

مشخصات توزیع، رهاسازی، رفتار زیست محیطی و ارزیابی خطر کادمیوم

در پسماندهای معدن سرب-روی

احمد اخوان^{۱*} و احمد گلچین^۲

۱- دانشجوی دوره دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه زنجان

۲- استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه زنجان

(تاریخ دریافت ۹۸/۱۲/۰۴- تاریخ پذیرش ۹۹/۰۱/۲۷)

چکیده:

معدن سرب و روی انگوران-زنجان بزرگترین تولید کننده سرب و روی در ایران و خاورمیانه است. حجم پسماندهای تولید شده توسط این معدن بسیار زیاد می باشد که متأسفانه بدون عملیات حفاظتی در نواحی مختلف استان زنجان انباشته می شود. این پسماندها حاوی فلزات سنگین مختلفی مخصوصاً کادمیوم هستند که دفع و یا پخش آن ها در محیط زیست می تواند اثرات بسیار مخربی را بر منابع آب و خاک داشته باشد. در مطالعه حاضر به بررسی غلظت، توزیع و رفتار آبشویی و رهاسازی کادمیوم از نمونه پسماندهای این معدن (S_1 و S_2) پرداخته شده است. به منظور بررسی توزیع کادمیوم در بین اجزاء مختلف پسماندها از روش عصاره گیری متوالی و برای طبقه بندی پسماندها از نظر سطح خطر محیط زیستی از پروتکل های آبشویی روش ویژه سمیت (TCLP) روش آبشویی بارندگی مصنوعی (SPLP)، روش آبشویی مزرعه (FLT) و روش عصاره گیری شیرابه (LEP) استفاده گردید. همچنین تأثیر زمان تماس، اندازه ذرات، نسبت مایع به جامد و pH بر رهاسازی کادمیوم از پسماندها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که رهاسازی کادمیوم در دامنه اندازه ذرات مختلف یکسان است و با افزایش زمان آبشویی رهاسازی کادمیوم تقریباً به یک مقدار ثابت می رسد. همچنین مشخص گردید که رفتار رهاسازی کادمیوم حالت کاتیونی داشته و انحلال پذیری کنترل کننده غلظت کادمیوم در محلول آبشویی است. هر دو پسماند بر مبنای شاخص تحرک در گروه بقایای بسیار پرخطر قرار گرفتند. نتایج آزمایش TCLP نیز نشان داد که پسماندها جزء بقایایی هستند که باید با عملیات مدیریتی بسیار مناسب حفاظت شوند، زیرا پتانسیل بالایی برای ایجاد آلودگی در منابع آب و خاک دارند.

کلید واژگان: اندازه ذرات، pH، زمان آبشویی، نسبت مایع به جامد، پروتکل های آبشویی

۱. مقدمه

پسماند در رابطه با عملیات معدن کاوی، به زباله یا مواد زاید غیر اقتصادی در طی فعالیت‌های معدن کاوی، فرآوری کانی‌ها و سایر مواد تشکیل دهنده مواد معدنی که حاوی مقادیر بسیار کمی از فلزات اقتصادی، مواد شیمیایی مختلف و عناصر سنگین هستند، اطلاق می‌شود (Adiansyah *et al.*, 2015). مطالعات نشان داده است که فرایند بهره‌برداری و استفاده از کانسارها ایجاد مقادیر زیادی زباله‌های سنگی و پسماند می‌کند که اگر به صورت صحیح دفع نگردند به طور بالقوه می‌توانند موجب آلودگی خاک، آب و هوا شده و باعث ایجاد بسیاری از مشکلات بهداشتی و محیط‌زیستی شوند (Schoenberger, 2016). در طی فرآیند استخراج مواد معدنی، فرآیندهای بهینه‌سازی و جداسازی، حجم انبوهی از پسماند را تولید می‌کند. برای مثال جهت بدست آوردن یک تن آهن، حدوداً یک و نیم تن پسماند تولید می‌شود (Bayliss *et al.*, 2012). برای عناصری مانند مس، سرب و روی مقدار پسماند تولید شده تقریباً برابر وزن کانسارهای فرآوری شده است (Sun *et al.*, 2018). فقط در سال ۲۰۱۰ بیش از ۱۰ میلیارد تن پسماند تولید شده است (Jones and Boger, 2012). اگر پسماندها در مکان‌هایی بدون انجام عملیات حفاظتی انباشته گردند، پخش آن‌ها به منابع محیط‌زیستی توسط عوامل مختلف (باد، آب، فرسایش، بارندگی) موجب آلودگی خاک‌ها و منابع دیگر می‌شود (Boussen *et al.*, 2013). آلودگی چرخه غذایی یک مسیر بسیار مهم برای ورود آلاینده‌های سمی به درون بدن انسان است (Wang *et al.*, 2008). خطرات مرتبط با حضور عناصر بالقوه خطرناک در پسماندها از طریق تعیین غلظت‌های در

دسترس و متحرک آن‌ها نسبت به غلظت کل صورت می‌گیرد (Dijkstra *et al.*, 2006). بنابراین روندهای متوسط و بلند مدت تحرک عناصر تحت شرایط محیط‌زیستی مختلف باید مورد بررسی قرار گیرد (Prica *et al.*, 2010). کادمیوم از جمله عناصر خطرناکی است که ورود آن به منابع آب‌و خاک می‌تواند تأثیرات مضر سلامتی را برای انسان‌ها و حیوانات ایجاد بکند (Li *et al.*, 2019).

پسماندهای معدن سرب و روی زنجان حاوی غلظت‌های مختلفی از فلزات سنگین است که این پسماندها بدون هیچ گونه عملیات حفاظتی در محیط انباشته شده و در معرض انواع فرآیندهای انتقال آلاینده‌ها قرار دارند. برهمکنش‌های مختلفی وجود دارد که تحرک کادمیوم و عناصر سنگین در پسماندها را کنترل می‌کند. از جمله این موارد می‌توان به تشکیل کمپلکس، فرآیندهای جذب-دفع و انحلال-رسوب در حد فاصل پسماند-مایع اشاره کرد (Liu *et al.*, 2017). غلظت و توزیع کادمیوم در پسماندها تعیین کننده نرخ و شدت کادمیوم رهاسازی شده به محیط در اثر آبشویی است (Štrok and Smodiš, 2013). هدف مطالعه حاضر بررسی روند رهاسازی کادمیوم از پسماندهای معدن سرب-روی در شرایط مختلف محیطی در جهت مدیریت صحیح پسماندها می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲- نمونه‌برداری

معدن سرب و روی انگوران در شهرستان ماهنشان استان زنجان و در موقعیت ۳۶ درجه و ۳۷ دقیقه شمالی و ۴۷ درجه و ۲۴ دقیقه شرقی واقع شده است. دو نوع پسماند (کیک گرم و کیک سرد)

