

تشکیل ژاروسیت در محیط به عنوان شاخص نشت آلودگی های صنعتی از فیلتر های صنایع فولاد در شهر یزد

محمد اخوان قالیباف^{۱*}، سعید مسعودی^۲

^۳- عضو پژوهشی، دانشیار گروه کنترل بیابان زایی انسانی و کویر شناسی پژوهشکده مناطق خشک دانشگاه یزد،

makhavanghalibaf@gmail.com , makhavan@yazd.ac.ir

^۲- دانشجوی دکتری بیابان گروه مدیریت و احیای بیابان دانشکده منابع طبیعی و کویر شناسی دانشگاه یزد

چکیده

هرچند تشکیل کانی ثانویه ژاروسیت بیشتر در حوزه های معدنی سولفیدی و اسید زایی حاصل از تشکیل سولفات اسیدی و همچنین در شرایط و محیط های طبیعی در روند اکسیداسیون ترکیبات سولفیدی گزارش شده است، در این تحقیق تشکیل آن در صنایع مورد بحث است. با بررسی های انجام شده در محیط پیرامون صنایع فولاد در یزد وجود و تشکیل جدید ژاروسیت ثابت شد. برای این منظور ضمن انجام آزمایشات شیمیایی و فیزیکی لازم اندازه گیری غلظت ذرات معلق هوا در قطر های کمتر از ۱۰، ۲.۵ و ۱ میکرون با دستگاه پرتابل هاز داست و نیز بر روی نمونه های رسوب با استفاده از تجزیه و تحلیل عناصر کل با میکروسکوپ انتشار روبشی همراه با طیف سنجی پرتو ایکس با پراکندگی انرژی وجود ژاروسیت در خاک های اطراف صنایع فولاد تشخیص داده شد. از آنجا که صنایع فولاد با خوراک کوره های آهن اسفنجی و یا ضایعات آهنی همچنین استفاده از گوگرد در فرایند های ساخت استیل به دلیل نشت آلاینده های فلزی به ویژه آهن همراه با گوگرد و شرایط اکسیداسیون گوگرد در تشکیل سولفات اسیدی این کانی ثانوی (ژاروسیت) را تشکیل داده است. از این رو می توان از حضور این کانی در محیط را به عنوان شاخص آلاینده های واحد صنعتی مورد استفاده قرار داد.

کلیدواژه ها: ژاروسیت، صنایع فولاد، محیط اسیدی، آلودگی فلزی.

The neo-formation of jarosite in the environment as an indicator of industrial pollution leakage from steel industry filters in Yazd city

Mohammad Akhavan Ghalibaf^{1*}, Saeid Masoodi²,

1- Research Member, Associate Professor, Human Desertification Control and Desertification Group, Arid Regions Research Institute, Yazd University, makhavanghalibaf@gmail.com , makhavan@yazd.ac.ir

2- PhD Student in Desert Management and Restoration Department, Faculty of Natural Resources and Desertification, Yazd University

Abstract

Although the formation of secondary jarosite minerals has been reported mostly in sulfide mineral fields and acidification resulting from the formation of acidic sulfate, as well as in natural conditions and environments in the oxidation process of sulfide compounds, in this study its presence in the industries in question was confirmed. With the investigations carried out in the environment around the industries, especially steel in Yazd, the existence and new formation of jarosite was confirmed. For this purpose, in addition to conducting the necessary chemical and physical tests, measuring the concentration of airborne particles in diameters of less than 10, 2.5 and 1 micron with a portable Haz Dust device and also on sediment samples using total element analysis with scanning emission microscopy combined with energy dispersive X-ray spectroscopy, the presence of jarosite was detected in the soils around the steel industries. Since the steel industry, with the feed of sponge iron furnaces or iron scrap, also uses sulfur in steelmaking processes due to the leakage of metal pollutants, especially iron with sulfur, and the conditions of sulfur oxidation in the formation of acidic sulfate, this secondary mineral (jarosite) has formed. Therefore, the presence of this mineral in the environment can be used as an indicator of industrial unit pollution.

