





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
رشته مهندسی معدن، گرایش اکتشاف مواد معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی شیمی کانی‌ها و ماسرال‌های موجود در زغالسنگ البرز شرقی (معدن
مهماندویه)، به منظور یافتن کانی‌های حاوی عناصر کمیاب

نگارنده: حسن طالع زاری

اساتید راهنما

دکتر آرزو عابدی

دکتر فرهنگ سرشکی

بهمن ۱۳۹۸

شماره: ۴۹۸۱۴۱۸۸-۳
تاریخ: ۹۸/۱۲/۱۰

باسمه تعالی



فرم شماره ۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای حسن طالع زاری با شماره دانشجویی ۹۵۰۹۶۳۴ رشته مهندسی معدن گرایش اکتشاف مواد معدنی تحت عنوان "بررسی شیمی کانیها و مسراله‌های موجود در زغالسنگ البرز شرقی (معدن مهماندویه)، به منظور یافتن کانیهای حاوی عناصر کمیاب" که در تاریخ ۹۸/۱۱/۶ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

<input checked="" type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۲۰-۱۹	<input type="checkbox"/> ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۷/۹۹ - ۱۶	<input type="checkbox"/> د) درجه متوسط: نمره ۱۵/۹۹ - ۱۴
<input type="checkbox"/> ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد	
نوع تحقیق: <input checked="" type="checkbox"/> نظری <input type="checkbox"/> عملی	

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر آرزو عابدی	۱- استاد راهنمای اول
	استاد	دکتر فرهنگ سرشکی	۲- استاد راهنمای دوم
-	-	--	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر محمد رداد	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر کیومرث سیف پناهی	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر حمید آقاجانی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: محمد عطایی



تشکر و قدردانی:

از خانم دکتر آرزو عابدی و آقای دکتر فرهنگ سرشکی که به عنوان اساتید راهنما، وقت ارزشمند خود را در اختیار اینجانب قرار دادند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از خانم *Tmara Yakich* که در دانشگاه پلی تکنیک تامسک روسیه، آنالیز نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی و ارسال نتایج آن را بر عهده داشتند، سپاسگزاری می‌کنم.

از آقای مهندس یحیی شمس گردکانه، رییس معدن زغالسنگ مهماندویه که در مرحله نمونه برداری، نهایت همکاری را با اینجانب به عمل آوردند تشکر می‌کنم.

در نهایت از آقای مهندس حمید قزوینی و آقای مهندس وحید قزوینی که در جمع آوری اطلاعات زمین شناسی منطقه مورد مطالعه، با بنده همکاری کردند و سایر عزیزانی که در دانشگاه صنعتی شاهرود به نحوی در پیشبرد این پایان نامه مرا یاری کردند، سپاسگزاری می‌کنم.

تعهد نامه

اینجانب حسن طالع زاری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته اکتشاف معدن دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی شیمی کانیها و ماسرالهای موجود در زغالسنگ البرز شرقی (معدن مهماندویه)، به منظور یافتن کانیهای حاوی عناصر کمیاب

تحت راهنمایی دکتر آرزو عابدی و دکتر فرهنگ سرشکی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

زغالسنگ فراوانترین سوخت فسیلی در جهان بوده و چندین قرن است که بیشتر از آن به عنوان یک منبع مهم انرژی استفاده می‌شود. اما از مدت‌ها قبل به زغالسنگ به عنوان منبع عناصر کمیاب توجه ویژه‌ای شده است و منابعی از زغالسنگ نیز به عنوان منبع اقتصادی عناصر کمیاب معرفی شده‌اند. محدوده معدنی مهماندویه در ۷۷ کیلومتری غرب شاهرود و در حوضه زغالی البرز شرقی واقع گردیده است. رسوبات زغال‌دار این منطقه بخشی از سازند شمشک به سن تریاس بالایی و ژوراسیک زیرین هستند که از پایین به سنگ آهک‌های دولومیتی سازند الیکا و از بالا به سنگ‌های آهکی سازند دلیچای محدود می‌شوند. محدوده زغالی مهماندویه، جزو بخش طزره و شامل سه زیربخش پشکلات، آسیاب و کلاریز می‌باشد. مطالعات کانی‌شناسی توسط آنالیزهای *XRD*, *SEM* و رامان و میکروسکوپ پلاریزان انجام گرفت که کانی‌های آل‌بیت، آنورتیت، انهدریت و کائولینیت توسط آنالیز *XRD* مورد شناسایی قرار گرفتند. وجود کانی‌های سریسیت، ژپس، گالن، زیرکن، پیریت، کلسیت، دولومیت و سیدریت و فاز کانی مولیبدن توسط میکروسکوپ الکترونی به اثبات رسید. کانی روتیل توسط آنالیز رامان شناسایی شد. با مطالعات پتروگرافی ماسرال غالب ویتروینایت تشخیص داده شد. با انجام آنالیز *ICP* و مقایسه غلظت عناصر در خاکستر زغال مورد مطالعه (لایه زغالی *P30*) با متوسط خاکستر زغال‌های جهان، عنصر بیسموت با مقدار متوسط $5/2 \text{ ppm}$ بالاترین غنی‌شدگی (حدود ۲۰ برابر) را از خود نشان می‌دهد و بعد از آن عناصر *Ag, Cu, Zn* و *As* نیز غنی‌شدگی بالایی دارند. همچنین در مقایسه با خاکستر زغال ۴ معدن ایران (پرورده طبس، طزره، سنگرود و آلاشت) عنصر کادمیوم با مقدار متوسط $7/2 \text{ ppm}$ بالاترین غنی‌شدگی را در بین سایر عناصر از خود نشان داده و عناصری مانند *Mo, Sb, Bi, Pb, Zn, Tl, Cu* نیز غنی‌شدگی نسبتاً بالایی را دارا هستند.

کلید واژه: مهماندویه، زغالسنگ، عناصر، کمیاب، کانی‌ها

فهرست

فصل اول : کلیات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ هدف و ضرورت تحقیق	۳
۳-۱ مطالعات پیشین	۳
۴-۱ موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به معدن مهماندویه	۴
۵-۱ زمین شناسی و سنگ شناسی محدوده مورد مطالعه	۶
۶-۱ تکتونیک منطقه	۸
۷-۱ دگرگونی زغال‌های منطقه مهماندویه	۸
۸-۱ نحوه تشکیل زغالسنگ	۹
۱-۸-۱ فاز بیوشیمیایی و مرحله تشکیل پیت	۱۰
۲-۸-۱ فاز دیناموشیمیایی (ژئوشیمیایی) و تشکیل زغالسنگ	۱۰
۹-۱ شرایط محیطی تشکیل زغالسنگ	۱۰
۱۰-۱ سنگ شناسی زغالسنگ‌ها	۱۱
۱-۱۰-۱ انواع ماسرال در زغالسنگ‌ها	۱۲
۱-۱۰-۱-۱ ویترنایت	۱۲
۲-۱-۱۰-۱ لیپتینایت	۱۴
۳-۱-۱۰-۱ اینرتینایت	۱۵
۲-۱۰-۱ انواع کانی‌های معدنی در زغالسنگ‌ها	۱۶
۱-۲-۱۰-۱ رس‌ها	۱۷
۲-۲-۱۰-۱ کربنات‌ها	۱۸
۳-۲-۱۰-۱ سیلیس‌ها و سیلیکات‌ها	۱۸
۴-۲-۱۰-۱ سولفیدها	۱۸
۵-۲-۱۰-۱ سولفات‌ها	۱۹
۶-۲-۱۰-۱ سایر کانی‌ها	۱۹
۱۱-۱ ترکیب ژئوشیمیایی زغالسنگ‌ها	۲۰
۱-۱۱-۱ ژئوشیمی عناصر آلی موجود در زغالسنگ‌ها	۲۰
۲-۱۱-۱ ژئوشیمی عناصر معدنی موجود در زغالسنگ‌ها	۲۱
۳-۱۱-۱ ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در زغالسنگ‌ها	۲۲
۱۲-۱ اهمیت، وضعیت و جایگاه زغالسنگ در جهان	۲۳
۱-۱۲-۱ گسترش زمانی و مکانی نهشته‌های زغالسنگی در جهان	۲۶
۱۳-۱ وضعیت زغالسنگ در ایران	۲۶

۲۷ ۱-۱۳-۱ ذخایر زغالسنگی ایران
۲۷ ۲-۱۳-۱- زمین شناسی و پراکندگی ذخایر زغالسنگی ایران
۲۸ ۱-۲-۱۳-۱- حوضه زغال دار البرز
۳۰ ۲-۲-۱۳-۱- حوضه زغالی ایران مرکزی
۳۰ ۱-۱۴-۱- طبقه بندی زغالسنگ
۳۱ ۱-۱۴-۱- درجه‌ی زغال شدگی
۳۱ ۲-۱۴-۱- رطوبت
۳۱ ۳-۱۴-۱- مواد فرار
۳۱ ۴-۱۴-۱- خاکستر زغالسنگ
۳۲ ۵-۱۴-۱- خاصیت کک شوندگی
۳۵ فصل دوم: روش کار، نمونه برداری، آماده سازی،
۳۶ ۱-۲-۱- روش انجام کار
۳۶ ۱-۱-۲- نمونه برداری
۳۷ ۲-۱-۲- آماده سازی نمونه ها
۳۷ ۱-۲-۱-۲- تهیه مقطع صیقلی
۳۷ ۲-۲-۱-۲- تهیه خاکستر
۳۷ ۲-۲-۲- روش بررسی
۳۷ ۱-۲-۲- پتروگرافی ماسرال ها
۳۷ ۲-۲-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس (<i>XRD</i>)
۳۸ ۳-۲-۲- آنالیز رامان
۳۸ ۴-۲-۲- آنالیز طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (<i>ICP-MS</i>)
۳۸ ۵-۲-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (<i>SEM</i>)
۳۹ فصل سوم: پتروگرافی زغال
۴۰ ۱-۳- مقدمه
۴۰ ۲-۳- پتروگرافی ماسرال ها
۴۰ ۱-۲-۳- نمونه زغال دارای پیریت فراوان (بلوک ۱ لایه <i>P30</i>)
۴۱ ۲-۲-۳- نمونه زغال فاقد پیریت (بلوک ۲ لایه <i>P30</i>)
۴۲ ۳-۳- کانی های موجود در نمونه های زغالسنگ
۴۴ ۴-۳- آنالیز <i>SEM</i>
۴۹ ۵-۳- آنالیز پراش اشعه ایکس (<i>XRD</i>)
۵۰ ۶-۳- آنالیز طیف سنج رامان
۵۵ فصل چهارم : شیمی زغالسنگ

۵۶	۱-۴ مقدمه
۵۷	۲-۴- آنالیز طیف سنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP)
۵۷	۱-۲-۴ عناصر اصلی در لایه مورد مطالعه.
۵۸	۲-۲-۴ عناصر فرعی و کمیاب در لایه زغالسنگ مورد مطالعه.
۶۴	۳-۲-۴ عناصر نادر خاکی.
۶۶	۳-۴- منشا پیدایش عناصر و کانی های حاوی آنها
۶۹	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۷۰	۱-۵- نتیجه گیری
۷۱	۲-۵- پیشنهادات
۷۲	منابع

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) ویژگی های پتروگرافی ماسرال های ویتروینایت..... ۱۳
- جدول (۲-۱) ویژگی های پتروگرافی ماسرال های لیپتینایت..... ۱۵
- جدول (۳-۱) ویژگی های پتروگرافی ماسرال های اینرتینایت..... ۱۶
- جدول (۴-۱) : ذخایر قطعی زغالسنگ دنیا..... ۱۷
- جدول (۵-۱) طبقه بندی زغالسنگ های ایران به روش روسی..... ۳۳
- جدول (۱-۳) ترکیب ماسرالی در مقاطع صیقلی نمونه های بلوک ۱ لایه P30 بدون احتساب ماده معدنی..... ۴۱
- جدول (۲-۳) ترکیب ماسرالی در مقاطع صیقلی نمونه های بلوک ۲ لایه P30 بدون احتساب ماده معدنی..... ۴۱
- جدول (۱-۴) مقادیر عناصر اصلی (بر حسب درصد) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه..... ۵۸
- جدول (۲-۴) مقادیر عناصر فرعی و کمیاب (بر حسب PPM) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه..... ۵۹
- جدول (۳-۴) مقایسه عناصر فرعی و کمیاب (بر حسب PPM) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه نسبت به کلارک
- سنگ های رسوبی و جهان..... ۶۱
- جدول (۴-۴) مقایسه عناصر فرعی و کمیاب (بر حسب PPM) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه نسبت به ۴ معدن
- زغالسنگ ایران..... ۶۳
- جدول (۵-۴) مقادیر عناصر نادر خاکی (بر حسب PPM) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه..... ۶۴
- جدول (۶-۴) مقایسه عناصر نادر خاکی (بر حسب PPM) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه نسبت به کلارک سنگ
- های رسوبی و جهان..... ۶۵

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): نقشه راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه..... ۵
- شکل (۲-۱) وضعیت زمین شناسی و لایه‌های منطقه مورد نظر..... ۶
- شکل (۳-۱) پراکندگی جغرافیایی رسوبات زغال دار ایران..... ۲۸
- شکل (۱-۲) نمونه زغالسنگ P (برداشت شده از لایه P30 بلوک ۱)..... ۳۶
- شکل (۲-۲) نمونه زغالسنگ P (برداشت شده از لایه P30 بلوک ۲)..... ۳۶
- شکل (۱-۳) تصاویر میکروسکوپی ماسرال های دیده شده در نمونه های زغال مورد مطالعه..... ۴۲
- شکل (۲-۳) تصویر کانی ها در نمونه دستی..... ۴۳
- شکل (۳-۳) اشکال مختلف پیریت در مقاطع صیقلی..... ۴۳
- شکل (۴-۳) تصویر کانی سریسیت و طیف پراش انرژی آن در نمونه زغال بدون پیریت زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۴
- شکل (۵-۳) تصویر کانی گالن در زغال پرپیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۵
- شکل (۶-۳) تصویر کانی ژیپس در زغال پرپیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۵
- شکل (۷-۳) تصویر کانی سیدریت در زغال پرپیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۵
- شکل (۸-۳) تصویر کانی کلسیت و دولومیت در زغال پرپیریت و طیف پراش آنها زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۶
- شکل (۹-۳) تصویر کانی پیریت در زغال پرپیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۶
- شکل (۱۰-۳) تصویر فازکانی سازی مولیبدن در زغال پرپیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۷
- شکل (۱۱-۳) تصویر کانی زیرکن در زغال پرپیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۷
- شکل (۱۲-۳) تصویر کانی زیرکن همراه با هافنیم در زغال پرپیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۸
- شکل (۱۳-۳) اشکال مختلف پیریت زیر میکروسکوپ الکترونی..... ۴۸
- شکل (۱۴-۳) نمودار طیف XRD مربوط به خاکستر زغال نمونه C (زغال بدون پیریت)..... ۴۹
- شکل (۱۵-۳) نمودار طیف XRD مربوط به خاکستر زغال نمونه P (زغال پر پیریت)..... ۴۹
- شکل (۱۶-۳) طیف آنالیز رامان ماسرال ویتربینایت در مقطع P3..... ۵۱
- شکل (۱۷-۳) طیف آنالیز رامان ماسرال اینترینایت در مقطع P6..... ۵۲
- شکل (۱۸-۳) طیف آنالیز رامان ماسرال لیپتینایت در مقطع C4..... ۵۲
- شکل (۱۹-۳) طیف آنالیز رامان کانی روتیل در مقطع صیقلی P2..... ۵۳
- شکل (۲۰-۳) طیف آنالیز رامان کانی انهیدریت در خاکستر زغال لایه بدون پیریت..... ۵۴

فصل اول: کلیات

تقاضای انرژی در جهان به دلیل گسترش نمایی جمعیت با نرخ بالایی در حال افزایش می‌باشد. این تقاضا به ویژه در کشورهای در حال توسعه بیشتر است [۱]. مهمترین منابع انرژی را سوخت‌های فسیلی، انرژی هسته‌ای و انرژی‌های تجدید پذیر مانند باد، خورشید و زمین گرمایی تشکیل می‌دهند [۲]. زغالسنگ فراوانترین سوخت فسیلی در جهان بوده و چندین قرن است که بشر از زغالسنگ به عنوان یک منبع مهم انرژی استفاده می‌کند [۳]. حدوداً از سه دهه گذشته نیز مجدداً زغالسنگ به دلیل قیمت بالا در تولید انرژی، مصرف در صنعت فولاد، تحلیل ذخایر نفت و جانشین مسلم برای نفت از دیدگاه بسیاری از متخصصین معدن، انرژی، زمین شناسان و متالورژیست‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده است [۴]. در طی ۱۳۰ سال گذشته علاقه‌مندی در زمینه عناصر کمیاب در زغالسنگ وجود داشته‌اند اما کار جدی در زمینه اکتشاف توسط *V.M Goldschmidt* و همکاران در سال ۱۹۳۵ و ۱۹۳۷ در دانشگاه *Gottingen* انجام شد. در سال ۱۹۳۵ گلدشمیت پیشنهاد تولید ژرمانیوم را به صورت تجاری از زغال داد. همچنین گالیم از خاکستر زغال در بریتانیا در سال ۱۹۳۷ استخراج شده است. در سال ۱۹۵۷ *Kuhl* زغال‌های لهستان را منبع کبالت معرفی کرد. زغالسنگ همچنین به لحاظ یک منبع سلنیوم می‌تواند مورد توجه قرار بگیرد [۵].