متفاوت در محل انباشت پسماندهای کارخانه سرب و روی زنجار وجود دارد که از هر دو نوع آن‌ها دو نمونه مرکب از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری تهیه گردید. برای تهیه هر نمونه مرکب، ۲۰ نمونه فرعی از عمق ذکر شده و در مساحت حدود یک هکتار برداشت و با هم مخلوط گردید. در تولید فلز روی، پسماند حاصل از تصفیه فلز کبالت که در الکترولیز مشکل‌ساز می‌باشد، پسماندی به نام کیک گرم (نمونه S₂) ایجاد می‌کند که حاوی مقدار کمی کبالت، ۵ تا ۱۸ درصد روی، ۱۰ تا ۲۰ درصد منگنز و دارای رطوبتی ما بین ۳۰ تا ۵۰ درصد می‌باشد. در طی فرآیند شستشوی کیک، روی آن شسته شده و به زیر ۲ درصد می‌رسد که در این شرایط کبالت آن تغلیظ می‌شود و تا حدود ۱/۲ درصد هم می‌رسد. همچنین در طی فرآیند تولید روی به روش هیدرو متالورژی بعد از مرحله تصفیه گرم که منجر به جذب کبالت و منگنز می‌شود مرحله تصفیه سرد می‌باشد. تصفیه سرد یک اصطلاح است که دمای محلول نسبت به مرحله قبل حدود ۱۵ درجه کاهش می‌یابد و در حدود ۷۰ تا ۷۴ درجه می‌شود. در این مرحله به روش سمانتاسیون، نیکل و کادمیوم توسط پودر روی سمانته^۱ می‌شوند و از محلول خارج می‌شوند. کیک حاصل در این مرحله کیک سرد (نمونه S₁) نام دارد.

۲.۲- پروتکل‌های آبخوئی

۱.۲.۲- **TCLP^۲**: برای بررسی موادی که نیازمند دفع بهداشتی بوده و تحت عنوان مواد خطرناک هستند از این روش استفاده می‌شود. در این روش از دو نوع عصاره‌گیر استفاده می‌شود که اگر pH پسماندها

اسیدی باشد، محلول عصاره‌گیر با pH ۴/۸ مورد استفاده قرار می‌گیرد (USEPA, 1986).

۲.۲.۲- **SPLP^۳**: این روش برای شبیه‌سازی مقدار آبخوئی 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 یا داخل سطح زمین قرار گرفته‌اند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. (Alforque, 1996).

۳.۲.۲- **FLT^۴**: به منظور پیش‌بینی و مشخص کردن شدت برهمکنش ژئوشیمیایی بین آب و رنج گسترده- ای از مواد محیط‌زیستی نظیر مواد زاید معادن، مقایسه ژئوشیمی شیرابه توده‌های مسن پسماند و انواع مختلف گردوغبار استفاده می‌شود (Zandi and Russell, 2007, Hageman, 2000).

۴.۲.۲- **LEP^۵**: روشی استاندارد و بسیار مناسب برای طبقه‌بندی مواد زاید به گروه‌های خطرناک یا غیر- خطرناک است و مقدار آبخوئی عناصر سنگین از مواد زایدی که بصورت بهداشتی دفن شده‌اند را شبیه‌سازی می‌کند (LEP, 1993).

۳.۲- آزمایش‌های آبخوئی بسته

۱.۳.۲- تأثیر زمان تماس: 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 سانتریفیوژ شده و عصاره به دست آمده با کاغذ صافی جداسازی گردید.

۲.۳.۲- تأثیر pH: در آزمایش وابسته به pH ، pH

۱ - اصطلاحی مربوط به فرآیند معدن‌کاوی به معنای سخت کردن سطحی

2 - Toxicity characteristic leaching procedure

3 - Synthetic precipitation leaching procedure

4 - Field leach test

5 - Lechate extraction procedure

معادله (۱)

$$MI = \frac{WSF+EF+CF}{WSF+EF+CF+FE/MNF+OF+RF} * 100$$

۷۰۲- بازیابی^۱: کارایی روش عصاره‌گیری متوالی و دقت نتایج به دست آمده با محاسبه نسبت بین مجموع غلظت بخش‌ها که از مجموع غلظت آرسنیک عصاره-گیری شده در هر بخش می‌باشد با غلظت کل آرسنیک به دست آمده در عصاره‌گیری تک مرحله‌ای ارزیابی شد (Nemati et al., 2011).

معادله (۲)

$$\text{Recovery\%} = \frac{WSF+EF+CF+FE/MNF+OF+RF}{\text{Total concentration}} * 100$$

۸۰۲- مشخصات کانی‌شناسی، مورفولوژی سطحی

و ترکیب شیمیایی

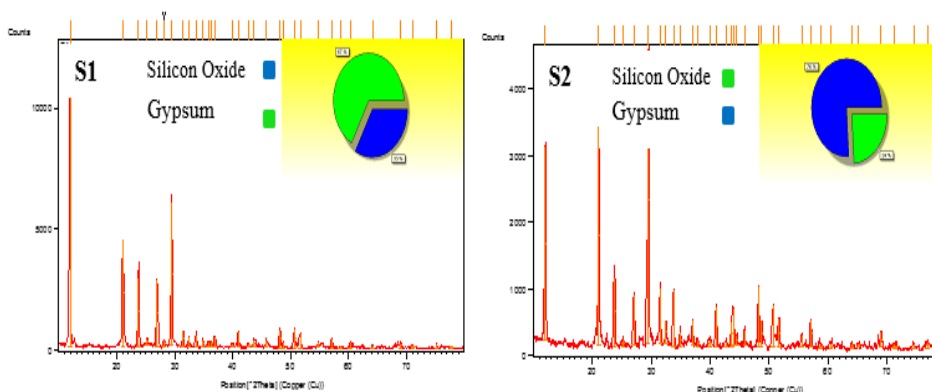
ترکیب شیمیایی پسماندها با استفاده از روش طیف نگاری فلئوئورسانس اشعه ایکس (XRF^۲) با اسپکترومتر مدل Philips magic pro Rigaku 2100 تعیین گردید. کانی‌های کریستالی پسماندها با استفاده از روش پراش اشعه ایکس^۳ (Philips PW1730) تعیین

گردید و برای مشخص کردن ریز ساختارها و میکرومورفولوژی پسماندهای مورد مطالعه از اسکن میکروسکوپ الکترونی^۴ مدل (FEI Quanta-200) استفاده شد.

۳- نتایج

۱.۳- مشخصات پسماندها

نتایج پراش اشعه ایکس بر پسماندها درصد بالای کانی کوارتز و کانی سولفات کلسیم یا ژیپس را نشان داد (شکل ۱). نام کانی، فرمول و درصد هر یک از کانی‌ها به ترتیب فراوانی در جدول ۱ گزارش شده است. در نمونه S1 سولفات کلسیم و در نمونه S2 کوارتز ترکیب غالب بود. دلیل تفاوت نمونه‌ها به علت نوع فرآیند اعمال شده در طی عصاره‌گیری عناصر است که قبلاً در بخش مواد و روش‌ها به آن اشاره شده است.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس بر نمونه پسماندهای معدن سرب-روی

جدول ۱- فازهای کریستالی عمده و ترتیب فراوانی آن‌ها در نمونه‌های پسماند

نمونه	فراوانی	نام ترکیب	ضریب مقیاس	فرمول شیمیایی
S1	٪۶۷	اکسید سیلیسیوم	۰/۲۱۵	SiO ₂
	٪۳۳	سولفات کلسیم	۰/۲۶۸	H ₄ CaO ₄ S

