

مساهمة في توصيف خام البيريت في محافظة طرطوس ودراسة بعض العوامل المؤثرة على إنحلاليته

د. أريج عدرة*

د. محمد غفر**

علي زهيري***

(تاريخ الإيداع 24 / 6 / 2020. قُبِلَ للنشر في 26 / 10 / 2020)

□ ملخص □

تم في هذا البحث توصيف خام البيريت الطبيعي الموجود في محافظة طرطوس عن طريق دراسة العينتين المأخوذتين من موقع حصن سليمان - صافيتا (A) ومنطقة القدموس (B)، بالإضافة إلى دراسة الشروط المثلى لإنحلالية البيريت (درجة pH - الزمن - الكمية) بالشروط الهوائية.

أوضحت نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) أن العينة (A) مؤلفة بشكل رئيس من فلز البيريت ولا تحوي شوائب، بينما العينة (B) مؤلفة من فلز البيريت المترافق مع فلز الكالسيت بنسبة قليلة، وقد تم تأكيد هذه النتائج بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمجهر الاستقطابي (PLM). كما تراوحت نسبة الحديد في العينتين (A وB) بين (42.6 - 43 %) ونسبة الكبريت بين (40 - 53.7 %).

بالنسبة لإنحلالية البيريت، أظهرت النتائج أن البيريت المأخوذ من حصن سليمان (A) يبدأ بالانحلال عند قيم pH أقل من 4,5، وزمن التماس حوالي 6 ساعات. وبمقارنة نتائج العينة (A) مع العينة (B) نجد أن إنحلالية العينة (A) كانت أقل بحوالي ثلاث أضعاف من إنحلالية العينة (B) وذلك يعزى إلى أن العينة (A) تحوي خام بيريت نقي ومتبلور بشكل جيد بينما العينة (B) تحوي خام بيريت غير نقي ومترافق مع الكالسيت الذي يزيد من سرعة إنحلاليته.

الكلمات المفتاحية: البيريت، خصائص تركيبية، خصائص كيميائية، إنحلالية، حصن سليمان، القدموس.

* مدرس - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية.

** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية.

*** طالب ماجستير - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية. Email: ali.zhairy@gmail.com

Contribution to the Characterization of Pyrite Ore in Tartous Governorate, and a Study of some Factors Affecting its Dissolution

Dr. Areej Adra*
Dr. Muhammad Ghafar**
Ali Zhairy***

(Received 24 / 6 / 2020. Accepted 26 / 10 /2020)

□ ABSTRACT □

In this research, the natural pyrite ore found in Tartous Governorate was described by studying the two samples taken from Hosn Suleiman -Safita (A) and Al Qadmous (B) area, in addition to studying the optimum conditions for pyrite dissolution (pH - time - quantity) with aerobic conditions.

The results of X-ray diffraction (XRD) showed that the sample (A) is mainly composed of pyrite mineral and does not contain impurities, while sample (B) is composed of pyrite mineral combined with a small amount of calcite mineral, and these results were confirmed by the result of (FTIR) infrared spectroscopy and Polarised light microscopy (PLM). The iron percentage in the two samples (A, B) is ranged between (42.6 – 43%) and the sulfur percentage is between (40 – 53.7%).

With regard to pyrite dissolution, the results showed that pyrite taken from Hosn Suleiman (A) begins to dissolve at pH values less than 4.5, and the contact time is about 6 hours. By Comparing the results of sample (A) with sample (B), we found that the dissolution of sample (A) was about three times less than the dissolution of sample (B), and this is due to the fact that sample (A) contains pure and well crystallized pyrite ore while sample (B) contains pyrite combined with calcite, which increases its solubility.

Keywords: pyrite, structural properties, chemical properties, solubility, Hosn Suleiman, Al Qadmous.

* Assistant Professor - Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Associate Professor - Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

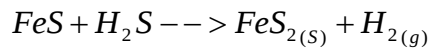
*** Postgraduate Student (MSc) - Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University, Lattakia, Syria. E-mail: ali.zhairy@gmail.com

مقدمة:

البيريت (الذهب الكاذب)، المكون كيميائياً من كبريتيد الحديد (FeS_2)، هو أحد معادن الكبريتيد الأكثر وفرة على سطح الأرض، ويمثل خزان مهم للحديد والكبريت داخل قشرة الأرض، حيث تبلغ نسبة الحديد في بعض الخامات الحاوية على البيريت (39.3 - 45.9 %) كما تبلغ نسبة الكبريت (45.18 - 53.8 %) [3,2,1]. يتميز البيريت بلون نحاسي أصفر مع بريق معدني ساطع يتبلور بالفئة المكعبة كما هو موضح بالشكل (1)، لذلك فهو متساوي الخواص الضوئية وله مقدرة انعكاس عالية تصل إلى 55%، وذو وزن نوعي حوالي 5.2 gr/cm^3 ، وتتراوح القساوة المطلقة بين $1144-1374 \text{ gr/mm}^2$ ، كما أنه يمتلك مساحة سطحية نوعية قليلة تقدر بـ $4.27 \text{ m}^2/\text{gr}$ [5,4]. كان يخطأ بعض المنقبين وعمال المناجم قديماً بين البيريت والذهب لذلك سُمي بالذهب الكاذب فهو أقل وزناً وكثافة من الذهب وأكثر قساوة، ولكنه يعد فلز دال على وجود الذهب. يستخدم كمصدر للكبريت والحديد وفي صناعة حمض الكبريت (H_2SO_4) وفي إزالة العديد من الملوثات مثل الزئبق [5] واليورانيوم [6] والكروم [8,7]، ويستخدم كحجر كريم في صناعة المجوهرات.