پاریک و پاردهان (۱۹۸۵) همراهی عناصر فرعی با ماسرال‌ها را بررسی نمودند و متوجه شدند که عناصر *Ga, V, Co, Ni, Cu* و *B* معمولاً با ویتروینایت همراه هستند اگر چه *Ni* و *Cu* می‌توانند از هر دو منبع آلی و غیر آلی منشأ گرفته باشند [۶]. با توجه به اهمیت بهداشت عمومی فینکلمن و همکاران (۱۹۹۹) اثرات سلامت خانگی استفاده از زغالسنگ در چین را مطالعه نمودند. آنها متوجه شدند که بیماری‌های محلی معینی در جنوب غربی چین در ارتباط با نشر عناصر سمی *As, Hg, F, Se* می‌باشد [۷]. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که با داشتن منابع فراوان زغالسنگ در کشورمان، می‌توان با انجام مطالعات پیرامون حضور عناصر با ارزش اقتصادی در زغالسنگ و حتی بررسی‌های زیست محیطی استفاده از آن، این منبع ارزشمند را در صنایع مختلف به کار گرفت.

۲-۱- هدف و ضرورت تحقیق

کانسارهای زغالسنگ مستعد پی جویی و اکتشاف عناصر کمیاب هستند ولی در کشور ما اهمیت چندانی به این موضوع داده نشده است. عناصر کمیاب توسط معادن در حجم وسیع تولید نمی‌شود، بلکه به عنوان محصولات فرعی در کانسارها یافت می‌شوند. این عناصر به دلیل خواص منحصر به فرد، نقش ویژه‌ای را در تکنولوژی قرن حاضر ایفا می‌کنند. بنابراین پی‌جویی این عناصر در زغالسنگ‌های ایران که تا به حال مطالعه چندانی نیز در این مورد صورت نگرفته است ضروری به نظر می‌رسد. از این‌رو شناسایی این عناصر و کانی‌های حاوی آنها از اهداف این پایان نامه است.

۳-۱- مطالعات پیشین

تاکنون مطالعات چندانی بر روی زغالسنگ‌های ایران به منظور اکتشاف عناصر کمیاب صورت نگرفته است. از محدود مطالعات انجام شده می‌توان به بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی زغالسنگ‌های حوضه زغالسنگی کارمزد (۱۳۸۸) اشاره کرد [۸]. که در این مطالعه کانی‌های غالب در زغالسنگ‌های منطقه کائولینیت، ایلیت، پیریت، و کلسیت و کوارتز معرفی شد. میانگین غلظت عناصر موجود در نمونه‌های زغالسنگ (به جز Cr) در محدوده غلظت زغالسنگ‌های جهان عنوان شد. در این تحقیق تعیین فاکتور غنی‌شدگی - تهی‌شدگی با استفاده از کلارک عناصر در زغالسنگ‌های جهان نشان داد که برخی از عناصر کمیاب (Pb , Cr , Ni) در زغالسنگ غنی‌شدگی بالایی نشان می‌دهند و بیشتر عناصر به جز P و Ni با خاکستر همبستگی مثبت نشان می‌دهند که نشان دهنده گرایش این عناصر به پیوند با بخش غیر آلی زغالسنگ است.

بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی حوضه زغالی لوشان (یزدی و اسماعیل نیا، ۲۰۰۴) نشان داد که ماسرال غالب ویتترینایت به همراه مقدار کمی اینرتینایت و لیپتینایت است. غلظت برخی عناصر کمیاب در این محدوده بیشتر از زغال‌های دنیا اعلام گردید و سیلیکات آلومینیوم و کانی‌های سولفیدی منشا رخداد بیشتر عناصر کمیاب در زغال‌های آن منطقه عنوان شد.

علاوه بر این مطالعه اولیه کانی‌شناسی و ژئوشیمی صورت گرفته بر روی چهار نمونه زغالسنگ از نهشته های زغالسنگی البرز مرکزی توسط گودرزی و همکاران (۲۰۰۶) صورت گرفت که در آن مطالعه غلظت برخی عناصر که به لحاظ زیست محیطی مهم هستند مانند *As* و *U*, *Se*, *Pb*, *Hg*, *Cd* در مقایسه با میانگین غلظت عناصر دنیا غلظت پایینتری را نشان داده‌اند ولی در عنصر *Cl* غلظتی بالاتر از متوسط زغال‌های دنیا گزارش شده است. همچنین وجود فعالیت‌های اپی‌ژنتیک و جانشینی دیواره‌ها و حفره‌های ماسرال‌ها با کربنات و کائولینیت به اثبات رسید [۹].

کاوه پازند (۲۰۱۵) با بررسی ۴۷۸ نمونه از حوضه‌های زغالی مختلف ایران، به بررسی میزان سلیوم در آن‌ها پرداخت و به این نتیجه رسید که مقدار متوسط سلیوم در زغال‌های ایران، حدود $1/2 ppm$ است. وی همچنین بیشینه و کمینه‌ی آن را به ترتیب $31/5 ppm$ و $0/9$ گزارش کرد که بیشینه‌ی آن مربوط به معدن کالیشور در حوضه زغالی طبس بوده است [۱۰].

اما در مورد معادن زغالسنگ مهماندویه در البرز شرقی تا کنون هیچ گونه مطالعات ژئوشیمی یا کانی‌شناسی و پی‌جویی عناصر کمیاب صورت نگرفته است.

۱-۴- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به معدن مهماندویه

منطقه مهماندویه یا ممدویه در عرض های جغرافیایی $36^{\circ} 24'$ تا $36^{\circ} 22'$ و طول های جغرافیایی $54^{\circ} 34'$ تا $54^{\circ} 30'$ واقع شده است. این ناحیه در واقع در ۷۷ کیلومتری غرب شاهرود و در شرق معدن طزره واقع شده است. که دسترسی به آن از طریق جاده انحرافی که در ۴۰ کیلومتری جاده شاهرود-دامغان به سمت شمال وجود دارد امکان‌پذیر است.



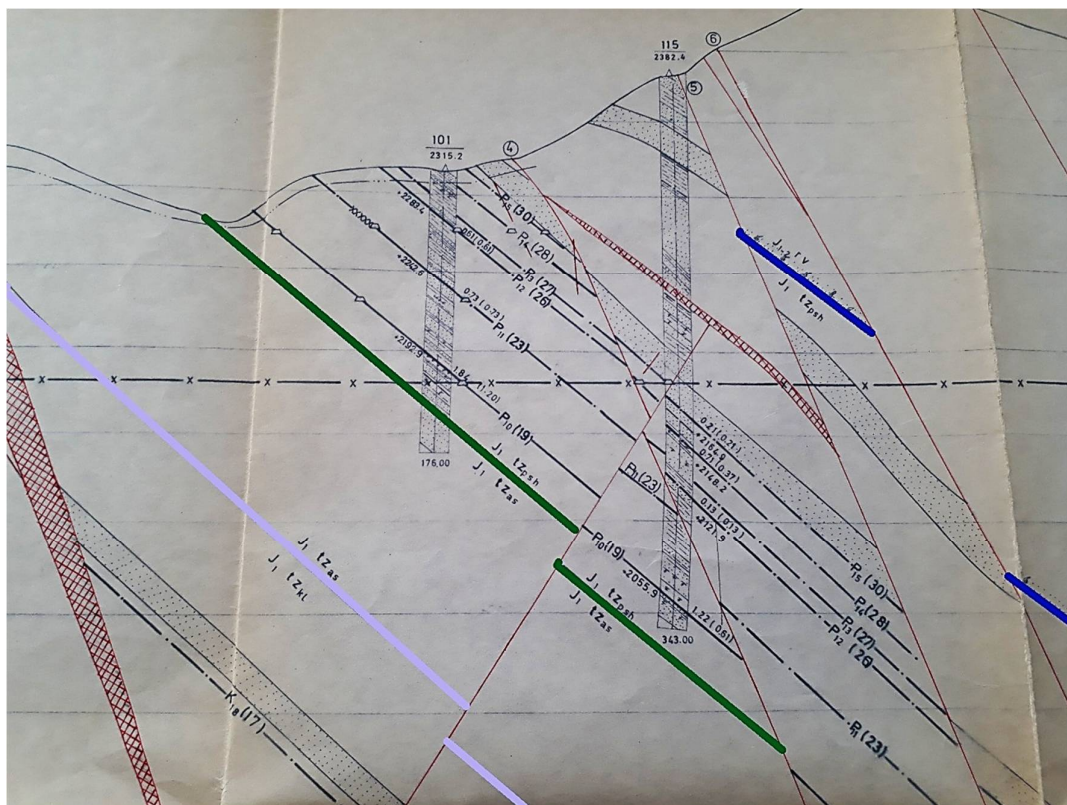
شکل (۱-۱) نقشه راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه

این ناحیه در حدواسط معدن طزره و معدن دهملای قرار دارد و از نظر مورفولوژی شامل چهار دره عرضی است که این دره ها با شیبی به طرف جنوب ، به دره اصلی دهملای که جهت شرقی و غربی دارد می پیوندند. اولین بار در سال ۱۳۴۸ توسط کارشناس شوروی ب-میکائیلوف، منطقه ممدویه مورد شناسایی قرار گرفت که ضمن آن اثر گذاری شدید تکتونیک توسط نامبرده در این ناحیه یادآوری شده بود. تا مدتی که توجهات اولیه روی منطقه پشکلات در طزره واقع در البرز شرقی معطوف بود منطقه ممدویه (مهماندویه) چندان در مد نظر قرار نداشت تا اینکه ضرورت اکتشاف زغال های چرب، زمین شناسان را تحت فشار پیدا کردن نواحی دیگر قرار داد. نخست در اواسط سال ۱۳۵۰ آقایان خارچیکف، مانزلفسکی، شجری-رضوی به بررسی های اولیه در ممدویه پرداختند و طی آن یک بلوک نسبتا سالم برای تهیه نقشه سطحی انتخاب گردید که به ممدویه مرکزی معروف گردید و تاسیسات معدن در آن پیاده شده است [۱۱].

۱-۵- زمین شناسی و سنگ شناسی محدوده مورد مطالعه

محدوده معدنی مهماندویه در نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شاهرود واقع می‌باشد. بر پایه اطلاعات زمین شناسی این نقشه در محدوده مهماندویه سازند شیلی-ماسه سنگی شمشک به سن تریاس بالایی و ژوراسیک زیرین گزارش شده است. مرز پایینی این سازند با سنگ‌های آهکی دولومیتی و دولومیتی سازند الیکا هم‌مرز است و خود نیز به وسیله سازند کربناته دلیچای با یک افق لاتریتی و به طور همساز بر روی سازند شمشک قرار می‌گیرد.

رسوبات زغالی منطقه البرز شرقی از نظر تغییرات رخساره‌های سنگ شناسی و وجود لایه‌های زغالی به بخش‌های رزمجا، طزره و روزه تقسیم می‌گردد. منطقه مهماندویه که جزو بخش طزره محسوب می‌شود به سه زیربخش پشکلات، آسیاب و کلاریز تقسیم می‌گردد. در ذیل به ویژگی‌های هر یک از این واحدها به اختصار اشاره می‌گردد.



شکل (۱-۲) وضعیت زمین شناسی و لایه های منطقه مورد نظر [۱۱]

بخش رزمجا (Trz): با ضخامت ۴۰۰ تا ۶۰۰ متر، لیتولوژی شامل تناوبی از سیلتستون و آرژیلیت و ماسه سنگ‌های دانه ریز و دانه‌درشت که در قسمت‌های میانی سوییت، لایه‌ها و عدسی‌های کوچک زغالی دیده می‌شود. این بخش دارای رخساره مردابی-دلتایی و مردابی بوده و سن این بخش رنین تریاس بالایی می‌باشد.

زیربخش کلاریز (TZ_{kl}): ضخامت ۳۳۵ متر، لیتولوژی شامل لایه‌های متعدد ماسه سنگ دانه ریز و گاهی دانه درشت، شیل و تعداد لایه‌های زغالسنگی که از نظر اقتصادی به علت ضخامت قابل ملاحظه اغلب قابل بهره برداری می‌باشند. رسوبات این بخش از تناوب رخساره‌های مردابی-دریاچه‌ای و دلتایی تشکیل شده است. حد پایینی این زیربخش به وسیله یک باند ماسه سنگ کوارتزیتی قابل تشخیص می‌باشد.

زیربخش آسیاب (TZ_{as}): با ضخامت حدود ۱۲۵ متر بر روی زیربخش کلاریز قرار داشته و شامل طبقات ماسه سنگی کوارتزیتی دانه متوسط تا دانه درشت، سیلتستون و آرژیلیت و به ندرت لایه‌های زغالسنگی با ضخامت در حد چند سانتیمتر می‌باشد.

زیربخش پشکلات (TZ_{psh}): با ضخامت حدود ۳۵۰ متر بر روی ماسه سنگ‌های آسیاب قرار گرفته و لیتولوژی آن شامل تناوبی از ماسه سنگ دانه‌درشت و دانه‌ریز، سیلتستون، آرژیلیت و حاوی حدود ۳۰ لایه زغالسنگی است که لایه $P15(30)$ از لایه‌های همین زیربخش است.

بخش روزه (TZ_{rv}): ضخامت حدود ۵۰۰ متر بر روی ماسه سنگ‌های آسیاب قرار گرفته و لیتولوژی آن شامل ماسه سنگ‌های دانه‌ریز و به ندرت دانه متوسط به رنگ سبز با فسیل‌های فراوان آمونیت، بلمنیت، گاستروپو است که در زیر این طبقات ماسه سنگی، یک لایه آهکی به ضخامت کم با فسیل پلی سیپودا دیده می‌شود. این بخش فاقد لایه‌های زغالسنگی می‌باشد و رخساره رسوبات آن دریایی است [۱۲].

۱-۶- تکتونیک منطقه

در مورد عوارض تکتونیکی منطقه ممدویه با نقشه‌های مختلفی که در دست است و نیز با مطالعه عکس‌های هوایی می‌توان علت خردشدگی و گسل‌های متعدد امتدادی آن را بررسی نمود. از نظر ساخت زمین‌شناسی ممدویه تشکیل یک هورست را می‌دهد که کلیه سری‌های لیاث را از رزمجا تا روزه نسبت به طرفین خود بالا آورده است. دو گسل رورانده شرق و غرب محدوده این هورست را می‌سازند و در سمت جنوبی به صورت عدد ۷ یکدیگر را قطع می‌کنند. در چنین محوطه مسدودی نیروهای مسبب تشکیل این هورست عوارض فرعی فراوانی از جمله گسل‌های متعدد امتدادی منطقه ممدویه را پدید می‌آورند. متاسفانه بخش‌های عملکرد گسل‌ها در لایه‌های زغالی بخصوص در مواردی که شیب صفحه گسل و صفحه لایه زغالی تقریباً برابر باشد مایه خسران فراوان است و چه بسا یک لایه را در تمام سطح گسترش خود از بین ببرد. هر چند که شیب گسل‌های امتدادی ممدویه مرکزی معمولاً حدود ۶۰-۷۰ درجه است و به این ترتیب صفحه گسل، صفحه زغال را همیشه قطع کرده و از آن خارج می‌گردد [۱۱].

۱-۷- دگرگونی زغال‌های منطقه مهماندویه

درجه دگرگونی زغال‌های منطقه از لایه‌های زیرین (مانند $K5$) تا لایه‌های بالایی (مانند $P15(30)$) افزایش پیدا می‌کند. به طوری که ضریب انعکاس و پترینایت (IOR) از ۸۵ به ۹۴ تغییر می‌کند و تغییرات مواد فرار بین ۲۳-۴۰ درصد (به صورت کاهش) است. همچنین از مقایسه نتایج آنالیز زغال‌های ممدویه و پشکلات و کلاریز این نتیجه بدست می‌آید که بالاترین درجات دگرگونی را در قسمت غربی ممدویه و مناطق پشکلات و رزمجا داریم. در حالی که در غرب مناطق پشکلات و کلاریز و نیز در ممدویه شرقی و مرکزی درجه دگرگونی کمتر است. شماره لایه‌ها در مناطق پشکلات، ده‌ملا، طزره و ممدویه با یکدیگر متفاوت است. به عنوان مثال لایه $P10$ در پشکلات، که یکی از گسترده‌ترین لایه‌های زغالی در مناطق شاهرود است در ممدویه با شماره ۱۹ و در ده‌ملا با شماره ۲۱ مشخص است [۱۱]. در ادامه به کلیاتی در مورد چگونگی تشکیل زغالسنگ، سنگ‌شناسی، مواد آلی

و غیر آلی موجود در زغالسنگ، وضعیت و پراکندگی زغال در ایران و جهان و طبقه بندی زغالسنگ پرداخته خواهد شد.

۸-۱- نحوه تشکیل زغالسنگ

زغال ماده ای غیر متجانس است که از تجزیه گیاهان در تحت شرایط مختلف از نظر رطوبت، حرارت و فشار به وجود می آید. بسته به نوع گیاه، میزان تجزیه و شرایط محیط محصولی که تولید می شود یکسان نبوده، بلکه از طیف گسترده ای برخوردار می باشد. این محصولات می توانند شامل اسید هیومیک،^۱ پیت،^۲ لیگنایتیک،^۳ زغال قهوه ای،^۴ لیگنایت،^۵ ساب بیتومنوس،^۶ بیتومنوس زغالسنگ آنتراسیت،^۷ و نهایتاً گرافیت باشند. در تحت شرایط یکسان از نظر رطوبت، حرارت، میزان تجزیه و نوع گیاهان اولیه، زغالسنگی که تولید می شود قاعدتاً بایستی از ترکیب و خواص مشابه برخوردار باشد. اما غالباً در مراحل اولیه و به هنگام انباشت و شکل گیری گیاهان یا در مراحل بعدی که به مرور زمان تحت تاثیر حرارت و فشار قرار می گیرند، عوامل دیگری مانند گسل، درزه، و شکاف، سنگ های دربرگیرنده که معمولاً به همراه زغالسنگ هستند موجب می شوند تا زغال ها از نظر بعضی از خواص (عمدتاً سولفور) با یکدیگر متفاوت باشند [۱۳].