1 - Recovery

2 - X-ray Fluorescence Spectroscopy

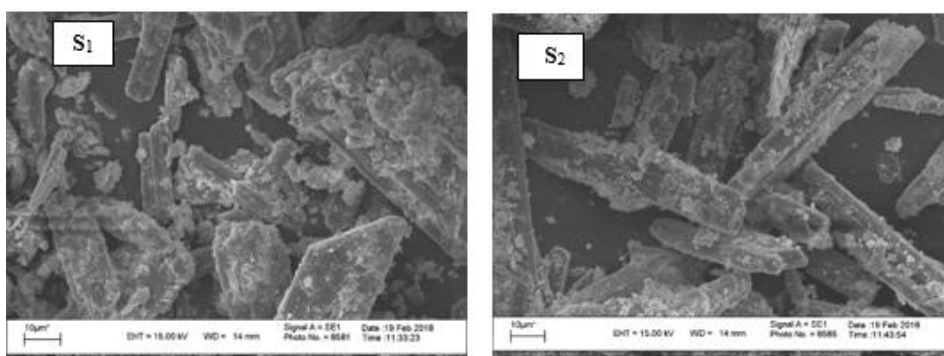
3 - X-Ray diffraction

4 - SEM (scanning electron microscopy)

SiO ₂	۰/۲۶۵	اکسید سیلیسیوم	%۲۴	S ₂
H ₄ CaO ₄ S	۰/۴۷۷	سولفات کلسیم	%۷۶	

میکروگراف‌های بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) نشان داد که ذرات پسماند عمدتاً دارای اندازه‌ی ریز بوده و حالتی پلی کریستال دارند (شکل ۲). همچنین ذرات هر دو نمونه حالت مکعب مستطیل داشته و دامنه‌ی گسترده‌ای از ذرات با

اندازه‌های مختلف بر روی آن‌ها مشاهده شد. ترکیب شیمیایی پسماندها نیز در جدول ۲ ارائه شده است. ترکیبات اکسیدی عمده پسماندها به ترتیب SO₃، SiO₂، CaO، Fe₂O₃، Al₂O₃ و به میزان کمتری Na₂O و MnO، TiO₂، K₂O، MgO بود.



شکل ۲- مورفولوژی پسماندهای معدن سرب-روی

جدول ۲- ترکیب شیمیایی پسماندهای مورد مطالعه

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI	SO ₃	نمونه
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
۱۴/۵	۴/۹۴	۵/۰۱	۱۶/۹	۰/۳۷	۰/۴۷	۰/۶۹	۰/۱۹	۰/۱۵۴	۰/۰۶	۲۸/۵	۲۴	S ₁
۹/۱	۲/۷۴	۲/۵۲	۱۸/۸	۰/۴۱	۰/۸۶	۰/۴۸	۰/۱۰	۲/۲	۰/۰۴	۳۲/۲	۲۷	S ₂
Pb	Zn	Cl	As	Ba	Ce	Co	Cr	Ni	Sr	V	Zr	نمونه
%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
۲/۵	۵/۵	۲۹۰	۱۳۸۵	۹۶۴	۶۱	۵۰	۸۵	۱۳۸	۶۸۲	۴۳	۱۰۵	S ₁
۰/۶	۴/۶	۷۳۹	۶۹۸	۱۹۵	۷۲	۵۰۰	۳۵	۱۰۲	۲۳۸	۳۱	۴۱	S ₂

۲.۳- آزمایش‌های آبشویی بسته

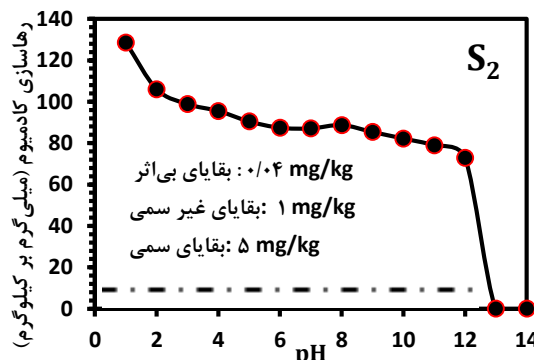
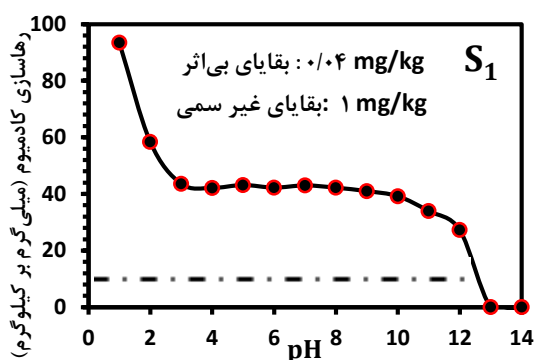
۱-۲.۳- رفتار آبشویی وابسته به pH

رفتار آبشویی وابسته به pH کادمیوم از الگوی آبشویی کاتیونی (Kosson et al., 1996) پیروی می‌کند (شکل ۳). برای عناصری که توسط

انحلال‌پذیری یا جذب کنترل می‌شوند، الگوی آبشویی کاتیونی شامل افزایش انحلال‌پذیری و یا دفع عناصر از فازهای جامد یا کانی‌های حامل فلز با کاهش pH و همچنین کاهش آبشویی عنصر به علت رسوب یا افزایش جذب در اثر افزایش pH می‌باشد (Cetin et

بالایی را نشان می‌دهد. با افزایش pH در محیط پسماندها تمایل به رسوب کادمیوم با کربنات‌ها افزایش پیدا می‌کند که موجب کاهش آبشویی و رهاسازی آن می‌شود. در محیطی که pH قلیایی-آهکی بوده و در معرض کربن‌دی‌اکسید اتمسفر باشد، کربنات (CO_3^{2-}) فراوان است و بسیاری از کاتیون‌های دو ظرفیتی رسوبات کربناته نامحلول تشکیل می‌دهند (Langmuir, 1997). تشکیل کربنات کادمیوم در این زمینه امری بسیار محتمل است.

همچنان که در شکل ۳ مشخص است در pH بسیار قلیایی ۱۳-۱۴ رهاسازی و فراهمی کادمیوم برای آبشویی تقریباً صفر بود. این الگو توسط تعداد زیادی از محققین که بر روی مواد مختلف مطالعه کرده‌اند گزارش شده است (Gitari et al., 2009; Kanokwan Komonweeraket et al., 2015). در دامنه pH ذکر شده رسوبات نامحلول کادمیوم شکل می‌گیرد که رهاسازی و آبشویی این عنصر را به حداقل می‌رساند. حدود مجاز برای تقسیم‌بندی پسماندها به پسماندهای بی‌اثر، غیر سمی و سمی نیز در شکل ارائه شده است که صرفاً سطح مربوط به بقایای سمی در شکل مشخص است و بقیه سطوح به دلیل کم بودن حد مجاز در شکل نشان داده نشده است. غلظت کادمیوم رهاسازی شده در تمامی pH ها