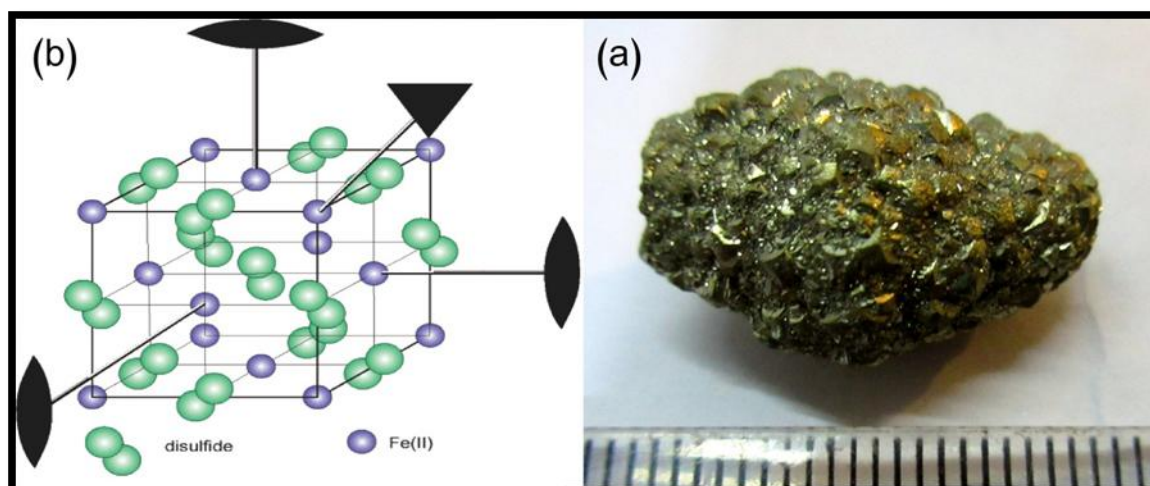
يتواجد البيريت في الأنواع المختلفة من الصخور النارية- الرسوبية- المتحولة، إما على شكل عروق فلزية ناتجة عن ملئ الفراغات والشقوق الصخرية أو على شكل طبقات أو كتل فلزية ومرتافق مع العديد من الفلزات مثل السفاليريت (ZnS)، الكالكوبيريت ($FeCuS$)، الغالينا (PbS)، الكوارتز (SiO_2)، السيدريت ($FeCO_3$) أو الكالسيت ($CaCO_3$)، ومن أهم الشوائب الداخلة بتركيبه النيكل، النحاس، الزرنيخ والذهب [10,9].

يعود منشأ توضع البيريت لمحاليل معدنة ذات صفة غازية-هيدروترمالية ودرجات حرارة عالية:



حيث ترتبط توضع البيريت مع التشكيلات والكتل الصخرية البازلتية الزيوليتية ذات المنشأ البركاني تحت البحري التابعة لمراحل مبكرة من تطور الجيو سنيكليال. قدم العالم الروسي Zavarecky فرضية حول منشأ الخامات البيريتية: حيث بين أنها تتشكل نتيجة لعمليات الإستعاضة الهيدروترمالية على المحاليل الناتجة عن تقاضل وتبلور الماغما الحامضية التي تشكل الصخور الغرانيتية الموجودة في المعقدات البركانية. وأن هذه الخامات تملأ الفراغات الصخرية الموجودة في الصبات البركانية وفي الصخور الرسوبية المرافقة لها. وفقاً لهذه الفرضية، فإن المحاليل الهيدروترمالية المتشكلة بعد الإنبثاقات البركانية تتغلغل في الأجزاء المهمشة من خلال عمود الصخور البركانية - الرسوبية غير المعدنة ويؤدي هذا التغلغل لحدوث تغيرات في التركيب الكيميائي والفلزي للصخور كما يؤدي لتشكل التوضعات والخامات البيريتية المشتتة ذات محتوى فلزي متدني. وعندما تصل المحاليل السابقة إلى أسفل الأحواض الجيوسكلانية ونتيجة لعمليات التبريد التي تتعرض لها فإنها توضع حمولتها في الفراغات والشقوق الصخرية وتشكل توضعات وخامات البيريتية الكتلية والتي تحوي خامات ذات محتوى فلزي مرتفع [11].

توجد توضعات للبيريت في سورية في محافظتي طرطوس (صافيتا- القدموس) والسويداء ولكنها تعد توضعات غير اقتصادية حسب المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية، ففي منطقتي صافيتا والقدموس تأخذ توضعات البيريت شكل عروق فلزية تشكلت خلال فترة البركة الحديثة (عمر بليوسين N_2) وتكون مألئة للفراغات والشقوق في الصخور الرسوبية الحاضنة لها وهي عبارة عن صخور مارلية خضراء تعود لعمر (الألبان C_3) [12]. وقد تم اختراق التشكيلة من خلال آبار يدوية على أعماق (5-10)م لسكان المنطقة.



الشكل (1): يوضح صورة لعينة خام البيريت المأخوذة من موقع حصن سليمان/صافيتا/ - محافظة طرطوس (a), والبنية البلورية المكعبة لفلز البيريت (b) [4].

أهمية البحث وأهدافه:

تتجلى أهمية البحث في توصيف خامة طبيعية موجودة في سورية لم تتم دراستها بشكل موسع سابقاً والاستفادة منها على الصعيدين الاقتصادي والبيئي. ومن هنا أتت أهداف الدراسة في:

- 1- توصيف خام البيريت الطبيعي.
- 2- دراسة بعض العوامل المؤثرة على إنحلالية البيريت (درجة الحموضة pH - الزمن - الكمية).

طرائق البحث ومواده:

1. تحضير عينات البيريت وتوصيفها:

تم الحصول على عينات من البيريت من موقع حصن سليمان - منطقة صافيتا (A) وقرية كاف الجاع في منطقة القدموس (B) في محافظة طرطوس. حضرت عينات البيريت في ظروف هوائية (مؤكسجة)، حيث طحنت العينات مع الإيتانول بمطحنة من العقيق، ثم نخلت بمناخل ذات مقاييس حبيبية مختلفة ($V_s = 53, 100, 250 \mu m$) وحفظت بعبوات محكمة الإغلاق، تمهيداً لتوصيفها وتحديد خصائصها، حيث استخدمت عدة طرائق لدراسة كلا العينتين B, A من الناحية التركيبية-الفلزية، والكيميائية:

- خللت العينات فلزياً بغية تحديد الأطوار الفلزية بشكل دقيق ومفصل باستخدام جهاز قياس إنعراج الأشعة السينية بطريقة المسحوق Powder X ray Diffraction (XRD) من ماركة (Philips) (المؤسسة العامة للجيولوجيا-دمشق)، تم توليد الأشعة باستخدام مصعد نحاس بطول موجة $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ضمن مجال لزوايا الانعكاس ($2\theta = 10^\circ - 70^\circ$).

- كما استخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier-transform infrared spectroscopy من ماركة (Jasco 410) في المجال ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) (كلية العلوم-جامعة تشرين) لتحديد الزمر الوظيفية الموجودة

في عينات البيريت، تم تحضير العينة للقياس بمزج (1mg) من مسحوق العينة مع (200mg) من مادة KBr وذلك لتشكيل قرص شفاف عن طريق الكبس بضغط كبير.