مطالعات اولیه نشان می دهد که برای تشکیل ۳۰ سانتی متر زغالسنگ بیتومنوس بین ۹۰ سانتی متر تا ۲۱۰ سانتی متر گیاه لازم می باشد. لذا می توان حدس زد که برای تشکیل چند ده متر زغال به چه شرایطی از نظر گیاهان که ماده اولیه زغال محسوب می شوند نیاز می باشد. برای آن که گیاهان به زغالسنگ تبدیل شوند باید دو مرحله را طی کنند که عبارتند از:

۱- مرحله بیوشیمیایی و تشکیل پیت

۲- مرحله دیناموشیمیایی یا ژئوشیمیایی

¹ :Humic Acid

² :Peat

³ :Lignitic

⁴ :Brown Coal

⁵ :Lignite

⁶ :Subbituminous

⁷ :Antracite

به مجموعه این دو مرحله، فاز متامورفیزم می‌گویند.

۱-۸-۱ فاز بیوشیمیایی و مرحله تشکیل پیت

در این مرحله مواد ارگانیکی و گیاهان در طی یک دوره طولانی در یک محیط رسوبی تجمع و انباشته می‌شوند و به مرور زمان به دلیل فعالیت میکرو ارگانیسم‌ها به خصوص باکتریها، تغییراتی در مواد ارگانیکی و گیاهان به وجود می‌آید. در اثر این تغییرات، گیاهان و مواد ارگانیکی اولیه اکسیژن خود را از دست می‌دهند و در عوض بر مقدار کربن خود می‌افزایند و نتیجتاً به نوع دیگری از ماده ارگانیکی در می‌آیند که به آن پیت می‌گویند.

۱-۸-۲ فاز دیناموشیمیایی (ژئوشیمیایی) و تشکیل زغالسنگ

این مرحله که دنباله مرحله بیوشیمیایی است، پیت تحت شرایط متفاوت از نظر حرارت، رطوبت و فشار قرار می‌گیرد و با توجه به نوع گیاهان و مواد ارگانیکی اولیه، چگونگی طی مرحله بیوشیمیایی و دیناموشیمیایی و زمان زمین‌شناسی، به انواع مختلف زغالسنگ تبدیل می‌گردد. این نکته قابل توجه است که در مرحله دیناموشیمیایی عامل حرارت مهمترین نقش را دارد. ضمن اینکه تاثیر دو عامل فشار و زمان زمین‌شناسی را برای تشکیل انواع زغال نمی‌توان غافل شد. در هر صورت افزایش حرارت موجب کاهش زمان لازم جهت تشکیل زغال می‌شود. به مجموع تغییرات و تحولی که موجب تبدیل گیاهان به انواع مختلف زغالسنگ می‌شوند را مرحله زغال‌زایی می‌نامند.

۱-۹-۱ شرایط محیطی تشکیل زغالسنگ

شرایط محیطی مناسب که یکی از انواع زغالسنگ‌ها در طول دوره‌های مختلف زمین‌شناسی تشکیل می‌شوند معمولاً مناطقی هستند نزدیک به سطح دریا یا آن که چندان از سطح دریا ارتفاع ندارند. در این مناطق از نظر شرایط آب و هوایی فرصت مناسب برای رشد گیاهان و تجمع آنها و جلوگیری از تخریب زیاد و بالاخره تشکیل پیت وجود دارد. شواهد امر نشان می‌دهد که زغالسنگ

¹ : *coalification* یا *carbonification*

اغلب در محیط های باتلاقی^۱، مردابی^۲، به خصوص مناطق مشرف به سواحل شکل گرفته‌اند. به طور خلاصه شرایط لازم و ضروری برای تجمع پیت، که بتواند به مرور زمان و تحت شرایط فیزیکی از قبیل حرارت، فشار و رطوبت به زغال تبدیل شود عبارتند از :

۱- محیط باتلاقی یا مردابی همراه با شرایط آب و هوایی مناسب برای رشد گیاهان.

۲- منطقه‌ای با فرورفتگی مناسب که بتواند حجم قابل ملاحظه‌ای از گیاهان را در خود جای دهد تا ضمن مناسب بودن شرایط، از نظر کمی به مرور زمان و تحت فشار بر روی یکدیگر انباشته گردند.

۳- منطقه‌ای نزدیک به دریا که مواد ارگانیکی و گیاهان هنگام بالا آمدن سطح دریا و پیشروی همراه با رسوبات به قعر دریا ته نشین شوند.

۴- محیطی که فرسایش، تجزیه و تخریب به طور پیوسته و دائم انجام بگیرد تا گیاهان فرصت کافی و لازم جهت گذراندن مرحله بیوشیمیایی را داشته باشند [۱۳].

۱-۱- سنگ شناسی زغالسنگ ها

از نظر سنگ شناسی، زغالسنگ یک ماده ی آلی جامد، قابل احتراق، اپک و غیر بلورین است که رنگ آن از قهوه‌ای روشن تا سیاه تغییر می‌کند. زغالسنگ هم چنین ماده‌ای ترد بوده و دارای سطح شکست ناهموار تا صدفی است. سختی زغالسنگ ها نیز از ۰/۵ تا ۲/۵ تغییر می‌کند. البته این خصوصیات با توجه به نوع و درجه‌ی زغال‌شدگی تغییر می‌کند. همچنین جلای زغالسنگ‌ها معمولاً براق و تیره است. به طور کلی هر چه قدر ماسرال زغالسنگ و درجه‌ی دگرگونی آن بیشتر باشد جلای آن نیز افزایش می‌یابد [۱۴].

وزن مخصوص زغالسنگ‌ها معمولاً در حدود ۱/۲۷-۱/۴۵ است ولی مقدار آن با افزایش درصد کربن از زغال نارس تا آنتراسیت افزایش می‌یابد. در آنتراسیت این مقدار ۱۰ تا ۱۵ درصد افزایش می‌یابد و به ۱/۴ تا ۱/۸ می‌رسد. البته این مقدار با توجه به درجه زغال‌شدگی، درصد رطوبت و خاکستر زغالسنگ

^۱ : swamp

^۲ : marsh

می‌تواند تغییر کند. [۱۵]. از نظر مواد ترکیبی، زغالسنگ حاصل تجمع یک سری از مواد آلی و مواد معدنی و معمولا غیریکنواخت است. به مواد آلی زغالسنگ که ساختمان مشخصی را نشان می‌دهند ماسرال می‌گویند. ماسرالها به طور معمول به سه گروه تقسیم می‌شوند: ویتترینایت^۱، لیپتینایت^۲ و اینرتینایت^۳. ماسرالها از بافت‌های گیاهی مختلف منشا گرفته‌اند و به نوع گیاه، محیط تشکیل، آب و هوا، شرایط اکولوژیکی، اسیدیته و پتانسیل احیایی محیط تشکیل زغال وابسته هستند. هر گروه ماسرال دارای ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و عملکردی متفاوت است که براساس رتبه زغالسنگ تغییر می‌کند. به طور کلی ویتترینایت غنی از اکسیژن، لیپتینایت غنی از هیدروژن و اینرتینایت غنی از کربن است. علاوه بر این ویتترینایت غنی از ساختارهای آروماتیک، لیپتینایت آلیفاتیک و اینرتینایت بسیار آروماتیک است [۱۶]. به اجزای معدنی زغالسنگ کانی یا مینرال^۴ گفته می‌شود که در ادامه بیشتر به آنها پرداخته خواهد شد.

۱-۱۰-۱ انواع ماسرال در زغالسنگ‌ها

۱-۱۰-۱-۱ ویتترینایت

ویتترینایت معمولا از پوسته چوب درختان و گیاهان و به مقدار کمتر از برگ، ساقه، و شاخه درختان تشکیل می‌شود. در این مرحله از فسیلی شدن گیاهان، میزان اکسیژن آزاد در محیط رسوبی کم است و عمل تبدیل و تجزیه اندام‌های گیاهی تحت عمل ویتترینی شدن و توسط باکتری‌های هوازی انجام می‌شود. ماسرال‌های ویتترینایت ترکیب اصلی زغالسنگ‌های هوموسی و جزء روشن زغالسنگ‌ها را تشکیل می‌دهند. در طی عمل زغالی‌شدگی با افزایش دگرگونی رنگ ماسرال‌های ویتترینایت روشن‌تر می‌شود. معمولا ماسرال‌های ویتترینایت غنی از لیگنین هستند و درصد اکسیژن در آنها بسیار بالاست. ویتترینایت معمولا در زیر میکروسکوپ به حالت آمورف دیده می‌شود و دارای درخشندگی زیادی است. این ماسرال به طور عمومی در زیر میکروسکوپ با نور پلاریزان، به رنگ کدر با حاشیه‌ی

¹ :Vitrinite

² :Liptinite

³ Inertinite

⁴ mineral

قرمز تا قهوه ای و با نور انعکاسی به رنگ خاکستری تا سفید متمایل به زرد دیده می‌شود. اگر چه مقدار درصد مواد فرار در میزان این رنگ ها تاثیر دارد [۱۴]. گروه ویتربینایت به زیر گروه های زیر تقسیم می‌گردد:

جدول (۱-۱) ویژگی های پتروگرافی ماسرال های ویتربینایت [۱۷]

زیرگروه ماسرالی	منشأ	ماسرال	ویژگی های پتروگرافی
تلوویتربینایت	بافت های اساسی و چوبی ساخته شده از سلولز و لیگنین	تلینایت	دیواره های سلولی خوب حفظ شده، اندازه، شکل و میزان باز بودن حفرات سلولی متغیر، حفرات سلولی خالی هستند یا توسط ماسرال های دیگر یا کانی ها پر شده اند. فلورسانسی مشابه کالوتلینایت همراه دارد
کالوتلینایت	نسبتا هموژنیزه، فاقد ساختمان آشکار، بازتاب آن شاخصی برای درجه دگرگونی زغال شمرده می‌شود. فلورسانس آن دارای محدوده وسیعی است.	کالوتلینایت	
دتروویتربینایت	فروپاشی شدید بافت های اساسی و بافت های چوبی ساقه ها و برگ ها	ویترودتربینایت	قطعات ویتربینایت کوچک (> ۱۰ میکرون)، شکل متغیر، با افزایش درجه دگرگونی تشخیص آن از دیگر ماسرال ها مشکل است. فلورسانس متغیر دارد.
کالودتربینایت	زمینه ویتربینایتی فشرده و خالدار پیوسته شده به دیگر ماسرال ها، رنگ متغیر و فلورسانس شدید.	کالودتربینایت	
ژلوویتربینایت	از ژله ای شدن محلول های هومیک، مقداری سلول های گیاهی یا سیالات هومیک	کورپوزلینایت	بدنه های بی ساختمان، همگن، اشکال متغیر، پرکننده های سلولی هومیک درجه یا مجزا، بازتاب بالاتر از دیگر ماسرال های ویتربینایتی، فاقد فلورسانس یا ضعیف
ژلینایت	ژل های کلوئیدی خالص، ظاهری همگن دارد. فاقد ساختمان، پرکننده شکاف ها و حفرات، شکل و اندازه متغیر و بازتاب بالا دارد. فلورسانس ندارد یا بسیار ضعیف است. ماسرالی غیر معمول است	ژلینایت	

۱-۱۰-۱-۲- لیپتینایت

از ماسرال‌های این گروه به نام‌های اگزینایت و پرتوبیتومین نیز نام برده شد است. این ماسرال‌ها ماهیت پیچیده‌ای دارند و از اجزای بیتومینه نظیر اسپورها، میکرواسپورها، پولن‌ها و کوتیکول‌ها، صمغ‌ها، موم‌ها، رزین‌های گیاهی و جلبک‌ها تشکیل می‌شوند. ماسرال‌های لیپتینایت نور را از خود عبور می‌دهند و خاصیت فلئورسانس دارند. در زیر نور مستقیم میکروسکوپ پلاریزان به رنگ زرد، قرمز تا قرمز قهوه‌ای و در زیر نور منعکس به رنگ سیاه تا خاکستری و به صورت مات دیده می‌شود. عمدتاً دارای بافت نواری و شبیه چوب پنبه هستند. مقدار درصد هیدروژن در آن‌ها زیاد و اکسیژن کم است. این ماسرال‌ها خاصیت کک‌دهی خوبی دارند و در هنگام کک‌سازی مولد گاز و مواد تقطیری در زغالسنگ‌ها هستند [۱۴]. و معمولاً به گروه‌های کوچکتر زیر تقسیم می‌گردند:

جدول (۱-۲) ویژگی های پتروگرافی ماسرال های لیپتینایت [۱۸ و ۱۹]

ماسرال	منشأ	ویژگی های پتروگرافی
اسپورینایت	از پولن و اسپورها	اجسام منفرد، معمولاً فشرده شده، خوب حفظ شده، شکل گیاهی مشخص، برجستگی بالا، اندازه و ضخامت دیواره ای متغیر، فراوانترین ماسرال گروه لیپتینایت که مکرراً در زغالسنگ ها دیده می شود.
کوتینایت	از کوتیکول برگ ها	اجسام کشیده، لبه های دنداندار، خوب حفظ شده، برجستگی بالا
رزینایت	رزین ها، واکس ها	اجسام تخم مرغی منفرد، کروی و بی قاعده، پرکننده های سلولی، پیش ماده ویتربینایت، بازتاب داخلی قرمز در زغالسنگ هومیک نادر، سازنده اصلی زغالسنگ ساپروپلیک، دارای دو نوع تلاژینایت و لامازلینایت
آلژینایت	جلبکی یا باکتریایی	نادر، دارای ساختمان سلولی، آنیزوتروپ، فلورسانس شدید، تنها در لیگنیت ها یافت می شود.
سابرینایت	از بافت های چوب پنبه ای	نادر، مورفولوژی متفاوت، فلورسانس قرمز شدید، فقط در مرحله لیگنیت که در شرایط شدیداً بی هوازی حفظ شده قابل شناخت است.
کلوروفیلنایت	از رنگدانه های کلروفیلی	قطعات آواری کوچک، ویژگی های متفاوت
لیپتودترینایت	قطعات دیگر ماسرال های لیپتینایت	
فلورینایت	از روغن های گیاهی	فلورسانس شدید (زرد)، رنگ درخشان، تغییر فلورسانس ضعیف، حتی منفی، لنزی شکل یا فاقد شکل مشخص، در نور سفید، سیاه رنگ است.
بیتومینایت	محصول تخریب جلبک ها، باکتری ها، جانوران شناور	بی شکل، زمینه ای برای دیگر ماسرال ها، فلورسانس نارنجی-قهوه ای
اگزودانتینایت	از مواد هیدروژنی شده و ماسرال های لیپتینایت	ماسرال ثانویه، پرکننده منافذ و حفرات سلولی، فلورسانس شدید با رنگ های متنوع، در نور سفید، سیاه رنگ است.

۱-۱۰-۱-۳- اینرتینایت

ماسرال های گروه اینرتینایت، اجزای اصلی زغالسنگ هایی را تشکیل می دهند که کک دهی ضعیفی دارند و یا اصلاً کک دهی ندارند. از خرده های لیگنیتی، رشته ها و مواد قارچی در شرایط بی هوازی سطحی تشکیل می شوند و معمولاً جزء تیره زغالسنگ ها را تشکیل می دهند. ساخت های سلولی آنها در زیر میکروسکوپ به خوبی دیده می شود. این ماسرال ها نور را از خود عبور نمی دهند و در عوض

انعکاس نوری و برجستگی قوی دارند. خاصیت فلئورسانس نیز در این ماسرال‌ها بسیار ضعیف است. ماسرال‌های اینرتینایت معمولاً در زغالسنگ‌های نوع تورب به وفور یافت می‌شوند [۱۴]. ماسرال‌های گروه اینرتینایت به گروه‌های زیر تقسیم می‌گردند:

جدول (۱-۳) ویژگی‌های پتروگرافی ماسرال‌های اینرتینایت [۲۰]

ماسرال	منشأ	ویژگی‌های پتروگرافی
فوزینایت	دیواره‌های سلولی لیگنوسلولزی	دیواره‌های سلولی خوب حفظ شده، حفره‌های سلولی باز، سختار کمانی یا ستاره‌ای، بازتاب بالا، رنگ سفید متمایل به زرد
سمی فوزینایت	بافت‌های چوبی ساقه‌ها، گیاهان علفی و برگ‌ها	دیواره‌های سلولی خوب تا نیمه حفظ شده، حفره‌های سلولی اغلب بسته شده، رنگ و بازتاب آن مابین ویتربینایت و فوزینایت، حفرات سلولی نافص، آنیزوتروپ
فانگینایت	اسپورها و بافت‌های قارچی، اسکروتیا، میکلیا	بدنه‌های تخم مرغی شکل از باقیمانده‌های قارچی، اسکروتیا، میکلیا، هیپا دارای ساختمان سلولی با بازتاب بالا
اسکرتینایت	کاملاً مشخص نیست، احتمالاً محصول اکسیداسیون رزین‌ها یا ژل‌های هومیک	اجسام گرد، تخم مرغی، چند ضلعی و کیسه‌ای شکل، بدون ساختمان، گاهی حفره دار، بازتاب بالا
ماکربینایت	آلتراسیون مواد هومیکی، محصول متابولیک جلبک‌ها و باکتری‌ها و غیره	اجسام بی شکل، قطعات گرد شده فاقد ساختمان با اندازه کمتر از ۱۰ میکرون، ظاهر فشرده شده، بازتاب بالا
میکربینایت	محصول زغالی شدن، باقیمانده مواد تشکیل دهنده لیپیدها یا تکه تکه شدن شدید دیگر اینرتینایت‌ها	مواد بسیار ریز دانه با اندازه کمتر از ۲ میکرون، بازتاب بالا
اینرتوتربینایت	مواد با منشأ گیاهی در ارتباط با فوزینایتی شدن	ذرات منفرد زاویه بردار و پراکنده، فاقد ساختمان، اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرون

۱-۱۰-۲- انواع کانی‌های معدنی در زغالسنگ‌ها

کانی‌های موجود در زغالسنگ‌ها بر خلاف ماسرال‌ها ماهیت بلورین و خواص فیزیکی و شیمیایی مشخصی دارند در حالی که ماسرال‌ها ماهیتی غیربلورین و خواص فیزیکی و شیمیایی متغیر دارند. شناسایی این کانی‌ها با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی ماسرال‌ها به ما کمک می‌کند که در درجه

اول نوع و مقدار ناخالصی‌های موجود در زغالسنگ‌ها را شناسایی کنیم و با توجه به آن، روش مناسبی برای زغالشویی و کاربرد زغالسنگ‌ها طراحی کنیم.