Keywords: Jarosite, steel industries, acidic environment, metal pollution.

۱- مقدمه

ژاروسیت (Jarosite) کانی هیدراتی سولفات پتاسیم و آهن است؛ که فرمول شیمیایی آن عبارت است از $KFe^{3+}_3(OH)_6(SO_4)_2$. این کانی از رسوبات حاصل از اکسید شدن سولفید آهن در سنگ معدنش به دست می‌آید. همچنین ژاروسیت محصول دوم عمل خالص‌سازی روی می‌باشد [4]. رقیمی (۱۳۹۴) در گزارش خود از کانی ژاروسیت به عنوان یک کانی ثانویه با شاخص زیست محیطی یاد نمود که در محیط‌های اسیدی با حضور اکسیدهای آهن و گوگرد تشکیل شده است. سلطانی (۱۳۹۶) حضور ژاروسیت را به صورت میکرومتری بر روی نمونه‌ها در حضور گوگرد و اکسیدهای آهن بر روی کنسارهای مس شمال عرب درونه نشان داد. زولوتوف و شوک (۲۰۰۵) از وضعیت تشکیل عامل اولیه تشکیل ژاروسیت برای اثبات فرضیه خود در گرمایش منطقه‌ای در پلانوم مریدیانی که باعث آزاد شدن گرمایی‌های غنی از سولفید شده و منجر به تشکیل رسوبات منطقه‌ای غنی از پیریت در یک فرورفتگی شده است، استفاده نمودند. دیکسون و وید (۱۹۹۲) تشکیل ثانویه ژاروسیت را در اندازه‌های یکدهم تا یک میکرون بر روی بسته‌های رس و یا خاکدانه‌ها به روش اسکنر میکروسکوپی الکترونی در محیط‌های اکسیداسیون سولفاتی با اسیدیته کمتر از ۳ نشان دادند.

۲- مواد و روش‌ها

ضمن مشاهده و نمونه برداری از خاک‌های پیرامون صنایع فولاد و در مقایسه با معادن شن و ماسه در فاصله تا ۳۰ کیلومتری غرب شهر یزد خاک‌ها بر اساس دستور العمل WRB، (۲۰۱۵) بر اساس مرجع جهانی جهت منابع خاک^۵ رده‌بندی شد. با مقایسه خاک‌ها و اختلاف در گروه‌های خاک در نواحی متفاوت بر روی نمونه‌های خاک آزمایشات معمول فیزیکی و شیمیایی همراه با اندازه‌گیری غلظت ذرات معلق هوا در قطرهای کمتر از ۱۰، ۲.۵ و ۱ میکرون با دستگاه پرتابل هاز داست^۶، ساخت شرکت دستگاه‌های زیست محیطی اندازه‌گیری گردید. سرعت مکش هوا در نمونه بردار هاز داست ۵ لیتر در دقیقه بود. میانگین‌گیری با هر فیلتر با قطرهای معین ذرات معلق، جهت هر موقعیت اندازه‌گیری شده تا یک ساعت ادامه یافت. هرچند نمونه برداری‌ها در یک هوای آرام بدون گرد و غبار فرا ناحیه‌ای ادامه یافت ولی جریان باد غالب در ناحیه مورد مطالعه شمال غربی بود. دقت دستگاه هاز داست، آنالایزر ذرات معلق، برای گرد و غبار ریز طبق آزمون اس‌آی^۷ گرانی سنجی فیلتر در سطح ۱۰٪ استاندارد شده بود. بر روی گرد و غبار جمع‌آوری شده از خاک‌های سطحی، تصاویر اشعه ایکس و تجزیه و تحلیل عناصر کل با میکروسکوپ انتشار روبشی تسکان^۸ همراه با نقشه برداری طیف سنجی اشعه ایکس پراکنش انرژی^۹ EDX، از شرکت بروکر ایکس فلاش^{۱۰} انجام شد.