- خلّلت العينات بتروغرافياً باستخدام المجهر الاستقطابي بالضوء النافذ من نوع (scomp-35) والمزود بكاميرا ديجتال نوع Nikon (كلية العلوم جامعة تشرين). صنعت شرائح صخرية بثخانة (0.5cm) لدراسة العينة المرجعية وذلك قبل السحق بالضوء المستقطب بوضعية مقطبين متعامدين بتكبير (10X10).

- حُدد محتوى عينات البيريت من الحديد والكبريت (%) من خلال تهضيم (0.1g) من البيريت في مزيج من 2.5ml حمض الازوت (80%) و 10 ml حمض كلور الماء (35%) و 3 ml ماء أكسجيني (35%)، تم تمديد المحلول لحجم 100 ml بماء ثنائي التقطير، ثم حدد المحتوى من الحديد من خلال المعايرة بإيتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) بوجود مشعر من حمض الساليسليك ومحلول موقى من خلات الصوديوم لضبط درجة الحموضة عند pH=2-3، أما المحتوى من الكبريت، تم تحديده من خلال إضافة محلول كلوريد الباريوم للمزيج من أجل ترسيب الكبريت على شكل كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) بعد أن تمت أكسدته خلال التهضيم إلى كبريتات (SO_4^{2-})، ومن ثم تم حساب نسبة الكبريت من خلال حساب وزن الراسب (g).

2.دراسة العوامل المؤثرة على انحلالية البيريت:

تم خلط (0.01 g) من البيريت بحجم حبيبي أقل من $53 \mu m$ مع 100 ml من محلول حمضي تم تحضيره باستخدام حمض الكبريت (H_2SO_4) بتركيز 3Mol/L في عبوات زجاجية سعة 250 ml، وتمت عملية الخلط باستخدام هزاز ميكانيكي، وفصلت الأطوار بالترشيح ($0.45 \mu m$) على قمع بوخنر، ثم حُدد تركيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) من خلال تعقيده بالكاشف 1,10-فينانثرولين (phenanthroline-1,10)، حيث يتشكل معقد بلون برتقالي محمر، والذي يمكن قياسه بجهاز المطيافية الضوئية (spectrophotometer) عند طول موجة 510nm، من خلال تحضير سلسلة من التراكيز للحديد الثنائي (Fe^{+2}) (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2.5)ppm حيث تم رسم العلاقة الخطية بالاعتماد على الامتصاصية كتابع للتركيز [13]. دُرِس تأثير العوامل التالية بالنسبة للعينة A (من موقع حصن سليمان):

تغيرات تركيز الحديد الثنائي كتابع لدرجة الحموضة والمجال المأخوذ لدرجة pH:

$$pH=(1.27-1.7-2-2.3-2.67-3-3.6-4.5)$$

تغيرات تركيز الحديد الثنائي كتابع للزمن Time=(0.25-0.5-1-2-3-4-5-6-14-24) hour

تغيرات تركيز الحديد الثنائي كتابع لكمية البيريت pyrite=(0.1-0.2-0.5-1-2-5-10)g/L

ثم بعد ذلك، تمت المقارنة بين العينة (A) من حصن سليمان والعينة (B) من القدموس من حيث تغير تراكيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) الناتج عن الانحلالية كتابع لكمية البيريت بعد تثبيت درجة الحموضة وزمن التماس اللذان حددا من دراسة انحلال العينة (A).

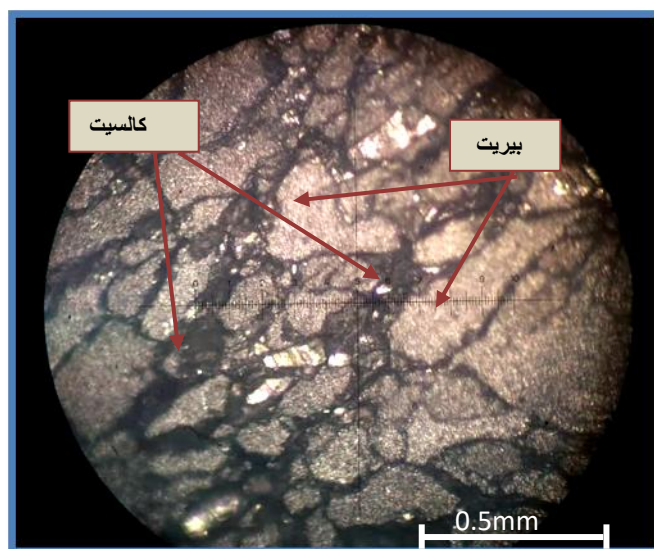
النتائج والمناقشة:

1.توصيف خام البيريت:

أظهرت التحاليل الكيميائية بأن النسبة المئوية للحديد كانت في عينة حصن سليمان (A) ($Fe=43\%$)، وفي عينة القدموس (B) ($Fe=42.6\%$)، بينما النسبة المئوية للكبريت كانت في عينة حصن سليمان ($S=40\%$)، وفي عينة

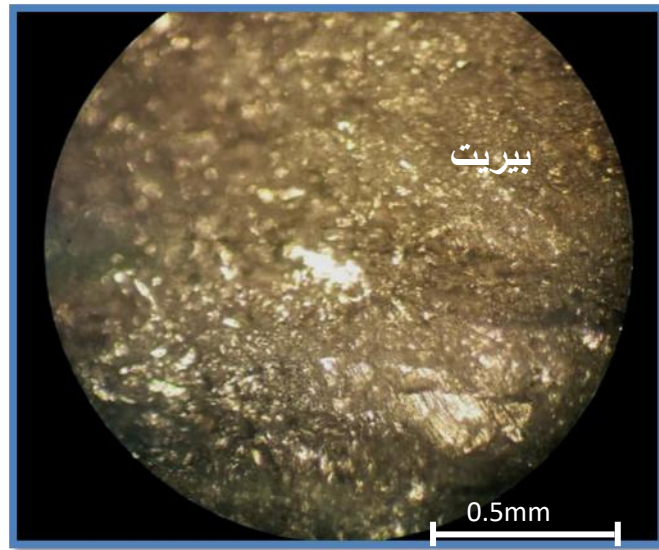
القدموس ($S=53.7\%$). تعد هذه النسب مقارنة لنسب الحديد والكبريت في البيريت الطبيعي والبيريت المُصنع حيث يتراوح الحديد بين (39.3 - 45.9 %) والكبريت بين (45.18 - 53.8 %) حسب دراسات سابقة [1,2,3].