کانی‌های موجود در زغالسنگ‌ها دارای دو منشا اولیه یا درون‌زاد و ثانویه یا برون‌زاد هستند. کانی‌های درون‌زاد، هم‌زمان با تشکیل زغالسنگ به وجود آمده‌اند. جداسازی این کانی‌ها به هنگام تغلیظ زغالسنگ مشکل است و در نتیجه باعث افزایش خاکستر زغالسنگ‌ها می‌شوند. از کانی‌های درون‌زاد جهت انطباق لایه‌ها و برای تفسیر فرآیندهای زمین‌شناسی در یک حوضه رسوبی استفاده می‌شود. مثلا وجود آرژیلیت سیاه در محل یک معدن نشان‌دهنده‌ی یک محیط مردابی-دریاچه‌ای به هنگام تشکیل زغالسنگ است (مانند معدن زغالسنگ آلاشت البرز مرکزی). همچنین وجود ماسه‌سنگ‌هایی با دانه‌بندی متفاوت و لایه‌بندی مورب و دارای کانی‌های آهن زرد و قرمز رنگ مانند گوتیت و هماتیت می‌تواند نشان‌دهنده‌ی یک محیط جلگه‌ای آبرفتی و دلتایی برای تشکیل زغالسنگ باشد (مثل معدن زغالسنگ کیاسر ساری).

کانی‌های برون‌زاد معمولا پس از تشکیل زغالسنگ، در درزه‌ها و شکاف‌های آن‌ها و به صورت ثانویه تشکیل می‌شوند. این کانی‌ها را به راحتی می‌توان توسط فرآیند زغالشویی از زغالسنگ‌ها جدا نمود. معمولا کانی‌های ثانویه نمی‌توانند برای تفسیر منشا زغالسنگ‌ها استفاده شوند. مهمترین کانی‌های موجود در زغالسنگ‌ها را می‌توان به صورت زیر گروه‌بندی کرد:

۱-۱۰-۲-۱- رس‌ها

کانی‌های رسی به صورت اولیه و ثانویه در زغالسنگ‌ها تشکیل می‌شوند. کانی‌های اولیه به هنگام رسوب‌گذاری لایه‌های زغالی به وجود می‌آیند. کانی‌های ثانویه از دگرسانی، هوازدگی و فرسایش سایر سنگ‌های تشکیل‌دهنده واحدهای زمین‌شناسی حوضه زغالی تشکیل می‌شوند. گاهی کانی‌های ثانویه، درز و ترک‌های زغالسنگ‌ها را به صورت ثانویه پر می‌کنند [۱۴]. همچنین کانی‌های ثانویه می‌توانند حاصل دگرسانی و فرسایش سنگ‌های آذرین باشند. مثلا در یک حوضه زغالی کشور چین، کانی

ثانویه‌ای به نام تونستین^۱ گزارش شده است که این کانی از دگرسانی شدید توف‌های آتش‌فشانی به سنگ‌های کاملاً کائولینیتی به وجود آمده است [۲۱]. مهمترین کانی‌های رسی زغالسنگ‌ها شامل کائولینیت، ایلیت، سرسیت، اسمکتیت، آرژیلیت، مونتموریولینیت، هالوئیزیت، گلوکونیت، و دیکیت است. از این گروه، کانی‌های ایلیت و مونتموریولینیت بیشتر از سایر کانی‌های رسی در زغالسنگ‌ها یافت می‌شوند.

۱-۱۰-۲-۲- کربنات‌ها

ترکیبات کربنات‌های زغالسنگ‌ها می‌توانند به صورت‌های مختلف یافت شوند. این ترکیبات اغلب به صورت ترکیب کلسیم، منیزیم و آهن هستند. به این دلیل کانی‌های کربناتی غالب در زغالسنگ‌ها، شامل کلسیت، دولومیت، آنکرایت، منیزیت، سیدریت، آراگونیت، رودو کروزیت، ویتريت و استرونتیانیت هستند. از این میان کانی‌های کلسیت و سیدریت بیشتر از سایر کانی‌های کربناتی در زغالسنگ‌ها دیده می‌شود.

۱-۱۰-۲-۳- سیلیس‌ها و سیلیکات‌ها

مهمترین کانی‌های سیلیس و سیلیکات‌ها زغالسنگ‌ها شامل کوارتز، کلسدون، چرت، زیرکن، بیوتیت، گارنت، اپیدوت، آمفیبول، کلریت، ارتوکلاز، سانیدین، اوژیت، ناکریت و کیانیت است. در زغالسنگ‌ها کوارتز فراوانترین کانی است و کانی‌هایی مثل زیرکن به ندرت دیده می‌شوند.

۱-۱۰-۲-۴- سولفیدها

کانی‌های سولفیدی زغالسنگ‌ها شامل پیریت، پیروتیت، کالکوپیریت، گالن، اسفالریت، مارکازیت، میلریت و آرسنوپیریت است. این کانی‌ها به صورت اولیه و ثانویه در داخل ماسرال‌های زغالسنگ‌ها به صورت ذرات بلوری گوشه‌دار تا کروی و یا درون درز و شکاف لایه‌های زغالسنگ به شکل رگچه‌های مختلف یافت می‌شوند. پیریت بیش از همه ی انواع سولفیدها در زغالسنگ‌ها یافت می‌شوند. پیریت معمولاً به شکل بلورهای اولیه، ثانویه و به صورت بلورهای کامل چند بعدی تا به صورت پولک‌های

^۱:Tonstein

پیریتی در زغالسنگ‌ها دیده می‌شود. در صورتی که مقدار پیریت در زغالسنگ خیلی زیاد باشد به آن برنج زغالی می‌گویند [۱۴].

کورتنسکی و کوستووا [۲۲] فاکتورهای اصلی تاثیرگذار بر روی توزیع اشکال مختلف پیریت را شامل حضور Fe و S به حوضه توسط آب‌های زیرزمینی و سطحی، شرایط PH و EH ، توسعه باکتری‌ها، شرایط تکتونیک و حضور محلول‌های کانی‌زا در طول فرآیند زغال‌شدگی بیان می‌کنند.

وجود مقادیر کم تا متوسط پیریت دلالت بر تاثیر یک محیط دریایی یا لب شور دارد [۲۳]. بنابراین می‌توان گفت که به احتمال زیاد این زغالسنگ‌ها در شرایطی نظیر مجاورت نسبی به سوی محیط های دریایی یا دست کم تحت نفوذ آب‌های شور دریا نظیر محیط‌های دلتایی و ساحلی کم‌عمق تشکیل شده‌اند. حضور پیریت هم چنین نشان‌دهنده فعالیت باکتری‌های احیا کننده سولفور و شرایط بی‌هوازی می‌باشد [۲۴].

۱-۱۰-۲-۵ سولفات‌ها

مهمترین کانی‌های سولفات‌ها زغالسنگ‌ها معمولاً به صورت ژیپس، انهدیریت، باریت، سلسیت، اپسومیت، روستیت، کریپتوهالیت و هگزا هیدریت یافت می‌شوند. از این گروه ژیپس و انهدیریت فراوان تر از همه در زغالسنگ‌ها پیدا می‌شوند. در لایه‌های زغال دار، باریت و سلسیت کمتر یافت می‌شوند.

۱-۱۰-۲-۶ سایر کانی‌ها

سایر کانی‌های مهمی که در زغالسنگ‌ها یافت می‌شوند شامل نمک، تورمالین، توپاز، فلوریت، فلوئور آپاتیت، اکسید تیتان، هیدروکسیدهای آهن (مثل گوتیت)، سیلویت، فسفریت، لیمونیت، هماتیت، مگنتیت، روتیل و گوتیت است. گاهی در برخی حوضه‌های زغالی کانی‌های بسیار نادر نیز یافت می‌شوند. مثلاً در زغالسنگ‌های لیگنیتی ترکیبه علاوه بر کانی‌های معمولی فوق کانی‌هایی مثل پیروفیلیت، اسمکتیت و یک نوع کانی فسفردار به نام کراندالیت گزارش شده است. همچنین برخی

¹:Crandalite

کانی‌ها نظیر نمک ممکن است به راحتی توسط آب‌های سطحی و یا زیرزمینی حل شده و از بین بروند. معمولاً نمک‌های حل شده را می‌توان به صورت آنکلوزیون در آب‌های موجود در حفرات زغالسنگ‌ها ردیابی کرد [۱۴].

در برخی موارد بخشی از زغالسنگ‌ها در اثر دگرگونی‌های ناحیه‌ای یا مجاورتی به گرافیک تبدیل می‌شوند که در آن صورت یک کانی دیگر به وجود می‌آید. اگر زغالسنگ اولیه از درجه خلوص بالایی مثل آنتراسیت برخوردار باشد، تحت چنین شرایطی به کانی شبه گرافیتی به نام شونگیت^۱ تبدیل می‌شود. این کانی دارای جلای فلزی قوی، وزن مخصوص کمتر از ۱/۹۸ و سختی حدود ۳/۵-۴ است [۲۵].

۱-۱۱- ترکیب ژئوشیمیایی زغالسنگ‌ها

از آنجا که زغالسنگ‌ها از تدفین گیاهان توسط رسوبات به وجود می‌آیند، ژئوشیمی آنها نیز تابع عناصر موجود در گیاهان و رسوبات پوشاننده آنها است. به این دلیل ترکیب ژئوشیمیایی زغالسنگ‌ها تابع عناصر تشکیل دهنده گیاهان، ماسرال‌ها و کانی‌های معدنی موجود در زغالسنگ‌ها است.

۱-۱۱-۱- ژئوشیمی عناصر آلی موجود در زغالسنگ‌ها

به طور کلی عناصر آلی زغالسنگ‌ها از کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن تشکیل شده است. از این گروه، عنصر کربن بیشترین سهم را در ترکیب زغالسنگ داراست. عنصر کربن معمولاً به صورت ترکیبات هیدروکربوری، مواد فرار و کربن ثابت یافت می‌شود. کربنی که تشکیل دهنده بخش اصلی زغالسنگ است را کربن ثابت می‌گویند. نسبت کربن ثابت به کربن فرار را ضریب سوختن زغالسنگ می‌گویند که بالاترین مقدار این نسبت مربوطه به زغالسنگ نوع آنتراسیت است. با این حال در ترکیب ژئوشیمیایی یک زغالسنگ عناصر معدنی از اهمیت بیشتری برخوردارند که در ادامه شرح داده می‌شود.

^۱: Scungite

۱-۱۱-۲- ژئوشیمی عناصر معدنی موجود در زغالسنگ ها

به طور کلی مهمترین کانی‌های موجود در زغالسنگ‌ها شامل کوارتز با متوسطی حدود ۱/۲-۳/۱ درصد، کلسیت ۰/۹-۲/۳ درصد، پیریت ۲/۸-۰/۹ درصد و کانی‌های رسی ۱/۶-۱۱/۲ درصد است. این کانی‌ها دربرگیرنده اصلی عناصر معدنی زغالسنگ‌ها هستند. مثلا کوارتز و کانی‌های رسی منشا عناصری چون K, Ti, Si و Al ، کربنات‌ها منشا عناصری مثل Ca و Mg ، پیریت منشا عناصری نظیر $Fe, P, Bi, Se, Tl, Sb, Mo, As, S, Ga, Nb, Ta, La, Y, Ce, Th, V$ ، کانی‌های رسی منشا عناصر دیگری مثل Cr, Rb, Zr و کانی‌های فسفات‌ها نظیر آپاتیت نیز منشا عناصری P, Sr و Ba هستند. [۱۴]. برخی عناصر مثل ژرمانیوم علاوه بر کانی‌ها در ماسرال‌های زغالسنگ و عناصری نیز مثل Te, Br, Cl و Na در محلول‌های موجود در حفرات زغالسنگ‌ها پیدا می‌شوند. اگر چه مقدار آنها نسبت به عناصر موجود در کانی‌های زغالسنگ بسیار کم است [۲۶]. همچنین کانی‌های رسی نظیر ایلیت منشا اصلی پتاسیم و کائولینیت منشا اصلی عنصر آلومینیوم است. همچنین مقدار زیادی از عنصر آلومینیوم به دلیل مقدار زیادی از آن در خود گیاهان اولیه است [۱۴].

عنصر آهن در زغالسنگ‌ها از کانی‌هایی نظیر پیریت، اکسیدهای آهن، کربنات‌های آهن، مثل سیدریت و آنکریت، حتی کلریت و ایلیت حاصل می‌شود. منشا عنصر منیزیم در زغالسنگ‌ها عمدتاً کانی‌های کلریت، ایلیت و کربنات‌ها هستند [۲۷]. ولی این عناصر می‌تواند در پیریت‌های زغالسنگ‌ها نیز یافت گردد. عنصر منگنز در کربنات‌ها، رس‌ها، پیریت و اجزای آلی زغالسنگ‌ها یافت می‌شود. عنصر بور (B) در تورمالین و کانی‌های رسی موجود در زغالسنگ‌ها و یا به صورت جذب سطحی در مواد آلی یافت می‌شود. عنصر فلورئور (F) در تورمالین، توپاز، آپاتیت، فلورئور آپاتیت، فلوریت، میکا و آمفیبول زغالسنگ‌ها و یا به صورت جذب سطحی در مواد آلی زغالسنگ‌ها پیدا می‌شود. عنصر وانادیوم در زغالسنگ‌ها هم منشا آلی و هم منشا معدنی (کانی‌های رسی) دارد. این عناصر معمولاً در رس‌های زغالسنگ‌ها و یا به صورت جذب سطحی در مواد آلی زغالسنگ‌ها وجود دارد. به خصوص جذب سطحی وانادیوم توسط مواد آلی زیاد است که معمولاً منجر به تشکیل ماده‌ای به نام پرمیدین

در زغالسنگ‌ها می‌شود. عنصر وانادیوم به همراه عناصر رادیواکتیو دیگری مثل توریم و رادیوم، معمولا به صورت جذب سطحی توسط مواد آلی جذب می‌شود، به این دلیل زغالسنگ‌ها یکی از محل‌های تمرکز این عناصر هستند. از تلاشی ایزوتروپی این عناصر در محیط زغالسنگ گاز هلیوم به وجود می‌آید. در امریکا در یکی از معادن زغالسنگ لیگنیتی حاوی اورانیوم زیادی بود و اورانیوم موجود در آن استخراج می‌شد. همچنین در لیگنیت‌های ترکیه میزان اورانیوم زیاد است و حتی در برخی نمونه‌ها به حدود 43 ppm می‌رسد [۱۴].

۱-۱۱-۳- ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در زغالسنگ‌ها

عناصر نادر زمین هم در بخش معدنی و هم بخش آلی زغالسنگ‌ها پیدا می‌شوند، به این دلیل ویژگی آن‌ها به صورت جداگانه بحث می‌شود. در زغالسنگ‌ها همچون سایر انواع سنگ‌ها علاوه بر عناصر اصلی و فرعی، عناصر نادر خاکی نیز یافت می‌شوند. معمولا مقدار عناصر نادر خاکی سنگین^۱ نسبت به عناصر نادر خاکی سبک^۲ در زغالسنگ‌ها نسبت به شیل‌ها و کندریت‌ها زیادتر است [۱۴]. نسبت Ce/Yb در شیل‌های معمولی ۴ تا ۶ و در زغالسنگ‌ها و شیل‌های زغالی این نسبت حدود ۷ تا ۸ است. دلایلی که برای این غنی‌شدگی ذکر می‌شود عبارتند از:

الف) از آن‌جا که بخش زیادی از زغالسنگ‌ها را کانی‌های رسی تشکیل می‌دهد، کانی‌های رسی عناصر نادر زمین به خصوص عناصر نادر خاکی سنگین را به صورت جذب سطحی و جانشینی یونی در خود جای می‌دهند.

ب) آب‌های موجود در مرداب‌های توربار غنی از عناصر نادر خاکی سنگین هستند و این باعث می‌شود مقدار بیشتری از این عناصر در زغالسنگ‌ها جای گیرند. معمولا آب‌های چنین مناطقی دارای PH اسیدی هستند و عناصر نادر خاکی سنگین در مقایسه با عناصر نادر خاکی سبک در آب‌های اسیدی بیشتر به صورت محلول در می‌آیند.

^۱: HREE

^۲: LREE

ج) عناصر نادر خاکی سنگین معمولاً با مواد آلی تشکیل کمپلکس‌های ژئوشیمیایی بهتری نسبت به عناصر نادر خاکی سبک می‌دهند. این نیز یکی از دلایل غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سنگین در زغالسنگ‌ها نسبت به سایر سنگ‌های رسوبی است [۱۴]. مطالعات تجربی که توسط اسکنازی^۱ بر روی اسید هیومیک و اکسیلین زغالسنگ‌های لیگنیتی انجام شد، نشان داد که میزان جذب عناصر نادر خاکی سنگین در زغالسنگ‌ها به مقدار PH محیط، غلظت این عناصر در محیط، مدت زمان واکنش و سطح تماس ذرات زغالسنگ ارتباط دارد. به این ترتیب که در PH حدود ۳-۵ میزان جذب عناصر نادر خاکی سنگین به حداکثر می‌رسد میزان جذب در PH حدود ۵ تابع زمان و مقدار غلظت این عناصر است. به طوری که هرچه زمان افزایش یابد، میزان جذب عناصر نادر خاکی سنگین بیشتر می‌شود. این مطالعات تجربی نشان داد اگر زغالسنگ لیگنیتی پودر شود میزان جذب عناصر نادر خاکی سنگین نیز افزایش می‌یابد. همچنین در نتیجه این مطالعات معلوم شد که عناصر نادر خاکی سنگین به صورت یونی جانشین کاتیون‌های عناصری مثل Ca^+, Mg^+, Na^+ و K^+ در زغالسنگ‌ها می‌شوند. در زغالسنگ‌ها کاتیون‌های عناصر پتاسیم، سدیم، کلسیم، و منیزیم در پیوند با گروه‌های $-OH$ و $-COOH$ بوده‌اند که توسط یک مکانیسم جانشینی با کاتیون‌های عناصر نادر خاکی سنگین جانشین شده‌اند [۲۸].