۳- بحث

برای مقایسه دو نوع گرد و غبار حاصل از صنایع فولاد و معادن استخراج و دانه بندی شن و ماسه، تصویر میکروسکوپ الکترونی انتشار روبشی آنها در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین ضمن عکس برداری میکروسکوپ الکترونی، آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس پراکنش انرژی (EDX) بر روی ذرات معلق انجام گرفت که در شکل ۲ نشان داده شده است. میزان نسبی آهن به سیلیسیم با ضریب ۱۰۰ در کنار غلظت ذرات معلق به تفکیک قطر ذرات نشان داده شده است. بر روی محور افقی

⁵ WRB 2015

⁶ Haz-Dust, model : epam-5000

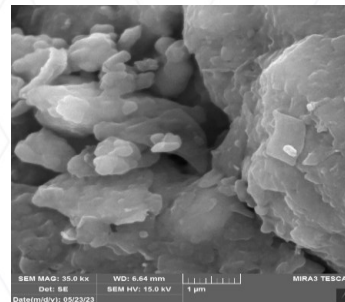
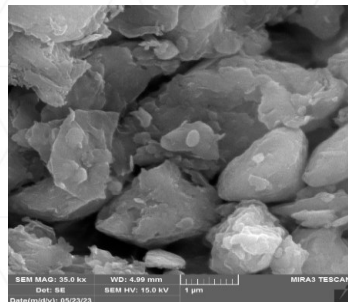
⁷ SAE

⁸ SEM, TESCAN

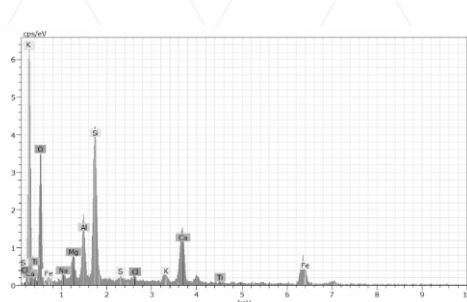
⁹ Electron Dispersive X – ray Analysis

¹⁰ Bruker X Flash

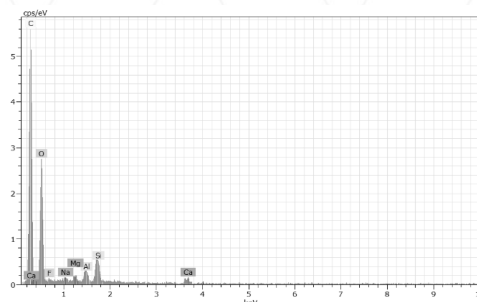
شکل ۳، شش موقعیت نمونه برداری برای مقایسه نشان داده شده است که به ترتیب عبارتند از: شهرک صنعتی یزد، جاده نیوک (موقعیتی در ۲۵ کیلومتری شمال غرب ناحیه مورد مطالعه)، کارخانه فولاد آلیاژی یزد، دانشگاه یزد، معادن شن و ماسه در محدوده مرد مطالعه و شهرک فولاد یزد. در موقعیت‌های مورد بررسی ذرات معلق تشکیل شده در نزدیکی صنایع فلزی فولاد با میزان آهن بیشتر نسبت به سیلیسیم در مقایسه با معادن شن ماسه که سیلیسیم بیشتری داشتند، قابل تفکیک بود (شکل ۲). همچنین تجزیه کمی غلظت گرد و غبار، انجام شده با استفاده از دستگاه پرتابل هازداس، افزایش میزان ذرات معلق کمتر از یک میکرون را در نزدیکی صنایع فولاد در مقایسه با سایر موقعیت‌ها تایید نمود.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از گرد و غبار در حاشیه غرب شهر یزد از بخش‌های توسعه فولاد (سمت چپ) و معادن شن و ماسه (راست) با مقیاس یک میکرون روی عکس