-تم فحص العينتين (B,A) المأخوذتين من حصن سليمان و القدموس بتروغرافياً باستخدام المجهر الانعكاسي بالضوء المستقطب المنعكس، حيث وُجد بأنها مؤلفة من فلز البيريت بشكل رئيس، كما هو واضح بالشكلين (2,3)، يُظهر المقطع المصقول (polished section) للعينه المرجعية B (القدموس) الشكل (2)، فلز البيريت (FeS_2) ذو شدة الانعكاس الجيدة (~54%)، فيبدو مضيئاً نسبياً ويظهر منتشراً على كامل العينة ما يدلّ على أنها مأخوذة من جسم معدني سولفيدي هيدروترمالي المنشأ وعلى أعماق قريبة من السطح (5 - 10 م) ومترافق مع الإنبثاقات البركانية المجاورة في المنطقة (منشأ هيدروترمالي بركاني)، وتمتلئ الفراغات عرقية الهيئة ما بين بلورات البيريت بفلز الكالسيت هيدروترمالي المنشأ والذي عادة ما يتشكّل في درجات حرارة منخفضة نسبياً (ما بين 200°م و 50°م)، ويبدو قاتم اللون نظراً لمعامل الانعكاس المنخفض فيه. يظهر فلز آخر أكثر سطوعاً من البيريت متناثراً ضمن العينة بنسبة ضئيلة (غير قابل للتحديد)، وتظهر التوائم على سطحه متمايزة بعصابات متناوبة مضيئة وقاتمة بالإضافة إلى ملاحظة نثرات فلزية ساطعة قد تعود لنفس الفلز. إن وجود فلز أكثر سطوعاً من البيريت في نفس العينة يجعل الأخير يبدو أكثر قتامة من لونه الأصلي بالمقارنة مع كونه وحيداً في العينة.



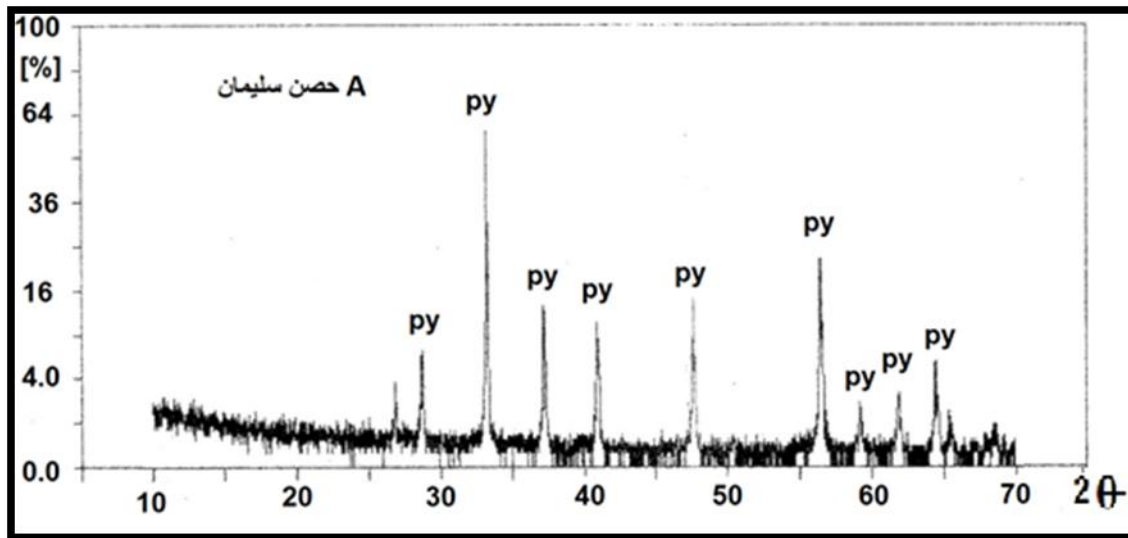
الشكل (2): المقطع المصقول للعينه المرجعية (B) المأخوذة من القدموس والمدرسة بالمجهر الانعكاسي بالضوء المستقطب المنعكس بتكبير (10X10).

بينما يظهر المقطع المصقول للعينه (A) بالشكل (3) فلز البيريت (FeS_2) بدرجة سطوع أعلى مما هو عليه في العينة السابقة (B) نظراً لكونه وحيداً في العينة، أي أنها مؤلفة بالكامل من البيريت، ويدلّ التباين في درجة السطوع ومدى الوضوح ضمن العينة إلى عدم تجانس سطحها أثناء عملية الشدّ والصقل.

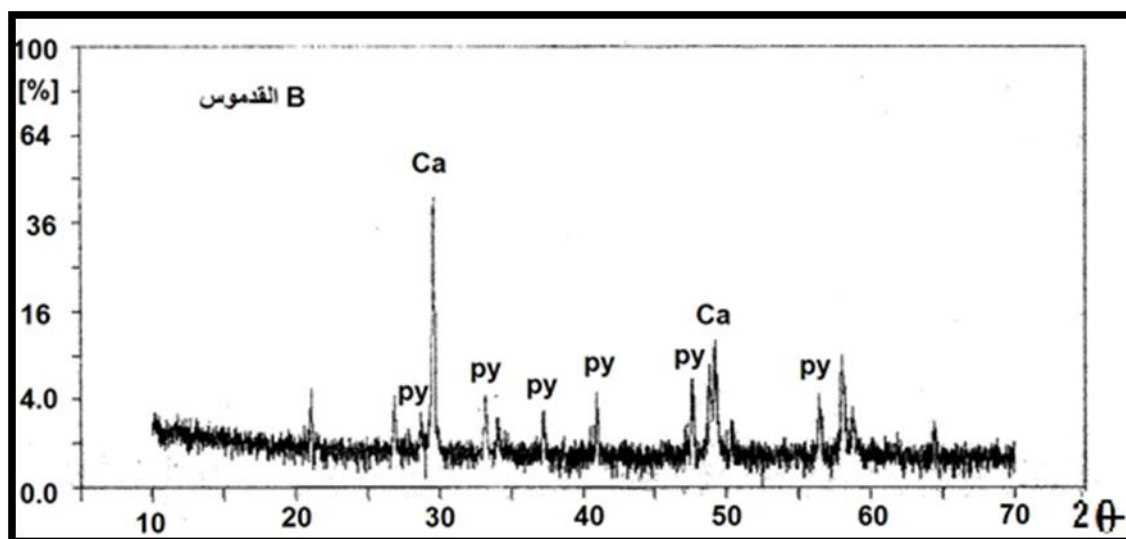


الشكل (3): المقطع المصقول للعينة المرجعية (A) المأخوذة من حصن سليمان والمدروسة بالمجهر الانعكاسي بالضوء المستقطب المنعكس بتكبير (10X10).