۱-۱۲- اهمیت، وضعیت و جایگاه زغالسنگ در جهان

طی چند قرن گذشته نقش زغالسنگ و اهمیت آن در اقتصاد جهان بر هیچکس پوشیده نیست و وقتی سخن از کک متالوژی و تولید فولاد به میان می‌آید، معدن‌کاری و تکنولوژی آن در اذهان خطوط می‌کند. در سال ۱۸۶۰ میلادی اهمیت زغالسنگ به مقداری بود که ۶۰ درصد کل ارزش مواد معدنی جهان را به خود اختصاص می‌داد. چنین روندی تا دودهمه اول قرن بیستم ادامه داشت ولی با ورود نفت و گاز به عنوان گزینه دیگر تامین انرژی در جهان، سیر نزولی خود را طی کرد و به کمتر از ۲۰ درصد کل ارزش مواد معدنی جهان رسید [۲۹]. اکثر شرکت‌های تولید کننده مواد هیدروکربنی پیش

^۱: Eskenazy

بینی کرده‌اند تولید جهانی نفت تا سال ۲۰۵۰ میلادی و گاز طبیعی تا سال ۲۰۷۰ میلادی به مقدار قابل توجهی کاهش خواهد یافت، ذخایر زغالسنگ جهان در مقایسه با ذخایر نفت و گاز بیشتر بوده و عمر طولانی‌تری نسبت به نفت و گاز (بیش از ۲۰۰ سال) دارند [۳۰].

در پایان سال ۲۰۱۷ میزان ذخایر قطعی زغالسنگ جهان در حدود ۱۰۳۵۰۱۲ میلیون تن برآورد شده است. بر اساس آمار آژانس بین المللی انرژی^۱، امریکا با ۲۵۰۹۱۶ میلیون تن بیشترین ذخایر قطعی زغالسنگ را دارا می باشد و روسیه و چین در رده های دوم و سوم هستند [۳۱].

^۱ :International Energy Agency(IEA)

جدول (١-٤) ذخائر قطعي زغالسنگ دنيا [٣١].

<i>Total proved reserves at end 2017 (Million tonnes)</i>			
	<i>Antracite and bituminous</i>	<i>Subbituminous and lignite</i>	<i>Total</i>
<i>US</i>	220800	30116	250916
<i>Canada</i>	4346	2236	6582
<i>Mexico</i>	1160	51	1211
<i>Total North America</i>	226306	32403	258709
<i>Brazil</i>	1547	5049	6596
<i>Colombia</i>	4881	-	4881
<i>Venezuela</i>	731	-	731
<i>Other S. & Cent. America</i>	1784	24	1808
<i>Total S. & Cent. America</i>	8943	5073	14016
<i>Bulgaria</i>	192	2174	2366
<i>Czech Republic</i>	1099	2541	2640
<i>Germany</i>	8	36100	36108
<i>Greece</i>	-	2876	2876
<i>Hungary</i>	276	2633	2909
<i>Poland</i>	19808	6003	25811
<i>Romania</i>	11	280	291
<i>Serbia</i>	402	7112	7514
<i>Spain</i>	868	319	1187
<i>Turkey</i>	378	10975	11353
<i>United Kingdom</i>	70	-	70
<i>Other Europe</i>	1108	5172	6280
<i>Total Europe</i>	24220	78185	100406
<i>Kazakhstan</i>	25605	-	25605
<i>Russian Federation</i>	69634	90730	160364
<i>Ukraine</i>	92039	2336	34375
<i>Uzbekistan</i>	1375	-	1375
<i>Other CIS</i>	1509	-	1509
<i>Total CIS</i>	130162	93066	223228
<i>South Africa</i>	9893	-	9893
<i>Zimbabwe</i>	502	-	502
<i>Other Africa</i>	2756	66	2822
<i>Middle East</i>	1203	-	1203
<i>Total Middle East & Africa</i>	14354	66	14420
<i>Australia</i>	69310	76508	144818
<i>China</i>	130851	7968	138819
<i>India</i>	92786	4942	97728
<i>Indonesia</i>	15068	7530	22598
<i>Japan</i>	340	10	350
<i>Mongolia</i>	1170	1350	2520
<i>New Zealand</i>	825	6750	7575
<i>Pakistan</i>	207	2857	3064
<i>South Korea</i>	326	-	326
<i>Thailand</i>	-	1063	1063
<i>Vietnam</i>	3116	244	3360
<i>Other Asia Pacific</i>	1326	697	2013
<i>Total Asia Pacific</i>	314325	109909	424234
<i>Total World</i>	718310	316702	1035012

۱-۱۲-۱- گسترش زمانی و مکانی نهشته‌های زغالسنگی در جهان

وجود زغالسنگ و مواد آلی شبیه آن در نقاط گوناگون جهان از دوران پرکامبرین تا دوران اخیر به اثبات رسیده است [۳۲]. بهترین کانسارهای زغالسنگی با درجه دگرگونی بالا در مناطقی از اروپا، آسیا و شمال امریکا مربوط به کربونیفر هستند. زغالسنگ‌های خوب و با کیفیت بالایی نیز در قاره قدیمی گندوانا تشکیل شده که متعلق به دوره پرمین است. حوضه‌های زغالسنگی با درجه دگرگونی بالا در رسوبات مزوزوئیک به ویژه در دوره‌ی کرتاسه در مناطقی از امریکای شمالی و دوره ژوراسیک در استرالیا یافت شده‌اند. زغالسنگ‌هایی با درجه دگرگونی پایین مانند زغالسنگ‌های بیتومینه و لیگنیت، بیشتر در دوران ترشیاری در اروپا، امریکای شمالی، استرالیا و قسمت‌هایی از جنوب شرقی آسیا کشف شده‌اند [۳۳]. حدود دو سوم زغالسنگ جهان در امریکا، روسیه و چین تشکیل شده است. دوره کربونیفر تا تریاس به عنوان نخستین عصر زغالی و دوره‌های ژوراسیک، کرتاسه و ترشیری به عنوان دومین عصر زغالسنگی شناخته می‌شوند [۱۴]. به طور کلی سه گستره اصلی تشکیل زغالسنگ در تاریخ زمین‌شناسی تشخیص داده شده است:

- از دوره کربونیفر تا دوره پرمین که ۲۲ درصد زغالسنگ‌های جهان را تشکیل می‌دهد.

- از دوره تریاس تا نیمه دوم کرتاسه که ۲۷ درصد زغالسنگ‌های جهان را تشکیل می‌دهد.

- از نیمه دوم کرتاسه تا دوره ترشیری که ۵۰ درصد زغالسنگ‌های جهان را تشکیل می‌دهد [۳۴].

۱-۱۳- وضعیت زغالسنگ در ایران

اکتشاف، استخراج، و شستشوی زغالسنگ در ایران بیشتر به منظور تولید کک و متالورژی است و به دلیل وجود ذخایر نفت و گاز فراوان، این ماده اهمیت سوختی در ایران ندارد. بر اساس سوابق موجود با تاسیس وزارت صنعت و فلاحه در سال ۱۳۰۹ و آغاز احداث کارخانجات قندسازی و سیمان و ذوب فلزات، موضوع اکتشاف و گشایش معادن زغالسنگ برای تامین مواد اولیه و انرژی این صنایع مطرح و فعالیت‌های معدنی برای تولید زغالسنگ در سال ۱۳۱۳ با گشایش معادن زغالسنگ شمشک،

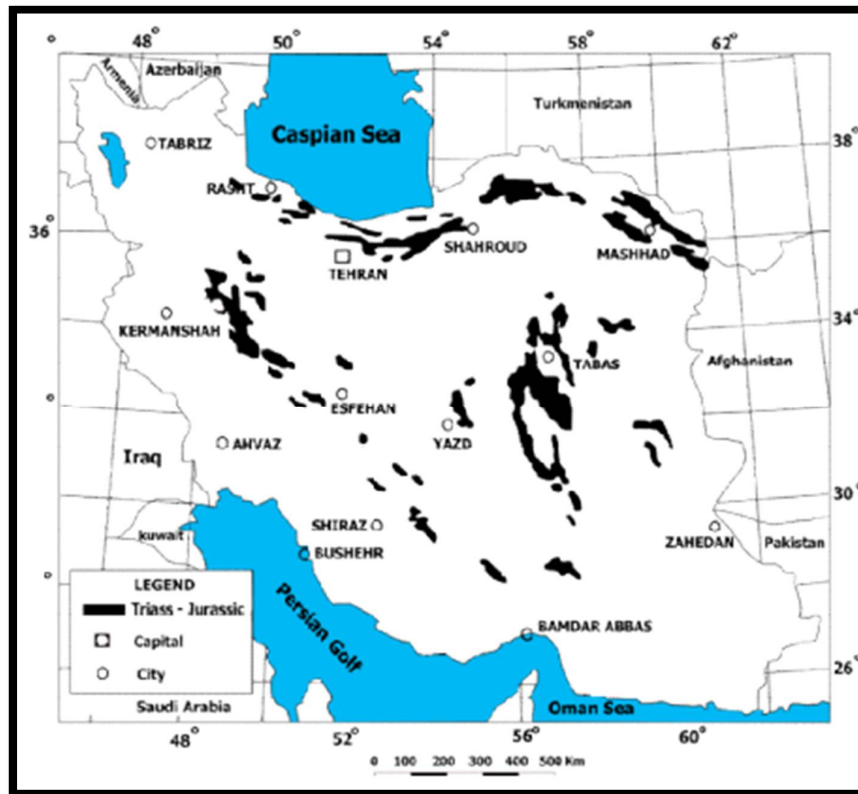
گاجره، لالون و الیکا در دامنه جنوبی البرز و معادن چشمه گل در استان خراسان و هجدک در کرمان آغاز و در سال ۱۳۱۶ همزمان با عقد قرارداد و ۱۲۰۰ میلیون تن ذخیره احتمالی در زغالسنگ کک شو و حدود ۳۰۰ میلیون تن ذخیره احتمالی کارخانه ذوب آهن اصفهان کرج با کنسرسیوم دماغ-کروپ آلمان، اکتشافات جدید به منظور تامین ۲۵۰ هزار تن زغالسنگ مورد نیاز این پروژه آغاز گردید. به علت وقوع جنگ جهانی دوم این فعالیت‌ها به نتیجه نرسید و تولید زغالسنگ در کشور در سال ۱۳۱۶ فقط در حدود ۱۳۳ هزار تن بود. تحقیق و اکتشاف سیستماتیک بر روی منابع زغالسنگ ایران از سال ۱۳۴۵ و به منظور تامین نیاز کارخانه ذوب آهن اصفهان و پیش‌بینی تهیه زغالسنگ برای فازهای بعدی توسعه این کارخانه آغاز شد [۳۳].

۱-۱۳-۱ ذخایر زغالسنکی ایران

ذخایر قطعی زغالسنگ ایران ۱/۲ میلیارد تن و میزان ذخایر زمین شناسی حدود ۱۴ میلیارد تن اعلام شده است. چیزی حدود ۷۲ درصد از این ذخایر کک‌شو و حدود ۲۸ درصد هم زغالسنگ حرارتی است. به لحاظ منابع زغالسنگ حرارتی، ۶۰ درصد کل ذخایر زغالسنگ در طبس، ۲۵/۳ درصد در البرز مرکزی، ۶/۱ درصد در کرمان، ۱/۳۴ درصد در البرز شرقی و ۰/۰۵ درصد در البرز غربی، آذربایجان و سایر مناطق صورت گرفته است. حدود یک میلیون تن در سال از ذخایر کشور زغالسنگ استخراج می‌شود اما در ذوب آهن اصفهان به تنهایی چیزی حدود ۱/۶ میلیون تن در سال زغالسنگ لازم دارد. یعنی حدود ۶۰۰ هزار تن زغال وارد می‌شود [۳۵].

۱-۱۳-۲- زمین شناسی و پراکندگی ذخایر زغالسنکی ایران

رسوبات زغال‌دار ایران با نام سازند های شمشک و نای‌بند، از دید گاه زمانی از تریاس بالایی آغاز و تا ژوراسیک میانی ادامه دارد. محدوده گسترش این رسوبات، شمال، مرکز و شرق ایران را دربر می‌گیرد.



شکل (۱-۳) پراکندگی جغرافیایی رسوبات زغال دار ایران [۳۶]

حوضه‌های زغالی ایران در دو بخش بزرگ زمین شناسی ایران یعنی البرز و ایران مرکزی گسترش دارند. این حوضه‌های زغالی اغلب در محیط‌های زمین‌ساختی فعال و عموماً ناودیسسی تشکیل شده‌اند. سنگ‌های دربرگیرنده زغالسنگ‌های این حوضه‌ها کنگلومرا، ماسه سنگ، شیل، سیلت و ماسه سنگ آهکی است. زغالسنگ‌های البرز عموماً در سازند شمشک و زغالسنگ‌های ایران مرکزی عموماً در سازند نای‌بند با سن تریاس فوقانی تا ژوراسیک زیرین تشکیل شده‌اند. رسوبات زغال‌دار حوضه‌ی البرز اغلب از نوع تخریبی هستند و رسوبات حوضه ایران مرکزی بیشتر تحت تاثیر رسوبات دریایی قرار گرفته‌اند [۱۴].

۱-۱۳-۲-۱- حوضه زغال‌دار البرز

حوضه زغال‌دار البرز از حوضه‌های مهم زغال‌دار ایران است. اولین مطالعات برنامه‌ریزی شده که درباره زغالسنگ‌های حوضه‌ی زغالی البرز گزارش شده مربوط به سال‌های ۱۹۷۰-۱۹۶۰ میلادی است. این مطالعات توسط کارشناسان شرکت ملی فولاد ایران با کمک کارشناسان روسی انجام شده است. به طور کلی حوضه زغالی البرز شامل سه پهنه جداگانه خراسان شمالی-البرز شرقی، البرز مرکزی و البرز غربی است. معادن زغالسنگ این حوضه در امتداد رشته کوه‌های البرز پراکنده‌اند. معادن زغالسنگ البرز اغلب در گستره رسوبات سازند شمشک بر روی سطوح فرسایش یافته دولومیت‌های سازند الیکا قرار گرفته‌اند که توسط آهک‌های سازند لار پوشانده می‌شوند. رسوبات زغال‌دار سازند شمشک در گستره‌ی البرز بیشتر دارای ویژگی‌های قاره‌ای اند و زغالسنگ‌های آن‌ها در شرایط دریاچه‌ای آب شیرین تشکیل شده‌اند. حوضه زغال‌دار البرز به دلیل قرار گرفتن در محدوده زمین ساختی البرز دارای زمین ساخت پیچیده است. به این دلیل رگه‌های زغالی این حوضه توسط گسل‌های متعدد جابه‌جا شده‌اند که باعث بروز مشکلات زیادی در هنگام استخراج و اکتشاف نیز شده‌اند. از میان معادن متعدد پهنه زغال‌دار خراسان شمالی-البرز شرقی که از کوه‌های منطقه بجنورد در شمال غربی استان خراسان شروع می‌شود و تا نواحی غرب استان گلستان در راستای رشته کوه البرز شرقی (جاده ساری به سمنان) امتداد می‌یابد. دو منطقه قشلاق و طزره از مهمترین معادن این ناحیه هستند. از معادن مهم پهنه زغال‌دار البرز مرکزی که از شرق به جاده فیروزکوه-قائم‌شهر و از غرب به جاده چالوس-کرج محدود می‌شود، می‌توان به معادن زغالسنگ زیرآب، گلیران، گلندرود و گاجره اشاره کرد. و درنهایت در پهنه زغال‌دار البرز غربی که از محدوده جاده چالوس-کرج شروع و تا حوالی زنجان و حتی آذربایجان شرقی ادامه می‌یابد، معادن آبیک و سنگرود(لوشان) جزو مهمترین معادن هستند [۱۴].

بر اساس تحقیقاتی که بر روی رسوبات زغال‌دار مربوط به دوران مزوزوئیک پایینی در منطقه البرز شرقی انجام شده، سن رسوبات زغال‌دار، تریاس بالایی تا ژوراسیک میانی می‌باشد. سنگ‌های ژوراسیک ایران به دلیل دارا بودن ذخایر غنی زغالسنگ، هیدروکربن و نشانه‌هایی از بوکسیت و

لا تريت از لحاظ اقتصادى براى كشور ما اهميت خاصى دارد. سازند شمشك در البرز مركزى و شرقى داراى آثار زغالى است و معادن مهم زغالسنگ ايران در اين سازند گسترش دارند. به طور كلى عمليات اكتشافى و بهره بردارى از معادن زغالسنگ در منطقه البرز شرقى در دو ناحيه بزرگ متمرکز مى باشد:

- حوزه زغال خيز طزره كه شامل سه منطقه زغالسنگى تحت عنوان كلاريز، پشكلات و رزمجا مى باشد (كه معادن زغالسنگ مهماندويه جزو همين حوزه محسوب مى شود)
- حوزه زغال خيز ناوديس اولنگ-قشلاق كه خود به سه منطقه زغال دار تحت عنوان اولنگ، قشلاق، و تخت تقسيم مى شود [۱۲].