شکل ۳- رفتار رهاسازی کادمیوم از پسماندهای معدن سرب-روی بصورت تابعی از pH

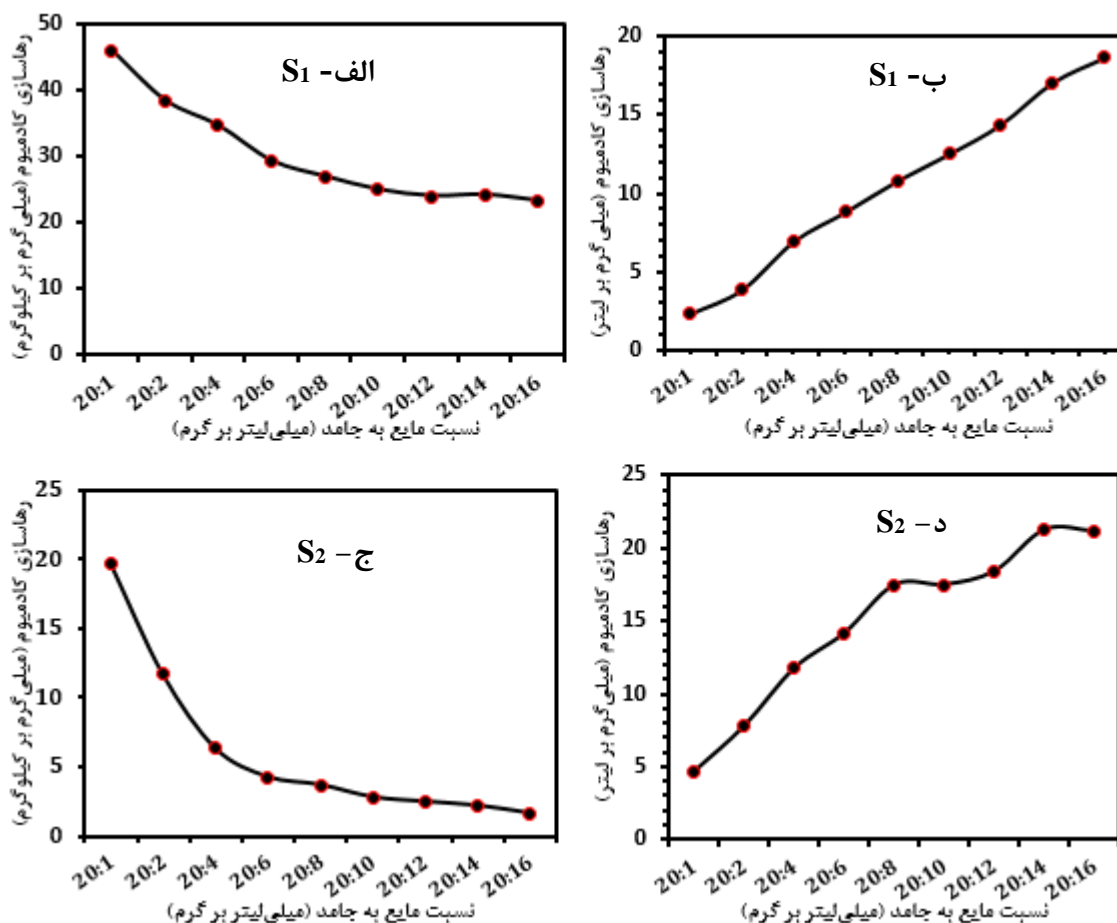
شکل ۳- رفتار رهاسازی کادمیوم از پسماندهای معدن سرب-روی بصورت تابعی از pH (به استثناء pH ۱۳ و ۱۴) بسیار بیشتر از حدود مجاز برای بقایای سمی بود. بنابراین پسماندهای مورد مطالعه از نظر عنصر کادمیوم جزء پسماندهای بسیار خطرناک قرار می‌گیرند که برای مدیریت صحیح آن‌ها باید مطالعات پایه‌ای بسیار گسترده‌ای انجام گیرد.

۲.۲.۳- رفتار آبشویی در اثر تغییرات نسبت مایع به جامد

در مطالعه حاضر رفتار رهاسازی کادمیوم کاملاً تحت تأثیر نسبت مایع به جامد قرار داشت اما در نسبت‌های بیشتر از ۲۰ به ۸ تابعی ضعیف از نسبت مایع به جامد بود. این حالت در نمونه ج-2 نسبت به نمونه الف-1 بیشتر بود به گونه‌ای که شیب منحنی در نمونه S2 بیشتر از نمونه S1 بود (شکل ۴). همچنین همانطور که

در شکل مشخص شده است غلظت کادمیوم رهاسازی شده از نمونه S₁ تقریباً ۲ برابر نمونه S₂ بود. بنابراین طبق الگوی به دست آمده از منحنی‌ها رفتار رهاسازی کادمیوم در این پسماندها را دسترس پذیری کنترل می‌کند (Zandi and Russell, 2007). آلگرینی^۱ و

همکاران (۲۰۱۵) همین رفتار را برای آبشویی وابسته به نسبت مایع به جامد کادمیوم از ذرات خاکستر تهنشین شده در کارخانه‌های سوزش زباله را گزارش کردند.

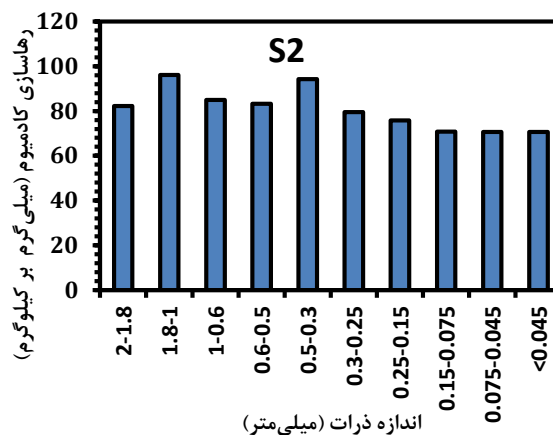
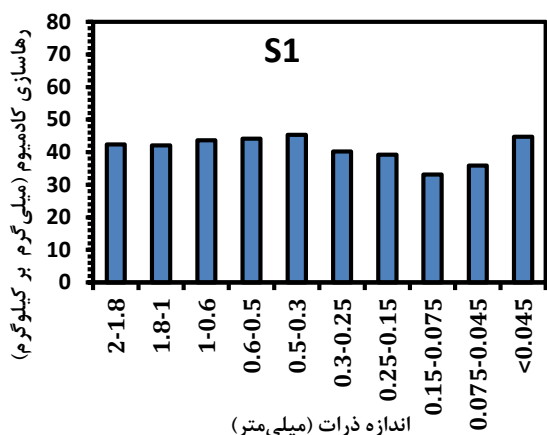


شکل ۴- تأثیر نسبت مایع به جامد بر غلظت کادمیوم آبشویی شده از پسماندها

۳.۲.۳- رفتار آبشویی متأثر از اندازه ذرات پسماند رفتار رهاسازی وابسته به اندازه ذرات کادمیوم در شکل ۵ نشان داده شده است. رفتار رهاسازی کادمیوم از حالت ثابت (Kim et al., 2011) پیروی می‌کرد. در واقع در تمامی دامنه اندازه ذرات مورد بررسی غلظت تقریباً یکسانی از کادمیوم رهاسازی شده بود. تفاوت دیگر بین نمونه‌ها غلظت آزاد شده کادمیوم است. مقدار

کادمیوم آزاد شده از پسماندهای مورد بررسی نسبت به یکدیگر کاملاً متفاوت بود. در نمونه S₂ غلظت کل کادمیوم بیشتر از نمونه S₁ است به همین دلیل در دامنه اندازه ذرات یکسان در هر دو نمونه، پسماند S₂ غلظت بیشتری از کادمیوم را رهاسازی کرده است. روند غلظتی مشاهده شده برای کادمیوم بیانگر این نکته است که این عنصر در دامنه مشخصی از اندازه ذرات یافت نمی‌شود و به علت ویژگی‌های خاص آن در اکثر

اندازه ذرات غلظت یکسانی دارد.