-تم تحديد هوية الأطوار الفلزية من خلال تحليل طيوف إنعراج الأشعة السينية (XRD) للعينتين المدروستين (B,A) بالإستناد إلى قيم كل من زوايا الإنعكاس (2θ) والتباعد الذري (d) وقيم قرائن ميللر (hkl) المأخوذة من طيف الإنعراج مباشرة كما بالشكلين (5,4)، حيث نلاحظ في عينة حصن سليمان (A) وجود طور فلزي وحيد هو البيريت وهذا متوافق مع طيف البيريت القياسي [1]، في المقابل عينة القدموس (B) تميزت بوجود طورين البيريت كفلز رئيس والكالسيت كفلز ثانوي [14]. وهذا يتوافق مع نتائج الدراسة البتروغرافية السابقة.



الشكل (4): طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) لعينة حصن سليمان (A).
(حيث py يمثل البيريت).



الشكل (5): طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) لعينة القدموس (B)
(حيث py يمثل البيريت، Ca يمثل الكالسيت).

-يُبدى طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) المقاس للعينة (B) عدة نماذج من الاهتزاز على المستوى الذري حسب القيم الخمس المشار إليها بالشكل (6):

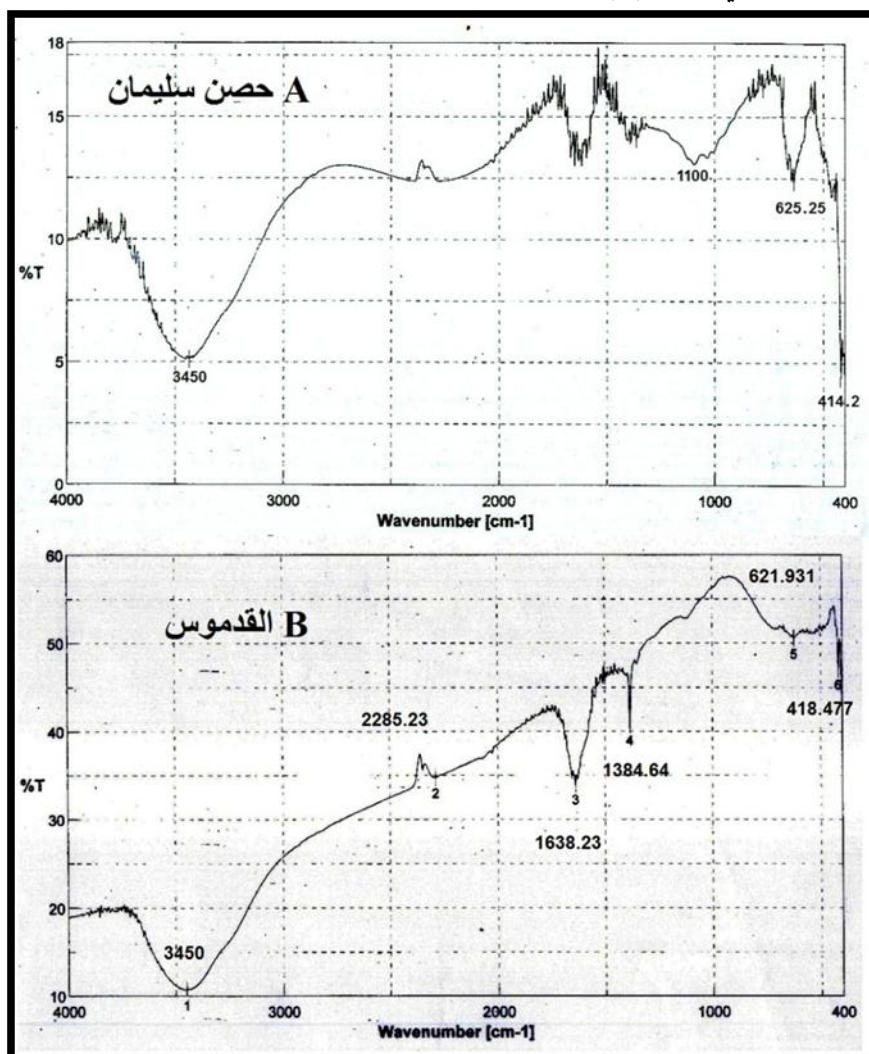
تشير القمة عند القيمة (3450.0 cm^{-1}) إلى نموذج اهتزاز شدي (امتطاطي) متناظر (Symmetric Stretching) لرابطة الهيدروجين مع مجموعة الهيدروكسيل (H-OH) تدل على وجود رطوبة في العينة [15]. وتشير القمة عند القيمة (1638 cm^{-1}) إلى نموذج اهتزاز لمجموعة الكربونيل (C=O) تدل على وجود كالسيت أو غاز ثنائي أكسيد الكربون الممتز على البيريت [16]، والقمة عند القيمة (1348 cm^{-1}) إلى نموذج اهتزازي شدي لمجموعة الكربونات (COO-) تدل أيضاً على وجود كالسيت [15].

بالمقابل القمة عند القيمة (621 cm^{-1}) تشير إلى نموذج اهتزاز شدي (امتطاطي) غير متناظر (Vibration asymmetric binding) لرابطة (Fe-S) (S-S) [17] وأيضاً لرابطة (FeSO₄) [18] تدل على وجود البيريت في العينة، كما يدل وجود الكبريتات على تأكسد جزء من البيريت بفعل الرطوبة والهواء، والقمة عند القيمة (418 cm^{-1}) تشير إلى نموذج اهتزاز شدي متناظر (Vibration binding) لمجموعة (S-S) تدل على وجود البيريت في العينة [18].

أما بالنسبة للعينة (A) المأخوذة من حصن سليمان، تدل النتائج على وجود أربع قمم كما في الشكل (6): القمة الأولى عند القيمة (3450.0 cm^{-1}) تشير إلى مجموعة الهيدروكسيل (H-OH) التي تدل على وجود رطوبة في العينة [15]، والثانية عند القيمة (1100 cm^{-1}) تشير لوجود الرابطة (Fe=S) التي تدل على وجود كبريتيد الحديد في العينة [17]، والثالثة عند القيمة (625.25 cm^{-1}) والرابعة عند القيمة (414.2 cm^{-1}) المميزتان لرابطة البيريت (Fe-S) (S-S) [18,17].