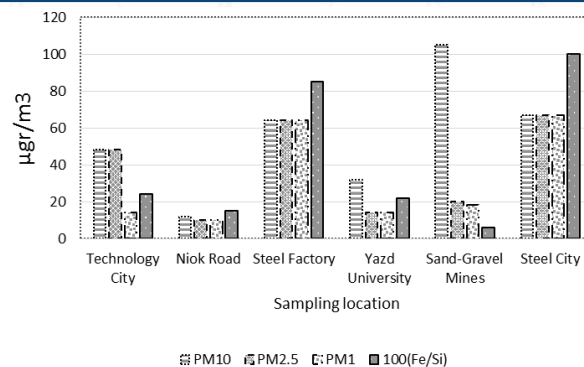
El AN Series	unn. C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C 6 K-series	54.50	54.50	62.10
O 8 K-series	41.96	41.96	35.89
F 9 K-series	1.59	1.59	1.15
Si 14 K-series	0.78	0.78	0.38
Ca 20 K-series	0.73	0.73	0.25
Al 13 K-series	0.32	0.32	0.16
Mg 12 K-series	0.06	0.06	0.03
Na 11 K-series	0.06	0.06	0.03
Total: 100.00 100.00 100.00			



El AN Series	unn. C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C 6 K-series	69.40	49.16	60.22
O 8 K-series	51.67	36.60	33.65
Ca 20 K-series	4.75	3.37	1.24
Fe 26 K-series	4.72	3.34	0.88
Si 14 K-series	4.70	3.33	1.74
Al 13 K-series	2.57	1.82	0.99
Mg 12 K-series	1.49	1.06	0.64
K 19 K-series	0.71	0.50	0.19
Na 11 K-series	0.67	0.48	0.30
Cl 17 K-series	0.24	0.17	0.07
S 16 K-series	0.21	0.15	0.07
Ti 22 K-series	0.03	0.02	0.01

Total: 100.00 100.00 100.00

شکل ۲- آنالیز EDS از گرد و غبار با دو منبع صنایع فولاد (راست) و شن (چپ).



شکل ۳- نتایج حاصل از اندازه گیری کمی غبار در هوا توسط غبارسنج هاز-داست و نسبت درصد های جرمی آهن به سیلیسیم در نمونه های متفاوت حاصل از آنالیز طیف پخشیدگی الکترونی .

تشریح خاک در بررسی میدانی، شامل پارامترهای مورفولوژیکی و تجزیه و تحلیل فیزیکی و شیمیایی معمول مانند وضعیت پوشش گیاهی، رنگ خاک، ساختمان خاک، بافت خاک، واکنش اسیدیته و درصد مواد آلی خاکها به منظور رده بندی خاک بود. با توجه به تغییرات ترکیب شیمیایی رسوبات حاصل از گرد و غبار صنایع فلزی یا معادن شن و ماسه، رنگ سطح خاک نیز تغییر کرده بود. همه خاک ها در سطح دارای رنگ مانسل زمینه^{۱۱} یکسان داشتند. تمام خاک های طبیعی دارای رنگ مانسل قهوه ای کم رنگ^{۱۲} بودند. در منطقه تحت تاثیر معادن شن و ماسه، شاخص روشنی رنگ ۱ درجه افزایش یافت و رنگ مانسل به قهوه ای بسیار کم رنگ^{۱۳} تغییر کرده بود. صنایع فولاد و مجتمع شهرک فولاد رنگ مانسل خاک سطحی را به خاکستری روشن^{۱۴} تغییر دادند. پوشش گیاهی نیمه بیابانی از حالت طبیعی در شرایط تاثیر فعالیت های صنعتی و معدنی، به ۵۰ درصد کاهش یافت (از ۳۰ درصد در خاک های طبیعی به ۱۵ درصد در تکنوسل ها). درصد مواد آلی در افق سطحی خاک های تحت تاثیر صنایع و یا معادن به کمتر از ۰.۱ درصد در مقایسه با محتوای مواد آلی در افق سطحی خاک های طبیعی بیابانی همان ناحیه که حدود ۰.۶-۰.۸ درصد بود کاهش یافت. بافت کلیه خاک های سطحی از نوع لومی شنی بود و تغییرات محسوسی در آنها مشاهده نشد. ساختار خاک در مناطق تحت تاثیر صنعت از کلوخه ای اندازه متوسط (گردویی) ضعیف به خاک های بدون ساختمان به صورت توده های درشت (>۲۰ سانتیمتری) تغییر کرده است. بیشتر گروه های بزرگ خاک طبیعی عبارت بودند از فلوویسولز (خاک های آبرفتی)^{۱۵} در رسوبات آبرفتی در منطقه بیابانی با شیب ملایم (۴-۸٪). و در دامنه های بالا: لپتو سول ها^{۱۶} که خاک های جوان در ارتفاعات به سمت پدیمونت ها^{۱۷} یا کوهپایه ها در ناحیه یه سمت نیمه بیابانی^{۱۸} با شیب متوسط (۸-۱۲٪) بودند. در منطقه مورد مطالعه، موادی جدید و نسبتاً پیوسته، ناشی از فرآیند صنعتی یافت شد. این مواد به عنوان ماده سخت، که مشخصه خاک های صنعتی در WRB (۲۰۱۵) تعریف شده بود شناسایی گردید.