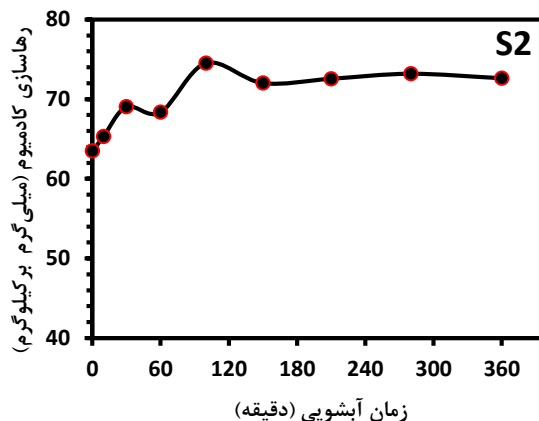
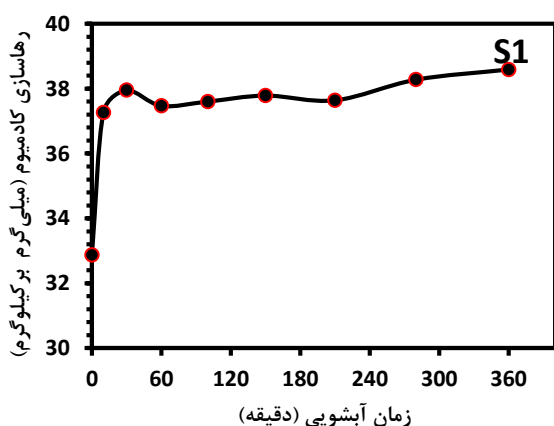


شکل ۵- تأثیر اندازه ذرات بر مقدار رهاسازی کادمیوم از پسماندهای معدن سرب-روی

۴.۲.۳- رفتار آبشویی متأثر از زمان تماس

تأثیر افزایش زمان تماس آب با پسماند بر مقدار آبشویی کادمیوم در شکل ۶ ارایه شده است. روند رهاسازی کادمیوم در زمان‌های مختلف برای نمونه S2 از الگوی دوم (Ho et al., 2012) پیروی می‌کرد. رهاسازی اولیه با شیب زیاد و سپس روند رهاسازی با شیب کمتری دنبال شد. البته در نمونه S2 مقدار رهاسازی کادمیوم بعد از گذشت ۱۵۰ دقیقه تقریباً به یک مقدار ثابت رسید. اما در نمونه S1 روند رهاسازی مطابق الگوی شماره یک بود که نشان دهنده اهمیت

مخزن فراهم کادمیوم در این پسماند است. رهاسازی بیشتر کادمیوم در نمونه S2 می‌تواند به علت غلظت کل بیشتر کادمیوم (۲۳۳/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در این نمونه نسبت به نمونه S1 (۱۷۷/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) باشد و یا اینکه ماهیت این پسماند متفاوت از نمونه S1 بوده و درصد کادمیوم بیشتری در فازهای متحرک قرار دارد که در اثر تماس با آب وارد محلول آبشویی می‌گردد. در واقع سم‌نتاسیون نیکل و کادمیوم در فرآیند فرآوری کیک سرد (نمونه S1) نیز می‌تواند عامل آبشویی کمتر کادمیوم از این نمونه باشد.

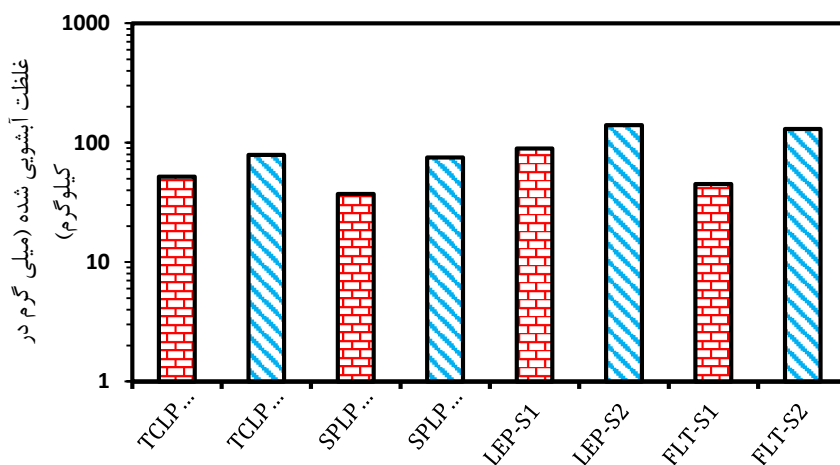


شکل ۶- تأثیر افزایش زمان تماس بر مقدار رهاسازی کادمیوم از پسماندهای معدن سرب-روی

۳.۳- پروتکل‌های آبشویی

غلظت کادمیوم رهاسازی شده از پسماندهای S₁ و S₂ در پروتکل‌های آبشویی تفاوت زیادی داشت (شکل ۷). در آزمایش حاضر روند رهاسازی کادمیوم در بین پروتکل‌های آبشویی برای نمونه‌های S₁ و S₂ متفاوت از همدیگر بود و در واقع همواره از نمونه S₂ غلظت بیشتری از کادمیوم رهاسازی شد. بیشترین غلظت کادمیوم رهاسازی شده در پروتکل آبشویی LEP و نمونه S₂ مشاهده شد. تفاوت غلظت کادمیوم رهاسازی شده بین پروتکل‌های آبشویی نیز زیاد بود و اختلاف غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای آن‌ها مشاهده شد (شکل ۷). دامنه غلظت کادمیوم

رهاسازی شده از نمونه‌های S₁ و S₂ در پروتکل‌های آبشویی SPLP، TCLP، LEP و FLT به ترتیب ۵۱/۸، ۷۹/۱، ۳۷/۱، ۷۵/۱، ۸۹/۳، ۱۴۵/۲، ۴۵/۱ و ۱۳۰/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در نمونه S₁ ترتیب کاهش غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده در پروتکل‌های آبشویی به ترتیب ذیل بود: SPLP < FLT < TCLP < LEP. روند مذکور برای نمونه S₂ متفاوت از نمونه S₁ و به ترتیب ذیل بود: SPLP < TCLP < FLT < LEP. نکته بسیار مهم در مورد کادمیوم تفاوت غلظتی است که بین نمونه‌ها وجود داشت و آزمایش آبشویی FLT آن را نشان داده است.



شکل ۷- مقدار کادمیوم رهاسازی شده در پروتکل‌های آبشویی مختلف

در جدول ۳ غلظت کادمیوم رهاسازی شده از نمونه‌های مورد مطالعه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر آرایه شده است. حدود بحرانی غلظت کادمیوم که توسط معیارهای آزمایش TCLP ارائه شده است، یک میلی‌گرم بر لیتر است. در واقع اگر غلظت کادمیوم رهاسازی شده در آزمایش TCLP بیشتر و یا برابر با این غلظت باشد پسماند مورد مطالعه از نظر عنصر فوق جزء بقایای پرخطر قرار گرفته و باید بصورت بهداشتی دفن گردد.