ومن خلال المقارنة بتحليل طيف الأشعة تحت الحمراء بين عینتي حصن سليمان (A) وعينة القدموس (B) نجد أن العینتين تحويان روابط تدل على وجود البيريت، ولكن يظهر أن عينة حصن سليمان أكثر نقاوة من عينة القدموس التي

تحتوي على الكالسيت. كما أن العينتين قد تعرضتا قليلاً للأكسدة نتيجة العمل في ظروف مؤكسجة حيث يستدل على ذلك من وجود الكبريتات كما في العينة (B).



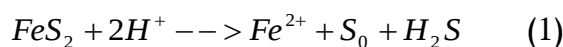
الشكل (6): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينة (A) المأخوذة من حصن سليمان والعينة (B) المأخوذة من القدموس مع قيم الروابط على كل قمة.

2. العوامل المؤثرة على انحلالية خام البيريت:

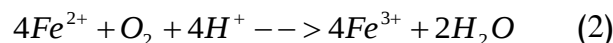
1.2. تأثير درجة حموضة الوسط:

وجد من دراسة إنحلالية البيريت مع تغير قيم الـ pH أن قيمة الحموضة التي يبدأ عندها انحلال بيريت حصن سليمان (A) هي عند قيم أقل من 4.5، حيث يبدأ الانحلال عند قيمة pH=4 ويكون تركيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) عند هذه القيمة يساوي 0.2 ppm ويزداد بشكل متدرج مع انخفاض الـ pH ليصل إلى تركيز 1.03 ppm عند قيمة pH تساوي 1.27 كما يظهر بالشكل (7). وهذا يتوافق مع دراسات سابقة حيث وجد أنه بانخفاض قيمة الـ pH يزداد انحلال البيريت سواء بظروف هوائية [5] أو لاهوائية [8] حيث أنه بالوسط الحمضي القوي هو الوسط الذي يبدأ به تفكك

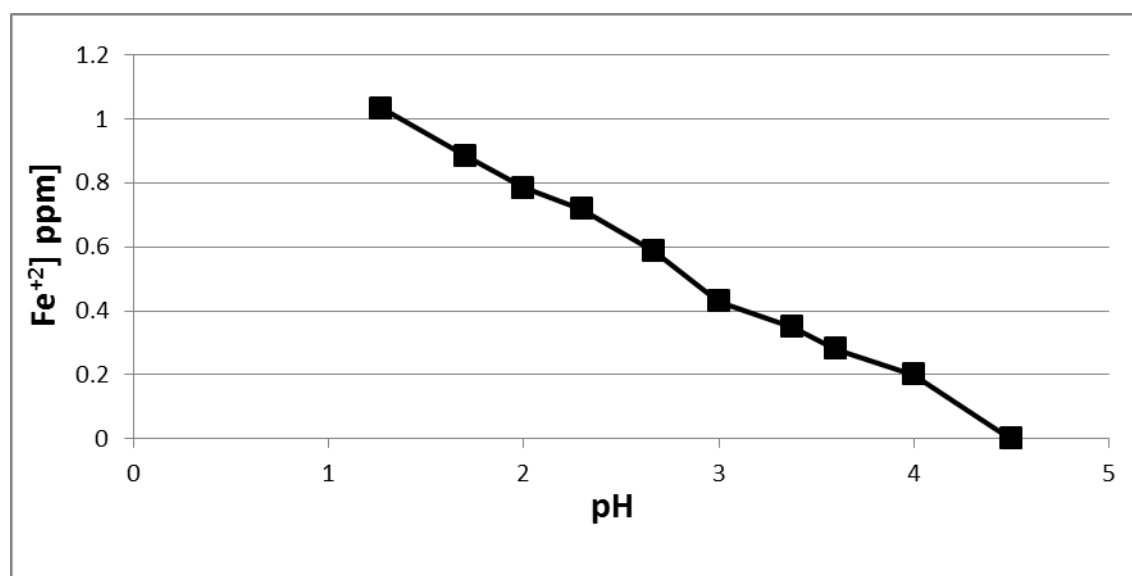
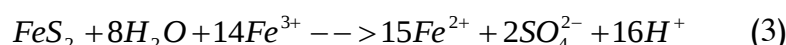
البيريت بفعل شوارد الهيدروجين الموجبة (H^+) التي تحطم البنية البلورية للبيريت محررة شوارد الحديد الثنائي (Fe^{+2}) وفق المعادلة التالية [18]:



حيث يمكن أن تختلف نواتج الانحلال باختلاف الشروط (الأكسدة والإرجاع), فوجود الأوكسجين المنحل يتأكسد الحديد الثنائي (Fe^{+2}) إلى الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) الذي يمكن أن يترسب على شكل هيدروكسيدات لاحقاً وفق المعادلة (2):



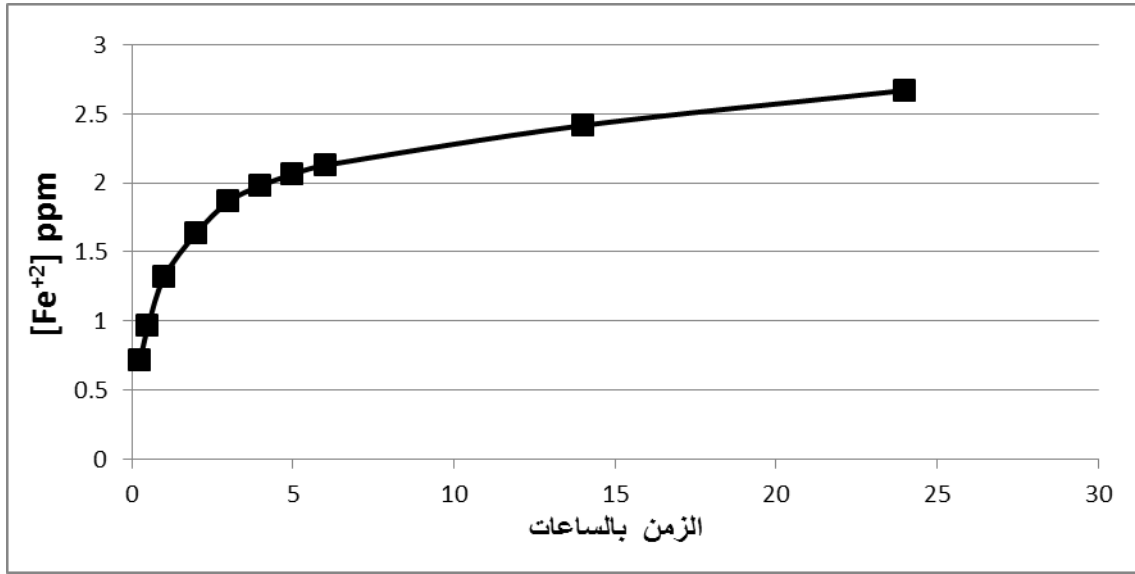
وقد يحدث إرجاع للحديد الثلاثي (Fe^{+3}) في المحلول بواسطة الكبريتيد (S^{-2}, S^{-1}) الموجود في البيريت وتحرر الكبريتات (SO_4^{-2}) وفق المعادلة (3):