۱-۱۳-۲-۲- حوضه زغالى ايران مركزى

معادن زغالسنگ حوضه زغال دار ايران مركزى در گستره رسوبات تریاس از سازند شمشك تشكيل شده اند و داراى ویژگی های رسوبات يك محيط دريائى هستند. اين حوضه زغالى شامل چهار پهنه اصفهان-كاشان، پهنه لوت، پهنه كرمان و پهنه طبس است. زغالسنگ هاى پهنه اصفهان-كاشان و پهنه لوت از نظر معدنى اهميت چندانى برخوردار نيستند. اما دو پهنه زغالى ديگر از نظر معدنى مهم اند و داراى معادن فعال و قابل توجهى هستند كه از مهمترين معادن پهنه كرمان مى توان به معادن پابدانا، باب نيزو، هجدك، اشكلى و خمروود اشاره كرد. و در پهنه طبس معادن پرورده و مزينو جزو بزرگترين معادن محسوب مى شوند [۱۴].

۱-۱۴- طبقه بندى زغالسنگ

زغالسنگ معمولا بر اساس خواص شيميايى و کاربرد صنعتى طبقه بندى مى شوند. چندين روش به صورت رايج استفاده مى شود كه هر کدام به پارامترهاى خاصى اشاره دارند. اين پارامترها عبارتند از: درجه زغال شدگى، مقدار درصد كربن، ميزان مواد فرار، درصد رطوبت، مقدار گوگرد، ميزان كك شوندى، قابليت بازتاب نورى و

۱-۱۴-۱- درجه‌ی زغال شدگی

درجه‌ی زغال شدگی ارتباط مستقیم با شدت دگرگونی دارد که در اثر افزایش فشار و حرارت ایجاد می‌شود. همچنین افزایش درجه‌ی زغال شدگی ارتباط مستقیم با عمق تدفین زغالسنگ، زمان زغالی شدن، درجه‌ی حرارت محیط، میزان درصد کربن و ارتباط معکوس با مقدار رطوبت و مواد فرار زغالسنگ دارد. معمولاً هر چه درجه زغال شدگی بیشتر شود مقدار کربن افزایش می‌یابد و از مقدار اکسیژن و هیدروژن کم می‌شود [۱۴].

۱-۱۴-۲- رطوبت

رطوبت در زغالسنگ عبارت است از سیالات موجود در زغالسنگ که بین حفرات اندام گیاهی فسیل شده وجود دارد. میزان رطوبت زغالسنگ به نوع زغالسنگ نیز بستگی دارد. به این معنی که هر چه درجه‌ی زغال شدگی زیاد باشد، مقدار رطوبت کمتر است. مثلاً مقدار رطوبت در لیگنیت‌ها ۲۰ درصد، در زغالسنگ‌های قیری حدود ۱۰ درصد و در زغالسنگ‌های آنتراسیت حدود ۲-۱ درصد است [۲۵].

۱-۱۴-۳- مواد فرار

مواد فرار زغالسنگ شامل یک سری گازهایی است که در داخل زغالسنگ محبوس شده‌اند و شامل ترکیبات گازی نظیر $N_2O, CH_4, Cl, NH_3, SO, CO, CO_2$ و بخارات آب هستند. مقدار مواد فرار معمولاً با مقدار ناخالصی‌های موجود در زغالسنگ و نوع ماسرال‌های تشکیل دهنده‌ی آن ارتباط دارد. مثلاً ماسرال اکسینایت بیشترین و اینرتینایت کمترین مواد فرار را دارد. مقدار مواد فرار همچنین به درجه‌ی دگرگونی زغالسنگ نیز بستگی دارد. به این ترتیب که هر چه عمق و شدت دگرگونی زغالسنگ افزایش یابد میزان مواد فرار آن کم می‌شود [۱۴].

۱-۱۴-۴- خاکستر زغالسنگ

در ترکیب تمام زغالسنگ‌ها کمابیش مقداری مواد غیر آلی وجود دارد که پس از احتراق به صورت خاکستر باقی می‌ماند. بخشی از این مواد غیر آلی به مواد معدنی موجود در ماده‌ی اصلی گیاهان

مربوط است، که به آن خاکستر متن می‌گویند و بخشی دیگر موادی است که در حین استخراج از کمر بالا و پایین به زغالسنگ اضافه می‌شود که این بخش خاکستر آواری نام دارد. از آنجا که ساختار لایه های زغالسنگ یکسان نیست لذا در حین استخراج رگچه‌های ناخالصی نیز اضافه می‌شود که به آن خاکستر همراه می‌گویند [۳۷].

۱-۱۴-۵- خاصیت کک شوندگی

کک شوندگی یا پلاستیومتری عبارت از سوزاندن زغالسنگ بدون حضور هوا است. این خاصیت که به ضریب تورم یا آماس نیز معروف است، در واقع نشان دهنده‌ی میزان خمیرشدگی زغالسنگ به هنگام کک سازی است. در این حالت ماسرال‌های موجود در زغالسنگ در اثر گرما به حالت خمیر درمی‌آید و مواد فرار آن خارج می‌شود و مایع چسبنده‌ای به نام فیبریون^۱ به وجود می‌آید که در نهایت پس از سرد شدن به صورت کلوخه‌هایی در می‌آید که کک نام دارد. برای اندازه گیری میزان کک دهی زغالسنگ از روش‌های مختلفی مانند: دیلاتومتری، گرای کینگ، روگا و ... استفاده می‌شود [۱۴].

جدول (۱-۵) طبقه بندی زغالسنگ‌های ایران به روش روسی را نشان می‌دهد.

^۱: Firbirroune

جدول (۵-۱) طبقه بندی زغالسنگ های ایران به روش روسی [۲۵]

نوع مارک	شعله بلند (D)	گازدار (G)	گازدار چرب (GF)	چرب (F)	کک شو چرب (KF)
زیرگروه	-	گ۱۹ گ۱۴ گ۱- گ۶	گ۱۹ ژ گ۱۴ ژ گ۱- ژ گ۶ ژ	۱ ژ ۲۶ ۲ ژ ۲۶	ک۱۹ ژ ک۱۴ ژ ک۱- ژ ک۶ ژ
درصد مواد فرار	۵۱-۲۷	۴۶-۳۷	۳۷-۳۱	۳۳-۲۶	۳۱-۲۵
ضریب کک شونده	--	۲۵-۶	۲۵-۶	>۲۶	۲۵-۶
درجه دگرگونی	II	II	II-III	III-IV	III
قابلیت بازتاب نوری	۸۰-۷۵	۸۵-۸۰	۸۹-۸۳	۹۷-۸۶	۹۳-۸۹
درصد C	-	۸۵-۸۰	۸۷-۸۳	۹۰-۸۰	۹۰-۸۶
درصد H	-	۶-۴	۶-۵	۶-۵	۵-۴
درصد N+O	-	۱۶-۹	۱۲-۷	۱۵-۵	۱۰-۵
ارزش حرارتی	۷۷۷۰-۷۴۳۰	۸۴۸۵-۸۰۳۳	۸۷۰۰-۸۳۰۰	۸۸۰۰-۸۴۰۰	۸۸۰۰-۸۳۰۰
نوع مارک	کک شو (K)	غیرقابل پخت (HC)	لاغر غیرقابل پخت (OC)	لاغر (T)	نیمه آنتراسیت (PA)
زیرگروه	ک۱۹ ک۱۴ ک۱- ک۶	1 HC 2 HC	10 OC 8 OC 6 OC	-	-
درصد مواد فرار (%VM)	۲۵-۱۷	۳۱-۱۷	۱۷-۱۳	۱۷-۱۰	۱۰-۷
ضریب کک شونده	۲۵-۶	۶-۰	۱۰-۶	-	-
درجه دگرگونی	IV	II-IV	V	VI	VI-VII
قابلیت بازتاب نوری (10R)	۱۰۲-۲۴	۱۰۲-۸۳	۱۰۶-۱۰۳	۱۱۶-۱۰۶	۱۲۰-۱۱۴
درصد C	-	۹۱-۸۸	۸۵-۷۰	۹۲-۸۹	۹۳-۹۱
درصد H	۴	۴-۲	۴	<۴	-
درصد N+O	۸-۵	۲۸-۱۱	۷-۴	۵-۳	-
ارزش حرارتی (kcal/kg)	۸۹۰۰-۸۵۰۰	۸۰۰۰-۵۰۰۰	۸۷۵۰-۸۵۰۰	۸۷۰۰-۸۶۰۰	-

فصل دوم: روش کار، نمونه برداری، آماده سازی،

۲-۱- روش انجام کار

بعد از انجام مطالعات کتابخانه‌ای و تهیه‌ی اطلاعات لازم از محدوده مورد مطالعه، بازدید از منطقه معادن زغالسنگ مهماندویه صورت گرفت. با جمع‌آوری اطلاعات مختصر راجع به ویژگی‌های زغالسنگ در لایه‌های مختلف، نهایتاً یک لایه برای نمونه برداری انتخاب شد. از این لایه در دو قسمت که توسط گسل از یکدیگر جدا شده‌اند، نمونه برداری صورت گرفت. علت انتخاب این لایه حضور فراوان پیریت در لایه مورد نظر بود که احتمال حضور عناصر کمیاب را افزایش می‌داد.

۲-۱-۱- نمونه برداری

نمونه برداری از لایه زغالسنگی *P30* انجام شد. علت انتخاب لایه *P30* همانطور که عنوان شد، این بود که در بین لایه‌هایی که اخیراً زغال از آنها استخراج شده بود، زغالسنگ‌های این لایه دارای پیریت‌های فراوانی بود که حتی طول و عرض آنها در نمونه دستی به ۲ یا سه سانتی‌متر می‌رسید و به وضوح قابل مشاهده بود. این لایه توسط یک گسل شمال غربی- جنوب شرقی قطع و حدود ۳۰ متر جابه‌جا شده است. بنابراین هم از لایه بالایی گسل یعنی بلوک ۱ که دارای پیریت فراوان است (نام نمونه در پایان نامه: *P*) و هم از لایه پایینی گسل یعنی بلوک ۲ که در ظاهر فاقد پیریت است (نام نمونه در پایان نامه: *C*) نمونه برداری شد. در حین نمونه برداری دقت شد که نمونه از سطح در معرض هوا برداشت نشود و همچنین نمونه برداری در جهت عمود بر لایه بندی انجام گیرد.



شکل (۱-۲) نمونه زغالسنگ *P* (برداشت شده از لایه *p30* بلوک ۱) شکل (۲-۲) نمونه زغالسنگ *P* (برداشت شده از لایه *p30* بلوک ۲)

۲-۱-۲ آماده سازی نمونه ها

۱-۲-۱-۲ تهیه مقطع صیقلی

به منظور بررسی پتروگرافی زغالسنگ، از دو نوع نمونه برداشت شده، از هر کدام ۱۰ مقطع صیقلی تهیه گردید. برای تهیه مقاطع صیقلی از داخل بلوک نمونه ها، از قسمت‌های مختلف آن قطعه‌هایی به ابعاد ۱/۵ در ۱/۵ سانتی‌متر جدا شد. سپس نمونه‌ها برای تهیه مقطع صیقلی به آزمایشگاه مقطع گیری دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود فرستاده شد. شماره نمونه ها *PI* تا *PI0* و *CI* تا *CI0* نام‌گذاری شد.

۲-۲-۱-۲ تهیه خاکستر

برای تعیین بازده خاکستر لایه زغالسنگی و همچنین تهیه خاکستر مورد نیاز برای آنالیز، مطابق استاندارد *ASTM D3173* اقدام به تهیه‌ی خاکستر شد. برای این منظور مقدار ۵۰ گرم نمونه معرف (پودر شده) از هر دو نوع نمونه را به مدت ۱ ساعت در کوره با دمای ۷۵۰ درجه قرار داده شد و به خاکستر تبدیل شد.

۲-۲ روش بررسی

۱-۲-۲ پتروگرافی ماسرال‌ها

بررسی و پتروگرافی اجزای (ماسرال‌های) زغالسنگ‌های مورد مطالعه با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان *Olympus* مدل *BX51* و با بزرگنمایی ۴ و ۱۰ و ۲۰ صورت گرفت.

۲-۲-۲ آنالیز پراش اشعه ایکس (*XRD*)

برای انجام بررسی‌های کانی شناسی، ۲ نمونه حاوی خاکستر تهیه شده از زغال‌های پر پیریت و کم پیریت برداشت شده، به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس مدل *XMD 300* متعلق به آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود و همچنین دستگاه پراش اشعه ایکس مدل *PW1800* شرکت کانساران بینالود مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۲-۳- آنالیز رامان

برای شناسایی کانی‌ها و همچنین مطالعه ساختاری زغال‌ها، ۱۰ آنالیز طیف سنجی رامان بر روی مقاطع صیقلی و پودر نمونه‌های مورد مطالعه و پودر خاکستر تهیه شده در آزمایشگاه "اندازه‌گیری و آنالیز" دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود و با دستگاه مدل *uRaman-532-Ci* (مجهز به لیزر با طول موج ۵۳۲ نانومتر) انجام شد.

۲-۲-۴- آنالیز طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (*ICP-MS*)

۴ عدد نمونه به شماره نمونه‌های *P1, P2, C1, C2* برای آنالیز عناصر موجود (۵۴ عنصر + عناصر نادر خاکی) به آزمایشگاه شرکت کانساران بینالود ارسال شد.

۲-۲-۵- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*)

۳ عدد نمونه به شماره‌های *P1, P2, C1* برای آنالیز *SEM* و مطالعه خصوصیات کانی‌ها و تعیین توزیع برخی عناصر در زغالسنگ، به آزمایشگاه دانشگاه پلی تکنیک تامسک در روسیه فرستاده شد و با دستگاه مدل *TESCAN VEGA 3 SBU* مورد آنالیز قرار گرفت.

فصل سوم: پتروگرافی زغال

۳-۱- مقدمه

برای بررسی‌های پتروگرافی و نیز کانی‌شناسی از زغالسنگ مقطع نازک، مقطع نازک-صیقلی و یا مقطع صیقلی تهیه می‌گردد. تهیه‌ی مقطع نازک از زغالسنگ‌ها به دلیل مشکل بودن مقطع‌گیری و همچنین اکسایش سریع زغالسنگ در معرض هوا، مدت‌هاست که منسوخ شده و امروزه سنگ‌شناسان بیشتر به مطالعه و بررسی مقاطع صیقلی که تهیه و نگهداری آن آسان‌تر است می‌پردازند. در بررسی حاضر نیز برای مطالعه ماسرال‌ها و کانی‌های معدنی از مقطع صیقلی استفاده شده است. در این فصل از آنالیز طیف سنجی رامان برای تشخیص نوع ماسرال زغال (مطابق استاندارد *ICCP* [۱۸ و ۱۹ و ۲۰]) و تشخیص کانی‌ها، و از میکروسکوپ پلاریزان، میکروسکوپ الکترونی و آنالیز پراش اشعه ایکس برای تشخیص کانی‌ها استفاده شده است.

۳-۲- پتروگرافی ماسرال‌ها

در این مطالعه بررسی اجزای آلی زغالسنگ (ماسرال‌ها) و کانی‌های همراه توسط میکروسکوپ پلاریزان *Olympus* مدل *BX51* و با عدسی‌های با بزرگنمایی ۴ و ۱۰ و ۲۰ در نور سفید انجام شد.

۳-۲-۱- نمونه زغال دارای پیریت فراوان (بلوک ۱ لایه *P30*)

همانطور که در جدول (۴-۱) مشاهده می‌شود در مطالعات میکروسکوپی از مقاطع صیقلی *PI*-*PI0*، ویتربینایت به طور متوسط ۹۳ درصد، گروه ماسرالی غالب در نمونه‌های لایه زغالی مورد نظر (بلوک ۱) می‌باشد. از گروه ماسرالی ویتربینایت، کالوتلینایت فراوانترین ماسرال این گروه است. که فاقد ساختمان است و به صورت توده‌ای، زمینه‌ی یکنواخت، باندهای نازک و ضخیم و نیز اجزای نامنظم با ابعاد مختلف مشاهده می‌شود. رنگ آن از خاکستری روشن تا خاکستری تغییر می‌کند. بعد از گروه ویتربینایت گروه ماسرالی اینرتینایت با مقدار متوسط ۶ درصد، قرار دارد. و در نهایت گروه ماسرالی

لیپتینایت که با مقدار متوسط حدود یک درصد کمترین فراوانی را در میان سه گروه ماسرالی دارا می‌باشد.