در آزمایش حاضر غلظت کادمیوم رهاسازی شده از نمونه‌ها بیش از مقدار ذکر شده بود و لذا این پسماندها از نظر عنصر کادمیوم نیز جزء گروه بقایای پرخطر قرار می‌گیرند. حدمجاز کادمیوم در آب‌های آبیاری و آب آشامیدنی به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر است. در آزمایش SPLP غلظت کادمیوم رهاسازی شده از نمونه‌های S₁ و S₂ به ترتیب ۱/۸۵ و ۳/۷ میلی‌گرم بر لیتر بود که بسیار بیشتر از حدود ارائه شده است.

ایجاد آلودگی در آب‌های زیرزمینی و همچنین آب- بنابراین پسماندهای مورد مطالعه پتانسیل بالایی برای های آبیاری خواهند داشت.

جدول ۳- غلظت (میلی‌گرم بر لیتر) کادمیوم آبشویی شده از پسماندها در پروتکل‌های آبشویی مختلف

روش	TCLP		SPLP		LEP		FLT		حدود مجاز آبشویی			
	S ₂	S ₁	S ₂	S ₁	S ₂	S ₁	S ₂	S ₁	a	b	c	d
عنصر	۵/۹	۴/۵	۳/۷	۱/۸۵	۷/۰۱	۴/۴۶	۱۵/۷	۵/۴	۱	۰/۰۱	۰/۰۰۳	۰/۱-۰/۵

a- حدود پروتکل TCLP برای بقایای خطرناک (USEPA)

b- حدود مجاز فلزات سنگین برای آب‌های آبیاری (FAO)

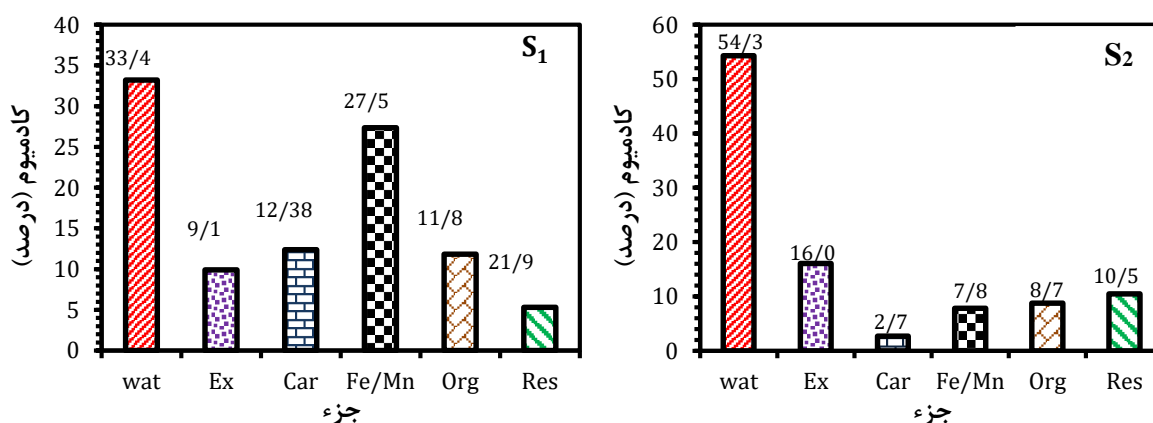
c- حدود مجاز فلزات سنگین در آب آشامیدنی (FAO) (Hageman et al., 2015)

d- معیارهای طبقه‌بندی بقایای زاید به کم خطر، قابل شستشو و خطرناک (Kaniki and Tumba, 2019)

۴.۳- جزءبندی کادمیوم

درصد بازیابی کادمیوم در نمونه S₁ و S₂ به ترتیب ۹۶/۳ درصد و ۹۳/۹ درصد بود که در دامنه مجاز (Uba et al., 2008) قرار داشت. در نمونه S₁ ترتیب فراوانی کادمیوم بصورت محلول در آب < اکسیدهای

آهن و منگنز < کربناتی > آلی < تبدلی > باقیمانده بود و در نمونه S₂ این روند به صورت محلول در آب < تبدلی > باقیمانده < آلی > اکسیدهای آهن و منگنز < کربناتی بود. در هر دونمونه پسماند بیشترین مقدار کادمیوم در بخش محلول در آب یافت شد که از لحاظ محیط‌زیستی بسیار خطرناک می‌باشد.



شکل ۸- توزیع کادمیوم در اجزاء مختلف پسماندهای معدن سرب و روی

جدول ۴- طبقه‌بندی سطح خطر محیط‌زیستی پسماندها بر اساس شاخص تحرک

شاخص تحرک	طبقه‌بندی
MI < ۱	بدون خطر
۱-۱۰	کم خطر
۱۰-۳۰	خطر متوسط
۳۰-۵۰	پر خطر

پشتوانه تئوریک روش عصاره‌گیری متوالی این است که عناصر بسیار متحرک در جزء اول و دوم قرار دارند و هرچه به سمت جزءهای بعدی برویم از تحرک آنها کاسته می‌شود. همچنان که در جدول ۴ نشان داده شده است، اگر شاخص تحرک بیش از ۳۰ باشد پسماند جزء بقایای پرخطر قرار می‌گیرد. شاخص تحرک نمونه‌های S₁ و S₂ به ترتیب ۵۵/۴ و ۷۲/۹ بود که در نتیجه هر دو پسماند در گروه بقایای بسیار پرخطر قرار می‌گیرند.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

پسماندها در حجم‌های بسیار بالا تولید شده و خطرات آنها نیز بسیار زیاد است و متأسفانه بدون هیچ گونه عملیات حفاظتی در محیط انباشته می‌گردند. مشخصات سطحی، کانی‌شناسی و ترکیب شیمیایی پسماندهای معدن سرب و روی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که هر دو پسماند ویژگی‌های سطحی تقریباً یکسانی دارند و از ترکیب شیمیایی نسبتاً مشابهی برخوردار هستند. در هر دو پسماند سرب و روی از غلظت بسیار بالایی برخوردار بودند و حاوی ذرات ریز فراوان که می‌توانند به شدت برای محیط-زیست مضر و سمی باشند. متفاوت بودن کانی‌های غالب در پسماندها منجر به بروز رفتارهای محیط-زیستی متمایزی می‌شود. همچنین مشاهده شده است که ژئوشیمی^۱، کانی‌شناسی، دامنه اندازه ذرات، رطوبت و نوع فرآیندهای معدن‌کاوی^۲ همگی موجب بروز ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت در پسماندهای

معدنی می‌شود (Boonsrang *et al.*, 2018). میکروگراف‌های SEM آشکار کرد که ذرات پسماند زاویه‌دار بوده و بیشتر آنها حالت مکعب مستطیل دارند. به نظر می‌رسد که بر خلاف مواد طبیعی زمین-شناسی، ذرات پسماند به علت انجام عملیات مختلف خرد کردن^۳ کانی‌ها و سنگ‌ها حالت زاویه‌دار به خود گرفته‌اند. همچنین همان‌طور که در میکروگراف‌ها نشان داده شد، مقدار بالایی از ذرات ریز در این پسماندها در دسترس و در معرض واکنش‌های مهم شیمیایی و آبشویی هستند. در این مورد نتایج مشابهی توسط پانچال^۴ و همکاران (۲۰۱۸) گزارش شده است. رفتار آبشویی وابسته به pH کادمیوم در این پسماندها حالت کاتیونی داشت و این موضوع بیان می‌کند که انحلال‌پذیری و یا جذب کنترل‌کننده رفتار آبشویی این عنصر از پسماندها می‌باشد. افزایش انحلال فازهای کانی پسماندها و کاهش جذب یون‌های کاتیونی انحلال پیدا کرده موجب افزایش غلظت کادمیوم، نیکل و سرب در شرایط اسیدی محلول می‌شود. همچنانکه pH کاهش پیدا می‌یابد قدرت اسیدی افزایش پیدا می‌کند که در نتیجه کادمیوم آبشویی شده افزایش پیدا می‌کند و این موضوع به علت افزایش حمله به فاز کانی پسماندها است. افزایش پروتن در محیط از طرفی موجب انحلال کانی‌ها شده و از طرفی موجب عدم تعادل بار کانی‌ها می‌شود و غلظت بیشتری از کادمیوم برای حفظ تعادل بار از کانی‌ها آزاد می‌گردد (Tiruta-Barna *et al.*, 2004). کانی‌های سولفات و کربناته مهمترین مواد معدنی هستند که موجب رسوب