الشكل (7) تغير تركيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) كنسبة لدرجة pH حيث الحجم الحبيبي=53 μm , كمية البيريت=0.01g, حجم المحلول=100ml.

2.2 تأثير زمن التماس:

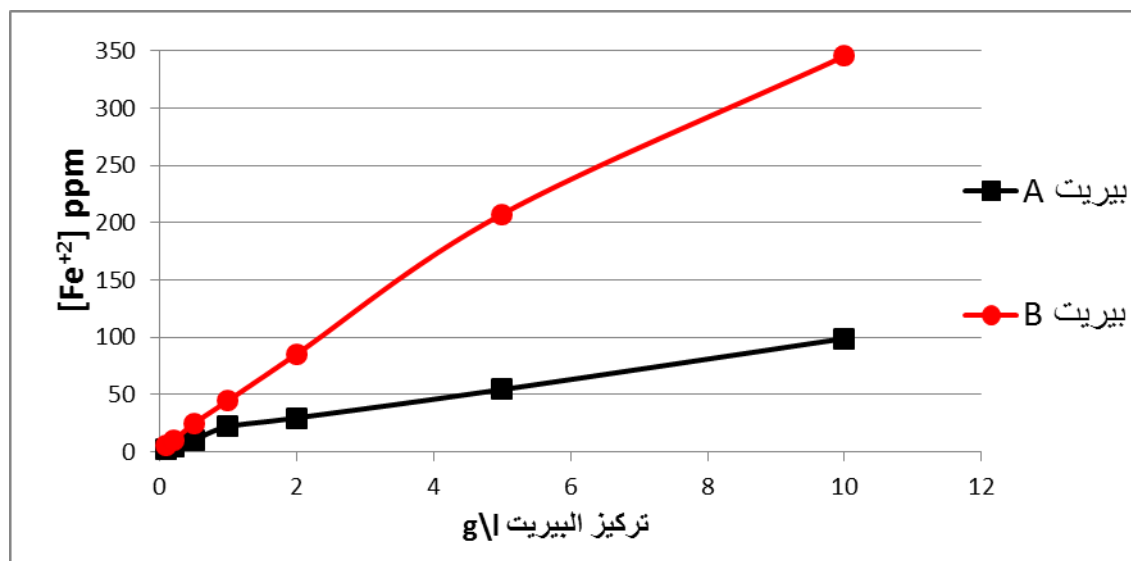
تمت دراسة تغير تراكيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) الناتج عن انحلال البيريت بتغير الزمن عند قيمة pH=2.36 كما في دراسات سابقة [18,19,20], حيث يظهر من الشكل (8) أن الانحلال يتزايد بشكل متدرج بدءاً من زمن ربع ساعة وحتى زمن ست ساعات, ثم يصبح التزايد بطيئاً, ويمكن أن يعزى ذلك إلى حدوث حالة توازن في الجملة ناجمة عن أكسدة الحديد الثنائي Fe^{+2} بواسطة أكسجين الهواء كما في المعادلة (2), ومن ثم اعاده امتزاز الحديد الثلاثي Fe^{+3} الناتج على سطح البيريت [19] وإرجاعه بواسطة الكبريتيد S^{-1} الموجود في البيريت وفق المعادلة السابقة (3). وفي دراسات أخرى وجد أن زمن التماس يمكن أن يكون أقل من ذلك ويكون بحدود ساعتين [2,18] أو أربع ساعات [19], ويمكن أن يصل إلى عدة أيام [20], ويعزى الفرق بالزمن إلى اختلاف نوعية البيريت واختلاف الشوائب الموجوده فيه.



الشكل (8) : تغير تركيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) كتابع للزمن حيث
 $pH=2.36$, حجم المحلول = 100ml, كمية البيريت = 0.01g, الحجم الحبيبي = 53 μm

3.2. تأثير كمية البيريت:

تمت المقارنة بين بيريت حصن سليمان (A) وبيريت القدموس (B) من حيث تغير تراكيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) الناتج كتابع لكمية البيريت حيث أظهرت النتائج كما في الشكل (9) أنه عند قيم تراكيز منخفضة للبيريت أقل من (1g/L) كانت تراكيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) المتحرر ضئيلة أقل من (10 ppm) للعينة (A) وأقل من (25 ppm) للعينة (B). وعند مجال تراكيز مرتفعة للبيريت (1-10g/L) كانت تراكيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) المتحرر مرتفعة تراوحت ما بين (22-99 ppm) للعينة (A) وما بين (44-345 ppm) للعينة (B). نلاحظ بأن تراكيز الحديد الثنائي المتحرر تتزايد مع زيادة كمية البيريت، ويظهر بأن تراكيز (Fe^{+2}) في بيريت منطقة القدموس (B) كانت أكبر بضعفين إلى أربع أضعاف من تراكيز (Fe^{+2}) في بيريت موقع حصن سليمان، ويعود ذلك إلى أن خام بيريت منطقة القدموس (B) غير نقي، حيث يحوي على شوائب من الكالسيت التي تزيد من انحلالية البيريت نتيجة تحرر الكربونات [21]، وبيريت حصن سليمان (A) نقي ومتبلور بشكل جيد.



