند. در واقع دسترس‌پذیری به این معنا است که غلظت شسته شده عنصر به درون مایع عصاره‌گیر صرفاً به خاطر کمیت عنصر در پسماندها کنترل می‌گردد. انتظار می‌رود که این عناصر در محیط‌های آبی بسیار در دسترس باشند و در غلظت‌های بالا آبشویی شوند. آبشویی برخی عناصر دیگر ممکن است بواسطه انحلال‌پذیری کنترل شود؛ جایی که شستشوپذیری عناصر از پسماندها بواسطه فرایندهای انحلال و رسوب توصیف شود. بنابراین بر طبق تعاریف ذکر شده فرایند رهاسازی سرب از پسماندها به محلول توسط انحلال‌پذیری کنترل می‌شد.

#### تأثیر اندازه ذرات

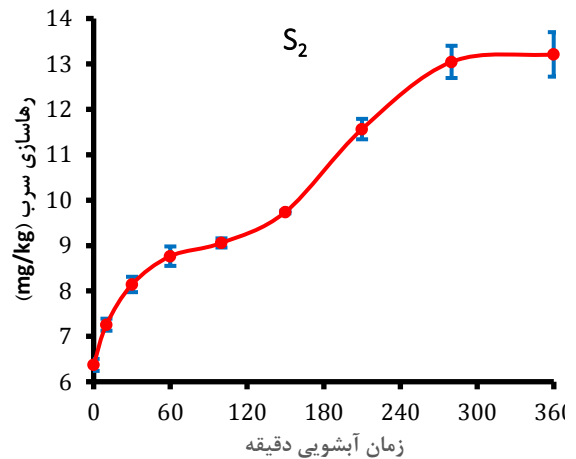
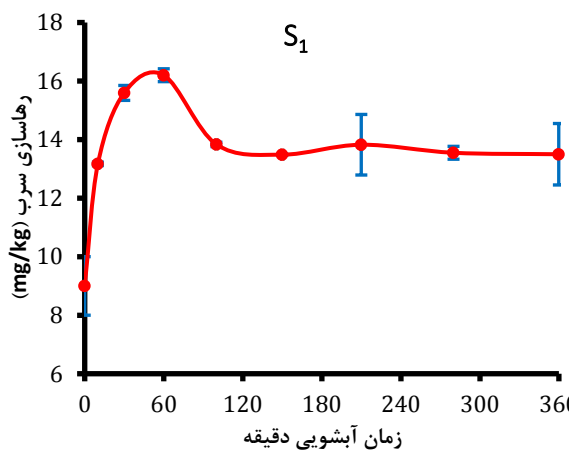
یکی از مهمترین دلایل مؤثر در تخمین اشتباه مقدار آبشویی



Li and Chen (2017) نیز رفتار آبشویی مشابهی را برای بردهای زاید پرینت صفحات گزارش کردند. به خوبی مشخص شده است که ذراتی با اندازه ریز، نرخ آبشویی بیشتری دارند که این موضوع به علت افزایش سطح ویژه به علت کاهش در اندازه ذرات است که برای آبشویی بیشتر عناصر بسیار مفید است. اما اندازه ذرات اگر از حدی بیشتر ریز شود اجتماع به دست آمده حاصل از اتصال ذرات<sup>۱</sup> ریز به یکدیگر مانع از ورود آب به منافذ شده و منجر به کاهش مقدار آبشویی می‌گردد (Yang et al., 2011). بر خلاف نمونه  $S_1$ ، در نمونه  $S_2$  رفتار آبشویی کاملاً متفاوتی مشاهده شد. با کوچکتر شدن اندازه ذرات، مقدار سرب آبشویی شده کاهش پیدا کرد. همچنان که در شکل (۸) نشان داده شده است زمانی که اندازه ذرات از ۱/۸-۲ میلی‌متر به ۰/۶-۰/۱ میلی‌متر رسید، میزان آبشویی سرب از ۱۱/۵ به ۱۲/۵