۱ - Geochemistry
۲ - Mining facilities

3 - Crushing
4 - Panchal

کادمیوم، سرب و منگنز شده و رفتار آبشویی این عناصر را در ارتباط با شدت اسیدیته محیط کنترل می‌کنند (Langmuir, 1997). برخی از پژوهش‌ها نشان داده‌اند که کانی‌های کربناته، ترکیبات جامد بسیار مهمی در کنترل کادمیوم محلول هستند. از این ترکیبات می‌توان به کربنات کلسیم، آراگونیت و دولومیت اشاره کرد که در اثر حضور غلظت‌هایی از کادمیوم تشکیل اوتاوایت (CdCO_3) می‌دهند (Komonweeraket *et al.*, 2015). ترسیم رفتار آبشویی وابسته به pH نشان داد که اگر در پسماندها از ترکیبات قلیایی کننده استفاده شود، به علت تشکیل رسوبات نامحلول کادمیوم مقدار آبشویی به شدت کاهش پیدا می‌کند. چنین حالتی در آزمایش آبشویی وابسته به نسبت مایع به جامد مشاهده گردید و ملاحظه شد که شستشو پذیری کادمیوم (میلی‌گرم بر لیتر) و نرخ آبشویی (میلی‌گرم بر کیلوگرم) هر دو کاملاً وابسته به نسبت مایع به جامد است. در این حالت نیز اثبات می‌گردد که رفتار آبشویی این عنصر را انحلال‌پذیری کنترل می‌کند. کائو و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند که با افزایش زمان تماس آب با ذرات ذغال‌سنگ از ۲ ساعت به ۲۴ ساعت مقدار آبشویی کادمیوم از ۰/۳ میکروگرم بر لیتر به ۰/۲۴ میکروگرم بر لیتر کاهش یافت. البته در برخی نمونه‌ها نیز افزایش غلظت کادمیوم محلول مشاهده شد. با افزایش زمان تماس pH نمونه‌های حاوی ذغال در مقادیر مختلف کاهش پیدا کرده و محلول حالت اسیدی ضعیف به خود می‌گیرد. همین موضوع موجب افزایش رهاسازی کادمیوم از ذرات ذغال در اثر افزایش زمان تماس می‌شود (Wang *et al.*, 2010). توزیع کادمیوم در دامنه اندازه ذرات مختلف از الگوی خاصی پیروی نمی‌کرد و حالت ثابت داشت، به این مفهوم که غلظت کادمیوم در دامنه اندازه ذرات

مختلف تقریباً یکسان می‌باشد. این موضوع نشان داد که کادمیوم با ویژگی‌های جذبی یکسانی در ذرات مختلف توزیع یافته و یا اینکه به صورت جانشینی هم-شکل در ساختار کانی‌ها جای گرفته است. رهاسازی کادمیوم با گذشت زمان از الگوی شماره ۲ پیروی می‌کرد. در نمونه S_2 یک روند رهاسازی با شیب زیاد و سپس رهاسازی با شیب کمتر دنبال شد. اما در نمونه S_1 رفتار رهاسازی متأثر از زمان طبق الگوی شماره یک بود که نشان می‌داد جزء فراهم کادمیوم در این نمونه از اهمیت خاصی برخوردار است و آبشویی سریعی در اثر تماس با آب برای آن رخ خواهد داد. در زمینه تقسیم بندی پسماند به نوع بی‌خطر یا پرخطر از پروتکل‌های آبشویی بهره برده شد. بیشترین غلظت کادمیوم رهاسازی شده از نمونه S_2 و در آزمون LEP مشاهده گردید. این موضوع نشان دهنده آن است که استمرار اسیدیته در محیط موجب متحرک شدن بیشتر کادمیوم شده و آبشویی آن را افزایش می‌دهد. روش FLT نیز با اینکه در مدت زمان کوتاهی اجرا شد، نتایج بسیار قابل قبولی را ارائه کرد. هگمان و همکاران (۲۰۱۴) نیز نتیجه گرفتند که روش آبشویی FLT نسبت به روش‌هایی که مدت زمان برهم زدن نمونه‌ها ۱۸ ساعت و بیشتر است (SPLP, TCLP, ASTM) در نشان دادن وضعیت ژئوشیمیایی نمونه‌ها بسیار سریعتر و مؤثرتر است.

طبق آزمون TCLP پسماندهای مطالعه شده جزء بقایای پرخطر قرار گرفتند و طبق آزمون SPLP نیز پسماندهای مطالعه شده پتانسیل بالایی برای آلوده سازی منابع آب زیرزمینی و سطحی خواهند داشت. کادمیوم یکی از عناصر بسیار سمی و متحرک در منابع محیط‌زیستی است (Nies, 2003). این عنصر به علت شعاع یونی، بار و ویژگی‌های شیمیایی مشابه

به کلسیم می‌تواند در بسیاری از کانی‌ها جانشین کلسیم شود. بنابراین کادمیوم به راحتی می‌تواند وارد بدن انسان شده و در برخی از قسمت‌ها تجمع کند (Pan *et al.*, 2010). برخلاف برخی فلزات سمی مانند جیوه و آرسنیک، کادمیوم می‌تواند از مسیرهای خاکی مانند سبزیجات وارد بدن انسان گردد (Hajeb *et al.*, 2014). در هر دو پسماند بیشترین مقدار کادمیوم در بخش محلول یافت شد که می‌تواند خطرات بسیار زیادی را برای محیط‌زیست اطراف در پی داشته باشد. جزء تبدالی در اثر تغییرات قدرت یونی محلول از سطوح ذرات جدا شده و وارد محلول می‌گردد و در واقع قدری شوری می‌تواند موجب این اتفاق گردد. جزء کربناتی کادمیوم به تغییرات pH حساس است و اسیدی شدن پسماند موجب جدا

شدن کادمیوم از این بخش می‌شود. کادمیوم مرتبط با اکسیدهای آهن و منگنز به شرایط کاهشی بسیار حساس هستند که در فرآیند انباشت پسماندها بر روی یکدیگر این شرایط را به بهترین صورت برای پسماندها فراهم می‌کنند. اکسیدی شدن شرایط که همواره در سطوح در معرض اکسیژن اتمسفر اتفاق می‌افتد، مسیری بسیار مناسب برای جدا شدن کادمیوم متصل به بخش‌های آلی است (Zimmerman and Weindorf, 2010). طبق شاخص تحرک محاسبه شده هر دو پسماند در گروه بقایای بسیار پرخطر قرار گرفتند. بنابراین نتایج مطالعه حاضر به خوبی تشریح می‌کند که باید اقدامات مناسب حفاظتی برای مدیریت صحیح در انباشت پسماندها سریعاً لحاظ گردد.