¹¹ MUNSEL Hue 10YR

¹² 10YR6/3

¹³ 10YR7/3

¹⁴ 10YR7/1

¹⁵ Fluvisols

¹⁶ Leptosols

¹⁷ Pedimonts

¹⁸ Sirezems

۴- نتیجه‌گیری

افق سطحی خاکهای نزدیک به صنایع فلزی واکنش خاک، اسیدی را نشان داد ($\text{pH} < 3.0$) برخلاف واکنش خاک سایر مناطق معدنی طبیعی و یا متأثر از معادن شن و ماسه که خنثی با قلیائیت ضعیفی داشتند ($\text{pH} = 7$). این تفاوت در غلظت یون هیدروژن خاک می تواند ناشی از باران اسیدی یا وجود ترکیبات شیمیایی فلزی در گرد و غبار صنایع فولاد در مقایسه با معادن شن و ماسه که بیشتر غبار های آهنی را تولید نموده اند باشد. همین اختلاف در اسیدیته خاک های سطحی و نیز فراوانی فلز آهن در نمونه ها که در شکل ۲ نشان داده شده است زمینه تشکیل ثانوی ژاروسیت را فراهم نموده است که در اینجا به عنوان شاخصی برای آلودگی های فلزی صنایع فولاد از آن نام برده شده است.

تقدیر و تشکر

از اداره کل محیط زیست یزد به دلیل مساعدت و همکاری در انجام مشاهدات میدانی و نمونه برداری از هوا و خاک تشکر و تقدیر می نماید.

۵- مراجع

- ۱- رقیمی، م. ۱۳۹۴. بررسی کانی زیست محیطی جاروسیت و نشانگرهای زیست محیطی آن در خاک های سولفاته و باطله های معدنی. بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران. دانشگاه گلستان.
- ۲- سلطانی، ا. ۱۳۹۶. کانی شناسی، ژئوشیمی و ژنز کانسار مس ابری، رهبری و چشمه مرضیه، شمال غرب درونه. پایان نامه کارشناسی ارشد در دانشکده علوم زمین، گرایش زمین شناسی اقتصادی، دانشگاه صنعتی شاهرود. ۲۱۲ص.

- 3- Dixon, J.B. and Weed, S.B. 1992. Minerals in Soil Enviromnents. Soil Science Society of America Book Series. 2th Edition, Madison Wisconsin, USA, 1244p.
- 4- Wikipedia/Jarosite. 2026. www.wikipedia/jarosite
- 5- WRB, World Reference Base for soil resources, (2015), International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, FAO, Rome, 203 p.
- 6- Zolotov, M. Y. and E. L. Shock. 2005. Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars. GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, VOL. 32, L21203, doi:10.1029/2005GL024253