سوزاندن زباله‌های شهری توسط Kirby and Rimstidt (1994) گزارش شده است. نکته مهم در هر دو گراف به دست آمده از آبشویی وابسته به زمان این بود که در هر دو نمونه تقریباً بعد از گذشت ۲۸۰ دقیقه غلظت سرب آزاد شده به محلول به حالت پایدار رسید. در حالت پایدار، شرایط تعادلی بین پسماندها و مایع عصاره‌گیر به وجود آمده بود. به این معنی که غلظت سرب موجود در محلول بیش از این مقدار نمی‌شود.

محلول می‌تواند به علت سرب فراهم و یا محلول باشد، اما محققین مشخص کرده‌اند که کاهش سرب در محلول با گذشت زمان به- علت پیوند قوی این عنصر از طریق فرایندهای جذب داخلی، رسوب، تشکیل کمپلکس با ماده‌آلی و تبادل کاتیونی است (Raskin and Ensley, 2000). در نمونه S<sub>2</sub> الگوی آبشویی کاملاً متفاوت از نمونه S<sub>1</sub> بود. در نمونه S<sub>2</sub> غلظت سرب آزاد شده به محلول آرام آرام افزایش یافت تا در زمان ۲۱۰ دقیقه به یک حالت پایدار رسید. رفتار مشابه آبشویی بر روی خاکستر حاصل از



شکل ۹- تأثیر زمان آبشویی بر مقدار آبشویی سرب از پسماندهای سرب-روی

عناصر جذب مجدد<sup>۳</sup> (p و As) که بصورت آنیون در خاک وجود دارند) یا رفتار رسوب (باریم به شکل BaSO<sub>4</sub>) را نشان می‌دهند. تفاوت در الگوی رهایساز عناصر از پسماندها به علت تفاوت‌های مینرالوژیکی و به‌ویژه فرایندهای مختلف عصاره‌گیری متالورژیکی به کار برده شده در طی استخراج عناصر بود. برخی از الگوهای ذکر شده در بخش قبل در این مطالعه نیز مشاهده شد (شکل ۸).

#### نتیجه‌گیری

آزمایش‌های آبشویی روش‌هایی اساسی برای ارزیابی تأثیر طولانی مدت مواد زاید آلوده نظیر پسماند بر محیط‌زیست، زیستگاه‌های حیات‌وحش و مسیر آب‌های زیرزمینی هستند. در تحقیق حاضر پسماندهای معدن سرب-روی استان زنجان به‌واسطه آزمایش آبشویی بسته و روش عصاره‌گیری متوالی مورد بررسی قرار گرفت. مهمترین بخش‌های پسماندهای مورد مطالعه اکسید کلسیم و سیلیکون‌دی‌اکسید بودند که عامل ایجاد ظرفیت بافوری در پسماندها بوده و مانع از تغییرات لحظه‌ای پی‌اچ شدند. طبق آزمایش TCLP پسماندهای آزمایش شده تأثیر بالایی بر محیط-زیست داشته و به‌عنوان ماده زاید آلاینده محیط‌زیست شناخته