References

Alforque, M. 1996. Synthetic Precipitation Leaching Procedure. US EPA (360), 871, 8748.

Allegrini, E., Butera, S., Kosson, D., Van Zomeren, A., VAN DER SLOOT, H. and ASTRUP, T. F. 2015. Life cycle assessment and residue leaching: The importance of parameter, scenario and leaching data selection. Waste Management, 38, 474-485.

Bayliss, C., Bertram, M., Buxmann, K., Gelas, B. D., Jones, S. and Wu, L. 2012. Global Primary Aluminium Industry 2010 Life Cycle Inventory. Energy Technology 2012: Carbon Dioxide Management and Other Technologies. John Wiley and Sons Hoboken USA.

Boonsrang, A., Chotpanarat, S. and Sutthirat, C. 2018. Factors controlling the release of metals and a metalloid from the tailings of a gold mine in Thailand. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 18, 109-119.

Boussen, S., Soubrand, M., Bril, H., Ouerfelli, K. and Abdeljaouad, S. 2013. Transfer of lead, zinc and cadmium from mine tailings to wheat (*Triticum*

aestivum) in carbonated Mediterranean (Northern Tunisia) soils. Geoderma, 192, 227-236.

Cao, C., Zhang, Q., Ma, Z.-B., Wang, X.-M., Chen, H. and Wang, J.-J. 2018. Fractionation and mobility risks of heavy metals and metalloids in wastewater-irrigated agricultural soils from greenhouses and fields in Gansu, China. Geoderma, 328, 1-9.

Cetin, B., Aydilek, A. H. and Li, L. 2014. Trace metal leaching from embankment soils amended with high-carbon fly ash. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 140, 1-13.

Dijkstra, J. J., Van Der Sloot, H. A. and Comans, R. N. 2006. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. Applied Geochemistry, 21, 335-351.

Gitari, W. M., Fatoba, O. O., Petrik, L. F. and Vadapalli, V. R. 2009. Leaching characteristics of selected South African fly ashes: Effect of pH on the release of major and trace species. Journal of Environmental Science and Health Part A, 44, 206-220.

Hageman, P. L., AND Briggs, Paul H., . A Simple

- Field Leach Test for Rapid Screening and Qualitative Characterization of Mine Waste Dump Material on Abandoned Mine Lands Acid Rock Drainage, May 21–24, 2000 2000 Denver, Colorado. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc, p. 1463–1475.
- Hageman, P. L., Seal, R. R., Diehl, S. F., Piatak, N. M. and Lowers, H. A. 2015. Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes. *Applied Geochemistry*, 57, 125-139.
- Hajeb, P., Sloth, J. J., Shakibazadeh, S., Mahyudin, N. and Afsah-Hejri, L. 2014. Toxic elements in food: Occurrence, binding, and reduction approaches. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 457-472.
- Ho, H. H., Swennen, R., Cappuyns, V., Vassilieva, E., Van Gerven, T. and Van Tran, T. 2012. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. *Science of the Total Environment*, 435, 487-498.
- Jones, H. and Boger, D. V. 2012. Sustainability and waste management in the resource industries. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 10057-10065.
- Kaniki, A. T. and 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.
- Komonweeraket, K., Cetin, B., Benson, C. H., Aydilek, A. H. and Edil, T. B. 2015. Leaching characteristics of toxic constituents from coal fly ash mixed soils under the influence of pH. *Waste Management*, 38, 174-184.
- Kosson, D. S., Van Der Sloot, H. A. and Eighmy, T. 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *Journal of Hazardous Materials*, 47, 43-75.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous environmental Geochemistry* Prentice Hall, NJ.
- Lep 1993. Leachate Extraction Procedure. In: environmental protection ACT, G.-W. M. (ed.) Regulation 347. Government of Ontario.
- Li, X.-C., Yang, Z.-Z., Zhang, C., Wei, J.-J., Zhang, H.-Q., Li, Z.-H., Ma, C., Wang, M.-S., Chen, J.-Q. and Hu, J.-W. 2019. Effects of different crystalline iron oxides on immobilization and bioavailability of Cd in contaminated sediment. *Chemical Engineering Journal*, 373, 307-317.
- Liu, B., Peng, T., Sun, H. and Yue, H. 2017. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 171, 160-168.
- Nathan, Y., Dvorachek, M., Pelly, I. and Mimran, U. 1999. Characterization of coal fly ash from Israel. *Fuel*, 78(2), pp.205-213.
- 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, 402-410.
- Nies, D. H. 2003. Efflux-mediated heavy metal resistance in prokaryotes. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 313-339.
- 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, 299-304.
- Pan, J., Plant, J. A., Voulvoulis, N., Oates, C. J. and Ihlenfeld, C. 2010. Cadmium levels in Europe: implications for human health. *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 1-12.
- 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, 310-322.
- Peng, C., Tang, L., Tan, X., Li, Y., Wang, X., Ai, X., Zhou, X., Thunders, M. and Qiu, J. 2017. heavy metal fractionation after application of fermented sludge to soil and its effect on sedum lineare. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26, 810-822.

- Prica, M., Dalmacija, B., Dalmacija, M., Agbaba, J., Krčmar, D., Trickovic, J. and Karlovic, E. 2010. Changes in metal availability during sediment oxidation and the correlation with the immobilization potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 1370-1377.
- Schoenberger, E. 2016. Environmentally sustainable mining: The case of tailings storage facilities. *Resources Policy*, 49, 119-128.
- Sposito, G. and Page, A. L. 1984. Cycling of metal ions in the soil environment. *Metal Ions in Biological Systems*, 18, 287-332.
- Štok, M. and Smodiš, B. 2013. Partitioning of natural radionuclides in sediments around a former uranium mine and mill. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 297, 201-207.
- Sun, W., Ji, B., Khoso, S. A., Tang, H., Liu, R., Wang, L. and Hu, Y. 2018. An extensive review on restoration technologies for mining tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 33911-33925.
- Tessier, A., Campbell, P. G. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Tiruta-Barna, L., Imyim, A. and Barna, R. 2004. Long-term prediction of the leaching behavior of pollutants from solidified wastes. *Advances in Environmental Research*, 8, 697-711.
- Usepa, S. 1986. Test methods for evaluating solid waste: physical/chemical methods. http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/7_series.htm.
- Uba, S., Uzairu, A., Harrison, G.F.S., Balarabe, M.L. and Okunola, O.J., 2008. Assessment of heavy metals bioavailability in dumpsites of Zaria Metropolis, Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, 7(2).
- Wang, J., Wu, Y., Liu, F., Yu, Y., Zeng, L., Qin, Z. and Su, L. 2010. Various pH Values of Extractant Impact on the Leaching Characteristics of Coal Mining Discharge Waste Pollutants. *Journal of Agro-Environment Science*, 29, 1144-1149.
- Wang, X., Liu, Y., Zeng, G., Chai, L., Xiao, X., Song, X. and Min, Z. 2008. Pedological characteristics of Mn mine tailings and metal accumulation by native plants. *Chemosphere*, 72, 1260-1266.
- 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, 509-526.
- Zimmerman, A. J. and Weindorf, D. C. 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*.