الشكل (9) تغير تركيز الحديد الثنائي (Fe^{+2}) كنابع لكمية البيريت حيث
الحجم الحبيبي = 53 μm , كمية البيريت = 0.01 gr, حجم المحلول = 100 ml, pH = 2.36, الزمن = 6 ساعة

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- وجد من خلال هذا البحث أن خام البيريت المأخوذ من موقع حصن سليمان (A) /صافيتا/ مؤلف من فلز البيريت بشكل رئيسي ولايحتوي شوائب, كما ظهر في تحاليل (XRD). بينما خام البيريت المأخوذ من منطقة القدموس (B) مؤلف من فلز البيريت المترافق مع فلز الكالسيت بنسبة قليلة. وهذا ما أكدته كذلك الدراسة البتروغرافية وتحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
- كانت نسبة الحديد في بيريت حصن سليمان 43% بينما في بيريت القدموس 42,6% ونسبة الكبريت في بيريت حصن سليمان 40% بينما في بيريت القدموس 53,7%.
- بدأت انحلالية البيريت تبدأ عند قيم pH أقل من 4,5, وزمن تماس يقدر بـ 6 ساعات.
- كانت انحلالية خام بيريت حصن سليمان (A) أقل بحوالي ثلاث أضعاف من انحلالية بيريت القدموس (B) وذلك يعزى لأن بيريت (A) نقي ومتبلور جيدا بينما بيريت (B) غير نقي ومترافق مع الكالسيت الذي يزيد في سرعة انحلاليته.

التوصيات:

- إمكانية استخدام البيريت في عمليات الأكسدة والإرجاع لتقليل سمية بعض العناصر الثقيلة في الطبيعة.
- تحديد محتوى الشوائب الموجودة في البيريت كالزنك (Zn), والنحاس (Cu), والذهب (Au).
- إجراء دراسة جيولوجية وجوفيزيائية موسعة لتحديد الكميات المأمولة من البيريت في سورية.

References:

- [1] HORN, Y. S; HORN, Q. C. *Chemical, structural and electrochemical comparison of natural and synthetic FeS₂ pyrite in lithium cells*. Electrochimica Acta U.S.A, 46, 2001, 2613-2621.
- [2] DESCOSTES, M; VITORGE. P; BEAUCAIRE. C. *Pyrite dissolution in acidic media*. Geochimica et Cosmochimica Acta U.S.A, Vol. 68, No. 22, 2004, 4559-4569.
- [3] USTUNDAG, Z; USTANDAG, I; KADIOGLU, Y. K. *Multi-element analysis of pyrite ores using polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. Applied Radiation and Isotopes turkey, 2007, 809-813.
- [4] RICKARD, D; LUTHER, G. W. *Chemistry of Iron Sulfides*. Chemical Reviews UK, Vol. 107, No. 2, 2007, 514-562.
- [5] GHAFAR, M; MOHAMED, R. *Contribution to the purification of industrial water of mercury by pyrite*. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies-Engineering Sciences Series Syria, Vl. 35, No. 1, 2013, 243-254.
- [6] YANG, Z; KANG, M; MA, B; XIE, J; CHEN, F; CHARLET, L; LIU, C. *Inhibition of U (VI) Reduction by Synthetic and Natural Pyrite*. Environmental science & Technologie France, Vol. 48, 2014, 10716-10724.
- [7] KANTAR, C; ARI, C; KESKIN, S; DOGAROGLU, Z. G; KARADENIZ, A; ALTEN, A. *Cr (VI) removal from aqueous systems using pyrite as the reducing agent: Batch, spectroscopic and column experiments*. Journal of Contaminant Hydrology Turkey, 174, 2015, 28-38.
- [8] HOUDA, Z; WANG, Q; WU, Y; XU, X. *Reduction Remediation of Hexavalent Chromium by Pyrite in the Aqueous Phase*. Journal of Applied Sciences China, Vol. 7, No. 11, 2007, 1522-1527.
- [9] SANTOS, E. C. D; SILVA, J. C. M; DUARTE, H. A. *Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium*. Physical Chemistry Brazil, 120, 2016, 2760-2768.
- [10] MORIN, G; NOEL, V; MENGUY, N; BREST, J; BAPTISTE, B; THARAUD, M; ONA-NGUEMA, G; IKOGOU, M; VIOLLIER, E; JUILLOT, F. *Nickel accelerates pyrite nucleation at ambient temperature*. Geochemical perspectives letters France, 5, 2017, 6-11.
- [11] KOJA, MOHAMMED. *Economic Geology*, Tishreen University Publications, Syria, 2005, 546.
- [12] SHABBO, Y; JACK, A; BALBAKY, M. *The Geology of Syria. Explanatory Notes on Geological Map of Syria, scale 1:50000, sheets (Khadmous, Safita)*. Ministry of industry, S.A.R, 1979.
- [13] HARVEY, A.E; SMART, J.A; AIMS, E.S. *Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron (II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline*. Analytical chemistry USA, Vol.27, No.1, 1955, 26-29.
- [14] KONTOYANNIS, C.G; VAGENAS, N.V. *Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy*. the analyst, Greece, 125,2000,251-255.
- [15] CALDEIRA, C.L; CIMINELLI, V.S.T; DIAS, A; OSSEO-ASARE, K. *Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer*. International Journal of Mineral Processing Brazil, 72, 2003, 373-386.
- [16] HE, H; ZHANG, C.G; XIA, J.L; PENG, A.A; YANG, Y; JIANG, H.C; ZHENG, L; MA, C.Y; ZHAO, Y.D; NIE, Z.Y; QIU, G.Z. *Investigation of Elemental Sulfur Speciation Transformation Mediated by Acidithiobacillus ferrooxidans*. Curr Microbiol China, 58, 2009, 300-307.

- [17] KHABBAZ, M; ENTEZARI, M. H. *Simple and versatile one-step synthesis of FeS₂ nanoparticles by ultrasonic irradiation*. Journal of Colloid and Interface Science Iran, 420, 2016, 204-210.
- [18] EVANGELOU, V.P; ZHANG, Y.L. *A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology U.S.A, Vol.25, No.2, 141-199.
- [19] DEMOISSON, F; MULLET, M; HUMBERT, B. *Pyrite Oxidation by Hexavalent Chromium: Investigation of the Chemical Processes by Monitoring of Aqueous Metal Species*. Environ. Sci. Technol France, 39, 2005, 8747-8752.
- [20] LIN, Y. T; HUANG, C. P. *Reduction of chromium (VI) by pyrite in dilute aqueous solutions*. Separation and Purification Technology USA, 63, 2008, 191-199.
- [21] DESCOSTES, M; BEAUCAIRE, C; MERCIER, F; SAVOYE, S; SOW, J; ZUDDAS, P. *Effect of carbonate ions on pyrite (FeS₂) dissolution*. Séance spécialisée Industrie minérale et environnement France, Vol. 173, No. 3, 2002, 265-270.