چهار الگوی مختلف آبشویی وابسته به زمان را می‌توان تشخیص داد (Cappuyns *et al.*, 2003): (۱) عناصری که بلافاصله پس از شروع آزمایش در غلظت حداکثر وارد محلول می‌شوند (مانند سدیم، منیزیم و پتاسیم)؛ برای این عناصر مخزن فراهم بسیار غالب بوده و عمدتاً مرتبط با ظرفیت تبادل کاتیونی هستند. (۲) برخی از عناصر، رهایساز اولیه بسیار سریعی دارند که با آزادسازی کندتر در زمان‌های طولانی‌تر ادامه پیدا می‌کند. مخزن فراهم از مخزن به کندی قابل دسترس بسیار مهمتر است. این الگو اصولاً برای عناصر بسیار متحرک در مواد زاید است که به آسانی به خاطر اسیدی شدن واجذب می‌شوند و با انحلال فرم‌های جامد که از ساختارهای ضعیف (کربنات‌ها) منشاء می‌گیرند، مرتبط هستند. (۳) عناصری که به راحتی رهایساز می‌شوند. در این مورد، مخزن پیوسته فراهم<sup>۱</sup> نسبت به مخزن فراهم<sup>۲</sup> اهمیت بیشتری دارد. این روند رهایساز به دفع عناصری که به ذرات خاک پیوند محکمی دارند (مثل، کبالت، کروم، مس و سرب) و یا فرم‌های جامدی شبیه اکسیدهای آهن که انحلال آهسته دارند نسبت داده می‌شود. گاهی اوقات رهایساز وابسته به زمان، خطی بوده و یا اینکه با یک معادله نمایی توصیف می‌شود. (۴) برخی از



رفتار آبشویی سرب در نمونه‌های پسماند کاملاً متأثر از پی‌اچ، اندازه ذرات، زمان عصاره‌گیری و نسبت آب به خاک بوده و انحلال‌پذیری، کنترل‌کننده غلظت سرب در محلول بود. به این- مفهوم که غلظت سرب در محلول، به واسطه انحلال کانی‌های مختلف پسماند که هر یک در پی‌اچ‌های مختلف انحلال‌پذیری متفاوتی دارند، کنترل می‌شود. یافته‌های تحقیق نشان داد که پسماندهای مورد آزمایش خطر آلودگی بسیار بالایی برای محیط- زیست دارند و به راحتی می‌توانند سلامت انسانی را نیز به خطر اندازند. به همین دلیل توصیه می‌شود که در جهت مدیریت پسماندها تدبیر بهتری اندیشیده شود.

## REFERENCE

- Al-Abed, S. R., Hageman, P. L., Jegadeesan, G., Madhavan, N., & Allen, D. (2006). Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste. *Science of the total Environment*, 364(1-3), 14-23
- Al-Jabri, K., Taha, R., Al-Hashmi, A., and Al-Harthy, A. (2006). Effect of copper slag and cement by-pass dust addition on mechanical properties of concrete. *Construction and building materials*, 20(5), 322-331
- Brend, L. G. 2007. *Mine Wastes, Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Springer Pup.
- Boyer, R. (1990). *The regulation school: a critical introduction*: Columbia University Press
- Cappuyns, V., Swennen, R., and Deckers, J. (2003). Patterns of metal release in aged and recent dredged sediments during pHstat leaching. *Communications in agricultural and applied biological sciences*. 68(3), 71-74.
- Cao, X., & Dermatas, D. (2008). Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing lead leachability in contaminated shooting range soils. *Environmental monitoring and assessment*, 139(1-3), 1-13
- Chand, P., Kumar, A., Gaur, A., and Mahna, S. (2009). Elemental analysis of ash using X-ray fluorescence technique. *Asian journal of chemistry*
- Chandler, A. J., Eighmy, T. T., Hjelmar, O., Kosson, D., Sawell, S., Vehlow, J., Hartlén, J. (1997). *Municipal solid waste incinerator residues (Vol. 67)*: Elsevier
- Colombani, N., Mastrocicco, M., Di Giuseppe, D., Faccini, B., and Coltorti, M. (2015). Batch and column experiments on nutrient leaching in soils amended with Italian natural zeolitites. *Catena*, 127, 64-71
- Çoruh, S., Elevli, S., Ergun, O. N., and Demir, G. (2013). Assessment of leaching characteristics of heavy metals from industrial leach waste. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 165-171
- Cote, P., and Constable, T. (1982). Evaluation of experimental conditions in batch leaching procedures. *Resources and conservation*, 9, 59-73
- El-Kamash, A., Zaki, A., and El Geleel, M. A. (2005). Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *Journal of hazardous materials*, 127(1-3), 211-220.
- Enkhzaya, S., Ohe, K., Shiomori, K., Oyuntsetseg, B., Bayanjargal, O., & Watanabe, M. (2016). Assessment of heavy metals in mining tailing around Boroo and Zuunkharaa gold mining areas of Mongolia. *Journal of Environmental Science and Technology*, 9(5), 379-389
- Falagán, C., Grail, B. M., and Johnson, D. B. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71-78
- Fernández-Olmo, I., Lasa, C., Lavín, M. A., and Irabien, A. (2009). Modeling of amphoteric heavy metals solubility in stabilized/solidified steel foundry dust. *Environmental Engineering Science*, 26(2), 251-262
- Grathwohl, P., and Susset, B. (2009). Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: theory and data. *Waste Management*, 29(10), 2681-2688.
- Grathwohl, P., and van der Sloot, H. (2007). *Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS): Test Methods and Modelling Approaches*. In *Groundwater Science and Policy* (pp. 291-315).
- Guyonnet, D. (2010). Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*, 30(8-9), 1746-1747
- Hageman, P. L. (2007). *US Geological Survey field leach test for assessing water reactivity and leaching potential of mine wastes, soils, and other geologic and environmental materials*
- Hageman, P. L., and Briggs, P. H. (2000). *A simple field leach test for rapid screening and qualitative characterization of mine waste dump material on abandoned mine lands*: US Department of the Interior, US Geological Survey
- Houben, D., Evrard, L., and Sonnet, P. (2013). Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil

- amended with biochar. *Chemosphere*, 92(11), 1450-1457
- Hudson-Edwards, K. A., and Dold, B. (2015). Mine waste characterization, management and remediation. In: *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*
- Hudson, C. (2001). The role of international environmental law in the protection of the Danube river basin: the Baia Mare cyanide spill. *Colo. J. Int'l Env'tl. L. & Pol'y*, 12, 367
- Iwegbue, C. M. (2013). Chemical fractionation and mobility of heavy metals in soils in the vicinity of asphalt plants in Delta State, Nigeria. *Environmental Forensics*, 14(3), 248-259
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., and Masunaga, S. (2015). Metal speciation in sediment and their bioaccumulation in fish species of three urban rivers in Bangladesh. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 68(1), 92-106
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60-72
- Janusa, M. A., Bourgeois, J. C., Heard, G. E., Kliebert, N. M., and Landry, A. A. (1998). Effects of particle size and contact time on the reliability of toxicity characteristic leaching procedure for solidified/stabilized waste. *Microchemical journal*, 59(2), 326-332
- Jones, J. M., and Hao, J. (1993). Sequential extraction method: a review and evaluation. *Environmental geochemistry and health*, 15(2-3), 185
- Kabala, C., and Singh, B. R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 485-492
- Kabata-Pendias, A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In *Heavy metals* (pp. 3-18): Springer
- Kaniki, A. T., & Tumba, K. (2019). Management of mineral processing tailings and metallurgical slags of the Congolese copperbelt: Environmental stakes and perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 210, 1406-1413
- Karaca, O., Cameselle, C., & Reddy, K. R. (2016). Characterization of heavy metals in mine tailings and lake sediments: implications on remediation. In *Geo-Chicago 2016* (pp. 12-21).
- Karbassi, A., and Shankar, R. (2005). Geochemistry of two sediment cores from the west coast of India. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1(4), 307-316
- Karius, V., and Hamer, K. (2001). pH and grain-size variation in leaching tests with bricks made of harbour sediments compared to commercial bricks. *Science of the Total Environment*, 278(1-3), 73-85
- Kirby, C. S., and Rimstidt, J. D. (1994). Interaction of municipal solid waste ash with water. *Environmental Science & Technology*, 28(3), 443-451
- Katana, C., Jane, M., & Harun, M. (2013). Speciation of zinc and copper in open-air automobile mechanic workshop soils in Ngara area-Nairobi Kenya. *Resources and Environment*, 3(5), 145-154
- Kogbara, R. B. (2011). Process envelopes for and biodegradation within stabilised/solidified contaminated soils. *University of Cambridge*
- Lèbre, É., Corder, G. D., & Golev, A. (2017). Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource. *Minerals Engineering*, 107, 34-42
- Lei, M., Zhang, Y., Khan, S., Qin, P.-f., and Liao, B.-h. (2010). Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. *Environmental monitoring and assessment*, 168(1-4), 215-222
- Li, F., and Chen, M. (2017). Copper recovery from waste printed circuit boards and the correlation of Cu, Pb, Zn by ionic liquid. *Environment Protection Engineering*, 43(4).
- Li, J.-s., Xue, Q., Fang, L., and Poon, C. S. (2017). Characteristics and metal leachability of incinerated sewage sludge ash and air pollution control residues from Hong Kong evaluated by different methods. *Waste Management*, 64, 161-170
- Liang, S.-x., Wang, X., Li, Z., Gao, N., and Sun, H. (2014). Fractionation of heavy metals in contaminated soils surrounding non-ferrous metals smelting area in the North China Plain. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(1), 59-64.
- Lim, M., Han, G.-C., Ahn, J.-W., You, K.-S. & Kim, H.-S. (2009). Leachability of arsenic and heavy metals from mine tailings of abandoned metal mines. *International journal of environmental research and public health*, 6, 2865-2879.
- Liu, Y., Qi, T., Chu, J., Tong, Q., and Zhang, Y. (2006). Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. *International Journal of Mineral Processing*, 81(2), 79-84
- Lottermoser, B. G. (2010). *Radioactive Wastes of Uranium Ores*. In *Mine Wastes* (pp. 263-312): Springer
- Mendez, M. O., and Maier, R. M. (2007). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments—an emerging remediation technology. *Environmental health perspectives*, 116(3), 278-283
- Montanaro, L., Bianchini, N., Rincon, J. M., and Romero, M. (2001). Sintering behaviour of pressed red mud wastes from zinc hydrometallurgy. *Ceramics international*, 27(1), 29-37.
- Moors, E. H., and Dijkema, G. P. (2006). Embedded industrial production systems: lessons from waste management in zinc production. *Technological Forecasting and Social Change*, 73(3), 250-265
- Nemati, K., Bakar, N. K. A., Abas, M. R., and Sobhanzadeh, E. (2011). Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from

- Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of hazardous materials*, 192(1), 402-410
- Olajire, A., Ayodele, E., Oyedirdan, G., and Oluyemi, E. (2003). Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria. *Environmental monitoring and assessment*, 85(2), 135-155
- Olobatoke, R., and Mathuthu, M. (2016). Heavy metal concentration in soil in the tailing dam vicinity of an old gold mine in Johannesburg, South Africa. *Canadian journal of soil science*, 96(3), 299-304
- Panchal, S., Deb, D., and Sreenivas, T. (2018). Mill tailings based composites as paste backfill in mines of U-bearing dolomitic limestone ore. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 10(2), 310-322
- Peng, C., Tang, L., Tan, X., Li, Y., Wang, X., Ai, X., and Qiu, J. (2017). Heavy metal fractionation after application of fermented sludge to soil and its effect on sedum lineare. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(1 A), 810-822
- Peralta, G. L. (1997). Characterization, leachability and acid mine drainage potential of geothermal solid residues. National Library of Canada Bibliothèque nationale du Canada
- Raskin, I., and Ensley, B. D. (2000). *Phytoremediation of toxic metals: John Wiley and Sons.*
- Restituta Paul M., P. M. S., B and William John Senkondo, M. . (2018). Leaching Behaviour and Speciation of Pb, Zn and Cu in Stabilized Gold Mine Tailings. *International Journal of Environmental Monitoring and Protection*, 5, 11-17.
- Rubinos, D. A., & Barral, M. T. (2013). Fractionation and mobility of metals in bauxite red mud. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7787-7802
- Roussel, C., Bril, H., and Fernandez, A. (2000). Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal of Environmental Quality*, 29(1), 182-188
- Saleem, M., Iqbal, J., Akhter, G., and Shah, M. H. (2018). Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan. *Journal of Geochemical Exploration*, 184, 199-208
- Sauve, S. (2003). The role of chemical speciation in bioavailability. *Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems*, 59-82
- Schreck, E., Bonnard, R., Laplanche, C., Leveque, T., Foucault, Y., and Dumat, C. (2012). DECA: a new model for assessing the foliar uptake of atmospheric lead by vegetation, using *Lactuca sativa* as an example. *Journal of environmental management*, 112, 233-239
- Schultz, M. K., Burnett, W. C., and Inn, K. G. (1998). Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. *Journal of environmental radioactivity*, 40(2), 155-174
- Sims, K. W., Gill, J. B., Dosseto, A., Hoffmann, D. L., Lundstrom, C. C., Williams, R. W., and Prytulak, J. (2008). An inter-laboratory assessment of the thorium isotopic composition of synthetic and rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(1), 65-91
- Slack, R., and Voulvoulis, N. (2006). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* Bernd G. Lottermoser, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003, ISBN: 3-540-0052 ۲۷۷) ۶-۹pp., Hardback). In: Elsevier
- Sposito GLJL, A. C. C. (1982). Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. *Soil Science Society of America Journal.*, 46, 260-274
- Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., and Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1837-1846
- Tessier, A., Campbell, P. G., and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tiwari, M. K., Bajpai, S., Dewangan, U. K., and Tamrakar, R. K. (2015). Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8, 523-537.
- USEPA. (2004). *Characteristics Introduction and Regulatory Definitions, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW 846)*. US Environmental Protection Agency
- USEPA. (1992). *Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*. Publication SW)846: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. [www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf).
- USEPA, (1994). *Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)*. EPA Method 1312, Washington, USA.
- USEPA, (1989). *Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes*, EPA/625/6-89/022.
- Van der Sloot, H., Kosson, D., and Hjelm, O. (2001). Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. *Waste Management*, 21(8), 753-765
- Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., and Vandecasteele, C. (2000). Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Management*, 20(2-3), 203-210
- Verplanck, P. L. 2008. Understanding contaminants associated with mineral deposits. Geological Survey (US).
- Vodyanitskii, Y. N. (2016). Standards for the contents of heavy metals in soils of some states. *annals of agrarian science*, 14(3), 257-263.

- World Health Organization. (2004). Guidelines for drinking-water quality (Vol. 1).
- Yang, H., Liu, J., and Yang, J. (2011). Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of hazardous materials*, 187(1-3), 393-400
- Yang, S., Cao, J., Hu, W., Zhang, X., and Duan, C. (2013). An evaluation of the effectiveness of novel industrial by-products and organic wastes on heavy metal immobilization in Pb-Zn mine tailings. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(11), 2059-2067
- Ye, C., He, F., Shu, H., Qi, H., Zhang, Q., Song, P., and Xie, J. (2015). Preparation and properties of sintered glass-ceramics containing Au-Cu tailing waste. *Materials & Design*, 86, 782-787
- Younger, P. L., and Wolkersdorfer, C. (2004). Mining impacts on the fresh water environment: technical and managerial guidelines for catchment scale management. *Mine water and the environment*, 23, s2-s80
- Zandi, M., and Russell, N. V. (2007). Design of a leaching test framework for coal fly ash accounting for environmental conditions. *Environmental monitoring and assessment*, 131(1-3), 509-526.
- Zhang, Y., Jiang, J., and Maozhe, C. (2008). MINTEQ modeling for evaluating the leaching behavior of heavy metals in MSWI fly ash. *Journal of Environmental Sciences*, 20(11), 1398-1402
- Zinck, J., Wilson, L., Chen, T., Griffith, W., Mikhail, S., and Turcotte, A. (1997). Characterization and stability of acid mine drainage treatment sludges. *Mining and Mineral Sciences Laboratories Report*, 96-079.