جدول (۱-۳) ترکیب ماسرالی در مقاطع صیقلی نمونه‌های بلوک ۱ لایه P30 بدون احتساب ماده معدنی

ماسرال شماره مقطع	ویترینایت (درصد)	اینرتینایت (درصد)	لیپتینایت (درصد)
P1	۹۰	۱۰	کمتر از ۱
P2	۹۵	۴	۱
P3	۹۳	۷	کمتر از ۱
P4	۹۸	۲	کمتر از ۱
P5	۹۵	۵	کمتر از ۱
P6	۹۲	۷	۱
P7	۹۰	۶	۴
P8	۸۵	۱۰	۵
P9	۹۷	۳	کمتر از ۱
P10	۹۵	۵	کمتر از ۱

۲-۲-۳- نمونه زغال فاقد پیریت (بلوک ۲ لایه P30)

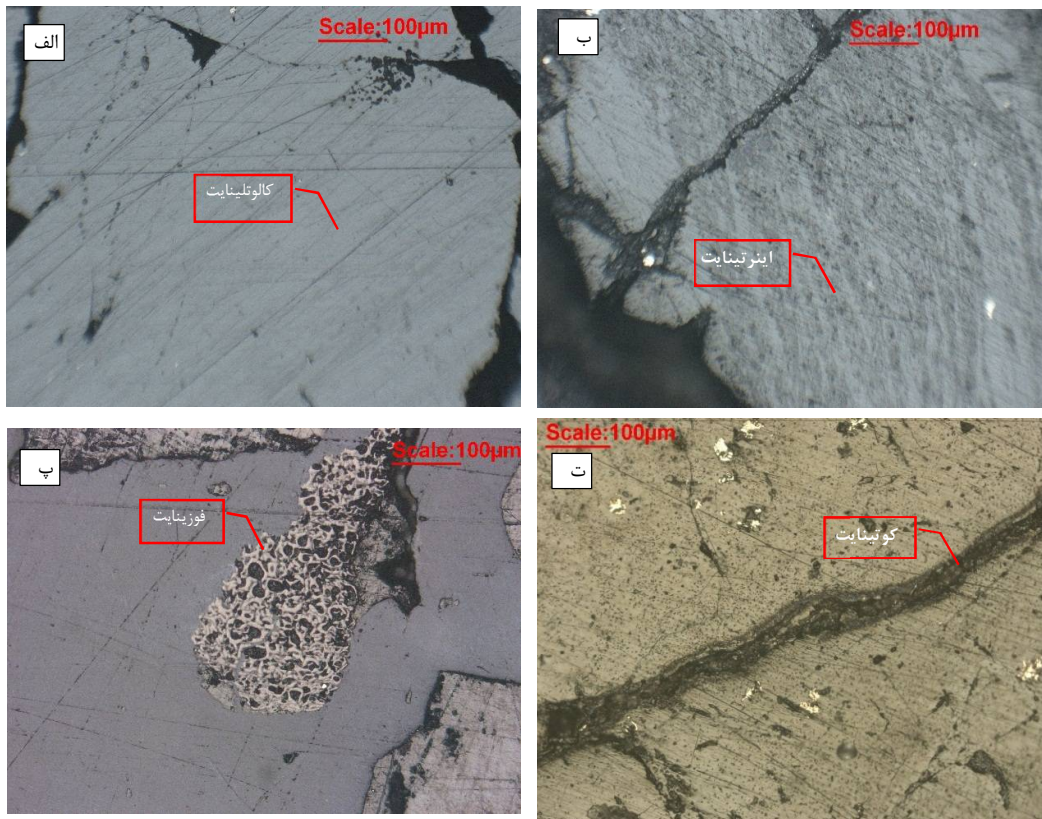
در مقاطع صیقلی تهیه شده از لایه P30 قسمت پایین گسل (فاقد پیریت)، که از CI-C7 نامگذاری شده اند، در این نمونه‌ها نیز گروه ماسرالی ویترینایت با مقدار متوسط ۸۵ درصد، فراوانترین گروه ماسرالی است. بعد از این گروه، گروه ماسرالی اینرتینایت با فراوانی حدود ۱۳ درصد در رده دوم قرار دارد. گروه ماسرالی لیپتینایت نیز با مقدار متوسط حدود ۳ درصد کمیاب ترین گروه ماسرالی در

نمونه های مورد نظر است. (جدول ۲-۴)

جدول (۲-۳) ترکیب ماسرالی در مقاطع صیقلی نمونه‌های بلوک ۲ لایه P30 بدون احتساب ماده معدنی

ماسرال شماره مقطع	ویترینایت (درصد)	اینرتینایت (درصد)	لیپتینایت (درصد)
C1	۹۵	۵	کمتر از ۱
C2	۸۵	۱۵	کمتر از ۱
C3	۸۷	۱۰	۳
C4	۹۰	۷	۳
C5	۸۰	۲۰	کمتر از ۱
C6	۷۵	۲۵	کمتر از ۱
C7	۸۵	۱۳	۲

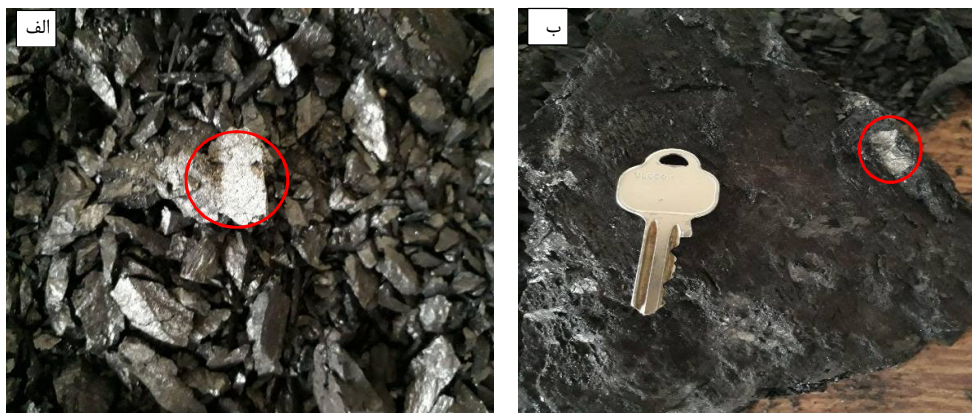
تصاویر ماسرال‌های ذکر شده در شکل‌های زیر آمده است.



شکل (۱-۳) تصاویر میکروسکوپی ماسرال‌های دیده شده در نمونه‌های زغال مورد مطالعه
 الف) کالوتینایت (از گروه ویتزینایت)؛ ب) اینرتینایت در زمینه ویتزینایت؛ ت) کوتینایت از گروه لیپتینایت؛
 پ) فوزینایت از گروه اینرتینایت

۳-۳- کانی‌های موجود در نمونه‌های زغالسنگ

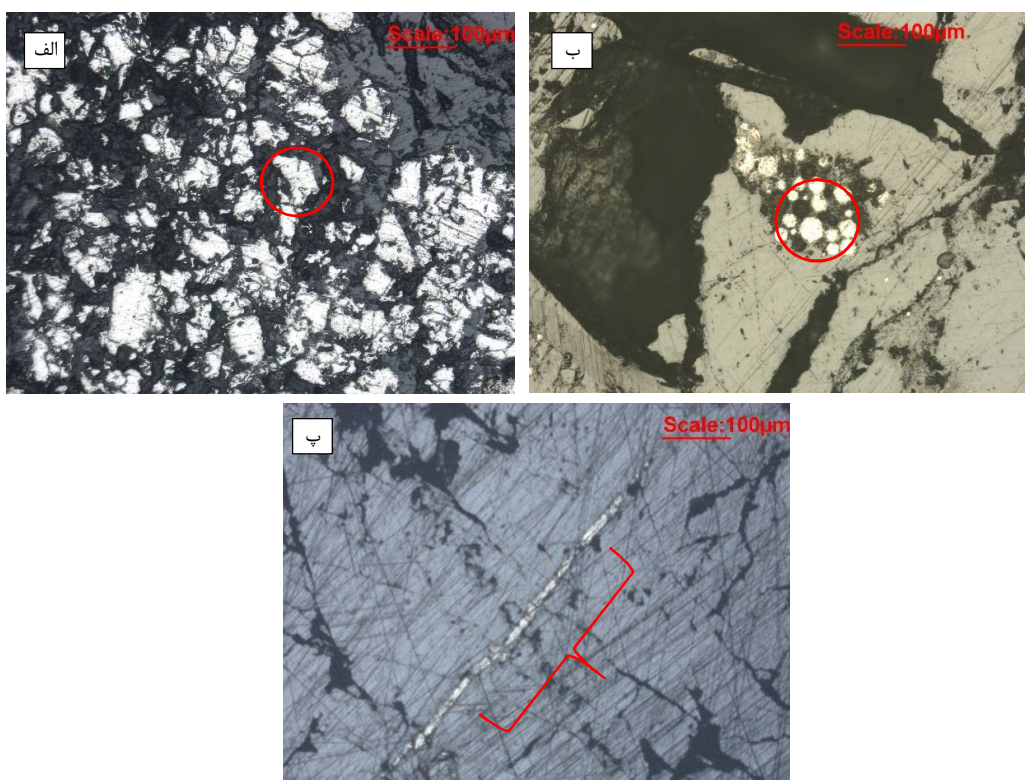
در نمونه‌های دستی زغال پر پیریت (بلوک ۱ لایه P30) کانی پیریت با ابعاد ۱ در ۲ سانتی متر دیده می‌شود (شکل ۲-۳ ب) و در نمونه‌های دستی زغال فاقد پیریت (بلوک ۲ لایه P30) کانی‌های رسی به صورت پرکننده در لابه‌لای زغال‌ها و به رنگ سفید قابل مشاهده است (شکل ۲-۳ الف).



شکل (۲-۳) کانی‌ها در نمونه دستی : الف) کانی‌های رسی سفید رنگ ب) پیریت درشت بلور

پیریت کانی سولفیدی رایج در بسیاری از زغالسنگ‌ها می باشد [۳۶].

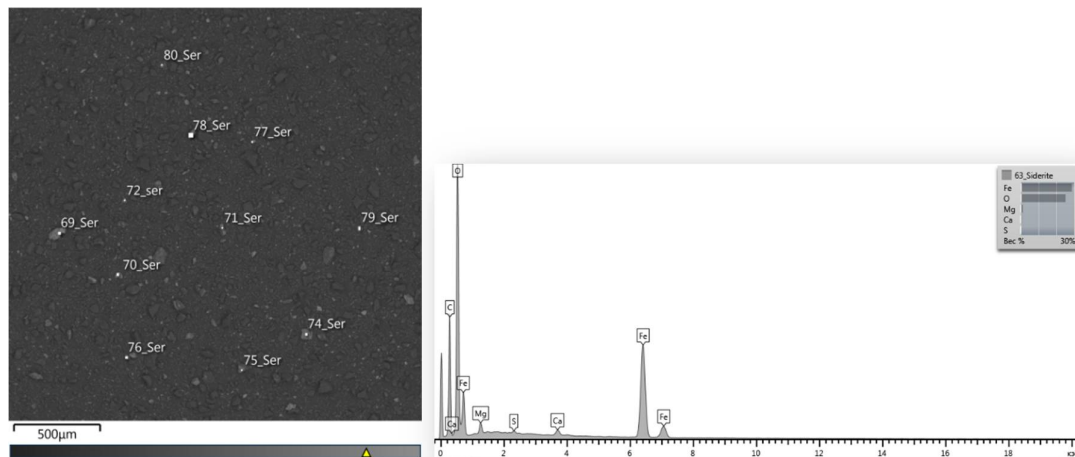
در مقاطع صیقلی زغال‌های قسمت پرپیریت لایه $P30$ ، پیریت به صورت پراکنده، افشان و گرد شده وجود دارد (شکل ۳-۳).



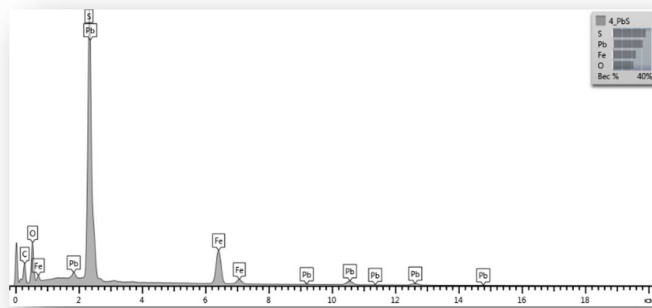
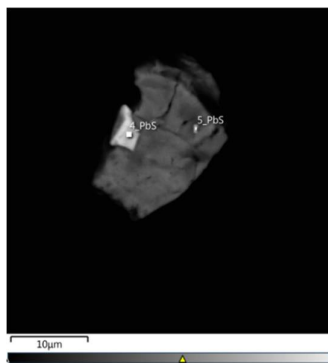
شکل (۳-۳) اشکال مختلف پیریت در مقاطع صیقلی
الف) افشان؛ ب) کنکرسیون؛ پ) پراکنده

۳-۴- آنالیز SEM

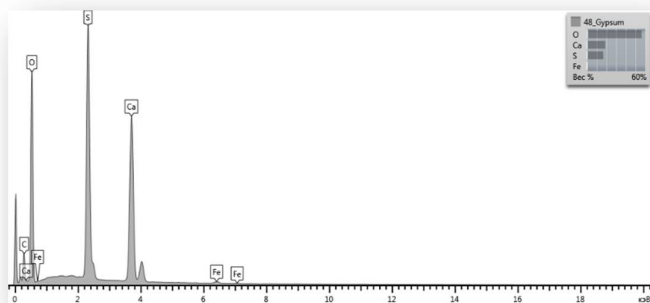
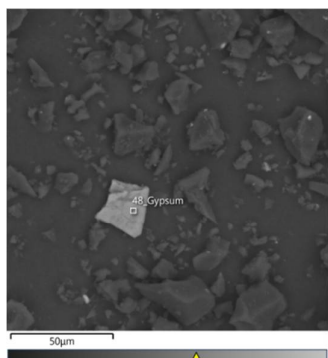
اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) مبتنی بر روبش سطح نمونه توسط یک پرتو الکترونی می باشد. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی عموماً در خلا کار می‌کنند. پس از ایجاد خلا با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویری بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌شود. با تغییر ابزار ثبت پرتو، می‌توان تصویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مثل تصویری از پستی و بلندی سطح یا تصویری از توزیع فازها در سطح روبش بدست آورد [۳۸]. از نمونه‌های برداشت شده از لایه P30 دو نمونه با شماره P1, P2 از قسمت‌های پر پیریت نمونه‌های برداشت شده (بلوک ۱) و یک نمونه با شماره C1 از نمونه‌های بلوک ۱ به آزمایشگاه دانشگاه پلی تکنیک تامسک روسیه برای آنالیز SEM فرستاده شد. در نمونه‌های P1, P2 مقداری زیادی پیریت همراه با کانی‌های گالن و زیرکن و عناصر Hf و Sc و Mo و کانی‌های سیدریت و کلسیت و دولومیت مشاهده شده است. در نمونه C1 پیریت مشاهده نشده است اما مقادیر فراوانی میکا از نوع سربیسیت گزارش شده است.



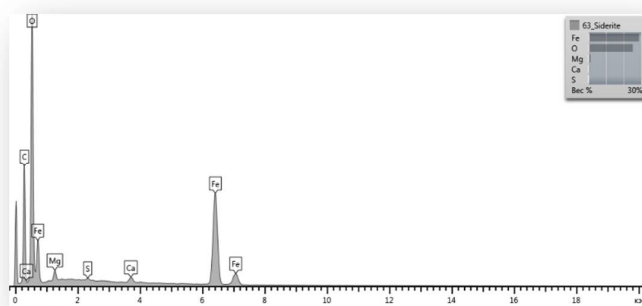
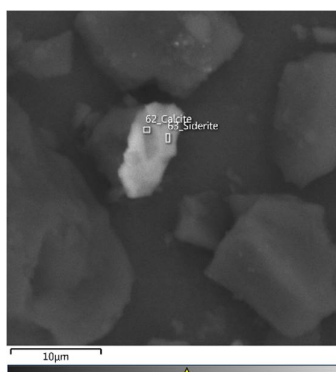
شکل (۳-۴) تصویر کانی سربیسیت و طیف پراش انرژی آن در نمونه زغال بدون پیریت زیر میکروسکوپ الکترونی



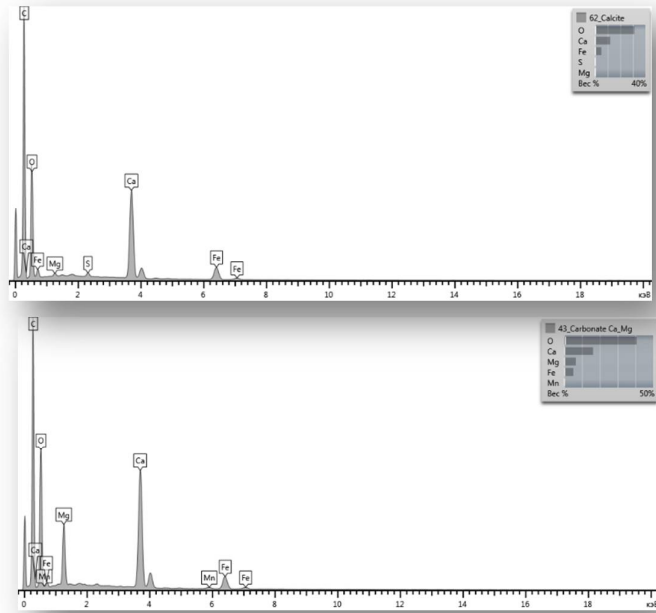
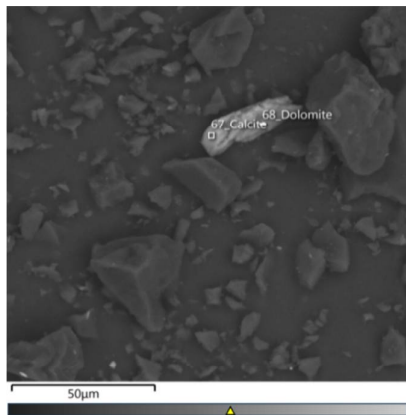
شکل (۵-۳) تصویر کانی گالن در زغال پیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی



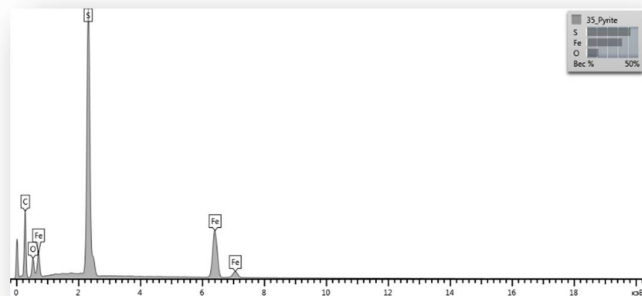
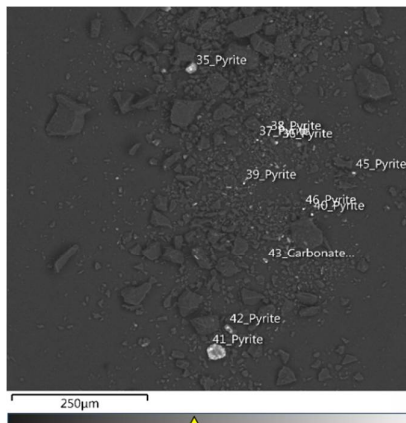
شکل (۶-۳) تصویر کانی ژیپس در زغال پیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی



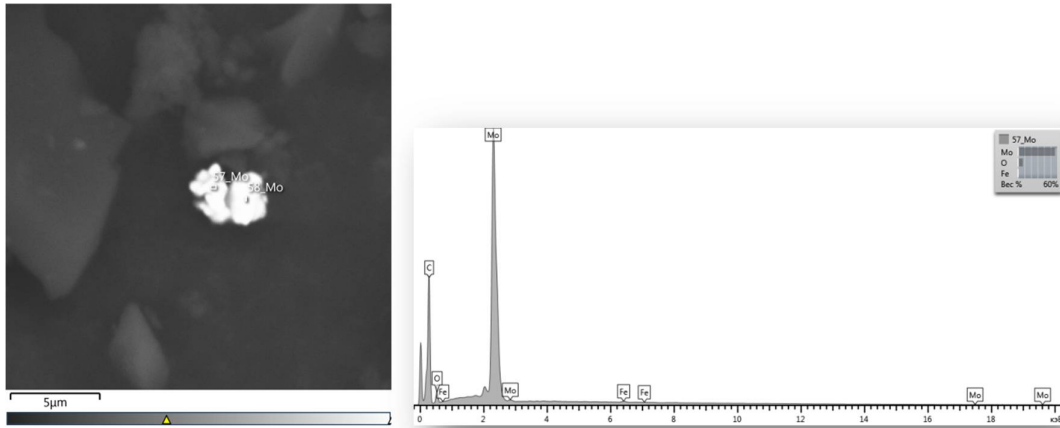
شکل (۷-۳) تصویر کانی سیدریت در زغال پیریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی



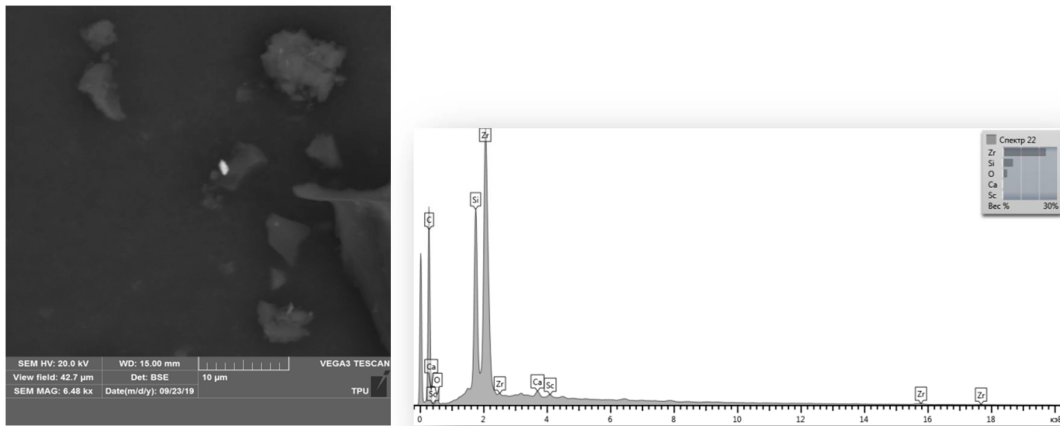
شکل (۳-۸) تصویر کانی کلسیت و دولومیت در زغال پریپریت و طیف پراش انرژی آنها زیر میکروسکوپ الکترونی



شکل (۳-۹) تصویر کانی پیریت در زغال پریپریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی



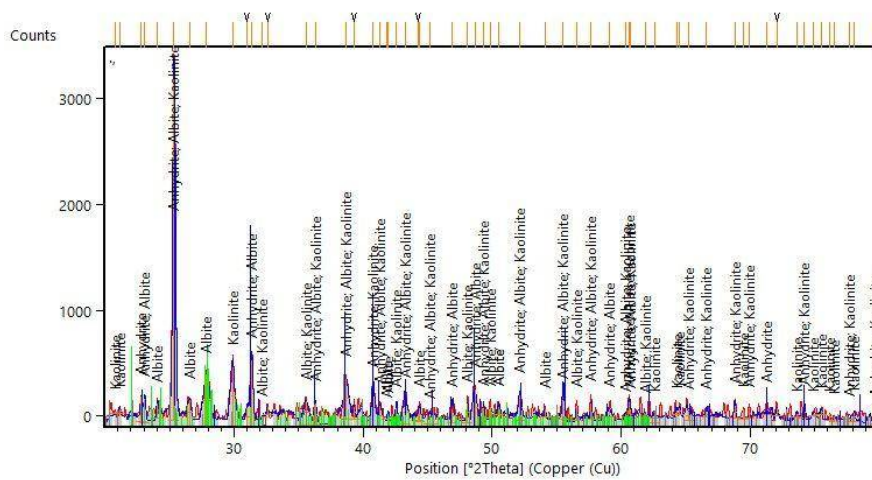
شکل (۱۰-۳) تصویر فازکانی سازی مولیبدن در زغال پریپریت و طیف پراش انرژی آن زیر میکروسکوپ الکترونی



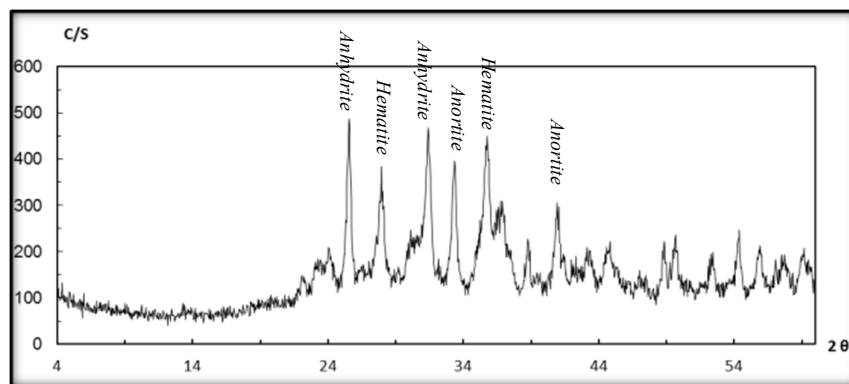
شکل (۱۱-۳) تصویر کانی زیرکن در زغال پریپریت و طیف پراش انرژی زیر میکروسکوپ الکترونی

۳-۵- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

هویت کانی‌های بلورین در زغالسنگ می‌تواند با در معرض قرار دادن نمونه‌های پودری تهیه شده از زغالسنگ یا کانی‌های جدا شده از آن توسط تکنیک پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گیرد [۳۹]. معمولاً نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس می‌تواند یک آنالیز کمی از مواد بلورین موجود در نمونه را تولید نماید و قویترین پیک‌های پراش یافته بیانگر مقدار بیشتری از سازنده باشد [۴۰]. تفسیر الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به خاکستر نمونه‌های برداشت شده در شکل‌های زیر موجود است.



شکل (۳-۱۴) نمودار طیف XRD مربوط به خاکستر زغال نمونه C (زغال بدون پیریت)



شکل (۳-۱۵): نمودار طیف XRD مربوط به خاکستر زغال نمونه P (زغال پر پیریت)

در خاکستر نمونه‌های زغالی که از لایه $P30$ ، بلوک ۲ (زغال بدون پیریت) برداشت شده است، همانطور که در شکل (۳-۱۴) مشاهده می‌شود سه کانی انیدریت، کائولینیت و آلبیت گزارش شده‌اند. قویترین آنومالی مربوط به کانی انیدریت می‌باشد بنابراین بیشترین فراوانی نیز به مربوط به این کانی است. کائولینیت به صورت پرکننده حفرات ماسرالی در بسیاری از زغالسنگ‌ها رایج می‌باشد و ممکن است گویای تشکیل به وسیله فرآیندهای درجا باشد [۴۱]. سولفات‌ها مانند انیدریت معمولاً محصول اکسیداسیون ثانویه هستند. البته از سولفات‌های سین ژنتیک در زغال می‌توان به ژپیس و باریت اشاره کرد [۴۲]. همچنین آنالیز خاکستر نمونه مربوط به بلوک ۲ (شکل ۳-۱۵) حضور هماتیت، انیدریت و آنورتیت را گزارش می‌کند.

۳-۶- آنالیز طیف سنج رامان

طیف سنج رامان یکی از تکنیک‌های مورد استفاده جهت بدست آوردن اطلاعاتی پیرامون ساختارهای میکروسکوپی مواد کربن‌دار می‌باشد [۴۳]. طیف سنجی رامان از زمان کشف اثر رامان در سال ۱۹۲۸، جایگاه خوبی در تشخیص خصوصیات کربن داشته است. آنالیز برجا و غیر تخریبی، نیاز نداشتن نمونه به آماده سازی، محدودیت کم، ارائه خصوصیات نمونه در مقیاس میکرو، تطبیق پذیری و حساسیت به بسیاری از ترکیبات آمورف از ویژگی‌های طیف سنجی رامان هستند که آن را نسبت به آنالیزهای دیگر متمایز می‌کند [۱۶].

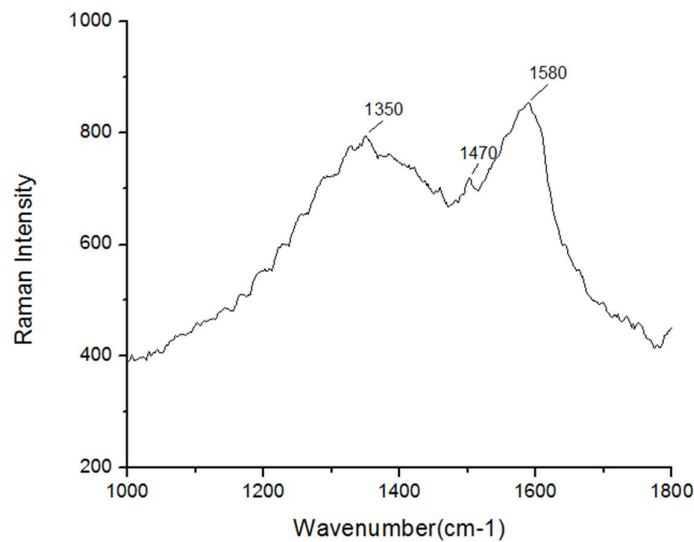
در سال ۱۹۷۰ متخصصان اولین طیف رامان زغالسنگ را منتشر کردند. آنها دو باند اصلی یکی در موقعیت 1580 cm^{-1} و دیگری در محدوده 1350 cm^{-1} را گزارش کردند [۴۴ و ۴۵].

که اولی باند G یا گرافیتی و دومی باند D یا بی نظمی و نقص نامیده شد. در واقع باند G ناشی از ارتعاشات $C-C$ در یک ساختار آروماتیک و باند D متناظر با انواع نقص‌های ساختاری است. از طیف سنجی رامان برای شناسایی مواد آلی (ماسرال‌ها) نیز استفاده می‌شود. تجزیه و تحلیل طیفی رامان بر روی گروه‌های مختلف ماسرال زغالسنگ، نشان می‌دهد که علاوه بر حضور پیک‌های معروف G و D ,

¹: Disordered

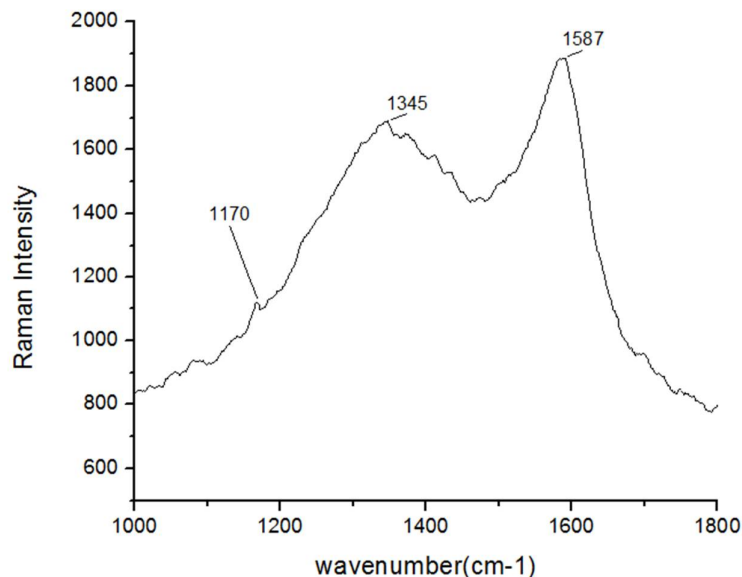
دو پیک ضعیف اضافی یکی در حدود 1170 cm^{-1} در اینترتینایت و دیگری در حدود 1470 cm^{-1} در ویتربینایت و لیپتینایت ظاهر می‌شوند. همچنین از ویتربینایت به اینترتینایت و لیپتینایت، باند G در 1580 به سمت عدد موج‌های بالاتر همراه با باریک شدن آن تغییر می‌کند و باند D در 1350 به سمت عدد موج‌های پایین‌تر همراه با باریک شدن آن در اینترتینایت تغییر می‌کند [۴۶].

در موضوع مورد مطالعه برای آنالیز طیف سنجی رامان تعدادی از مقاطع صیقلی مورد آنالیز قرار گرفتند. نمودار داده‌های مربوطه با نرم افزار *Origin* رسم گردید که نمودار طیف چند مورد از آنها در ذیل آمده است.



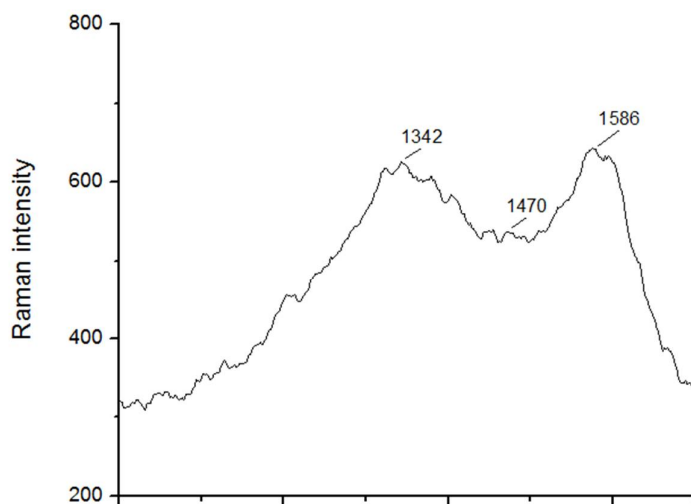
شکل (۳-۱۶) طیف آنالیز رامان ماسرال ویتربینایت در مقطع $P3$

در شکل (۳-۱۶) ماسرال ویتربینایت با پیک‌های G در 1580 و D در 1350 و یک پیک خفیف در 1470 cm^{-1} تایید می‌شود.



شکل (۱۷-۳) طیف آنالیز رامان ماسرال اینرتینایت در مقطع P6

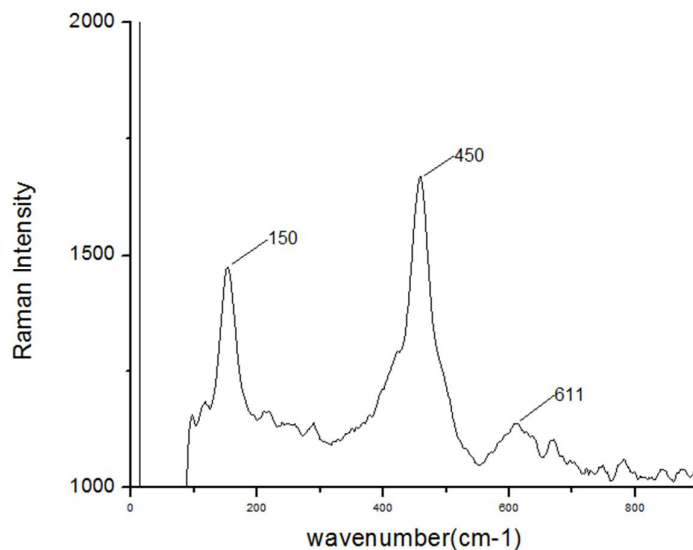
در شکل (۱۷-۳) همانطور که مشاهده می‌شود پیک باند G در 1587 (یعنی عدد موج بالاتر از 1580) و باند D در 1345 (یعنی عدد موج پایین‌تر از 1350) قرار گرفته‌اند و یک پیک ضعیف در 1170 cm^{-1} نیز وجود دارد که این ویژگی‌ها با ماسرال اینرتینایت منطبق است.



شکل (۱۸-۳) طیف آنالیز رامان ماسرال لیپیتینایت در مقطع C4

در شکل (۳-۱۸) نیز پیک باند G به سمت عدد بالاتر (۱۵۸۶) و پیک باند D به سمت عدد بالاتر (۱۳۴۲) انتقال داده شده‌اند. همچنین وجود یک پیک ضعیف در 1470 cm^{-1} ، تایید کننده‌ی ماسرال از نوع گروه لیپتینایت می‌باشد.

اما از طیف سنجی رامان برای تشخیص کانی‌ها نیز می‌توان استفاده کرد. اولین شناسایی کانی‌ها در زغالسنگ با طیف سنج رامان توسط گرین و همکاران (۱۹۸۳) منتشر شد [۴۷]. از آن زمان به بعد تلاش‌های اندک و متفرقه‌ای برای شناسایی کانی‌ها در زغالسنگ به وسیله طیف سنجی رامان انجام شده است. از این رو برای شناسایی کانی‌ها در موضوع مورد مطالعه چند مقطع صیقلی از نمونه‌های زغال موجود مورد آنالیز قرار گرفتند که کانی روتیل (TiO_2) مطابق با پیک‌های مربوطه [۱۶] در آنها شناسایی شد. (شکل ۳-۱۹)

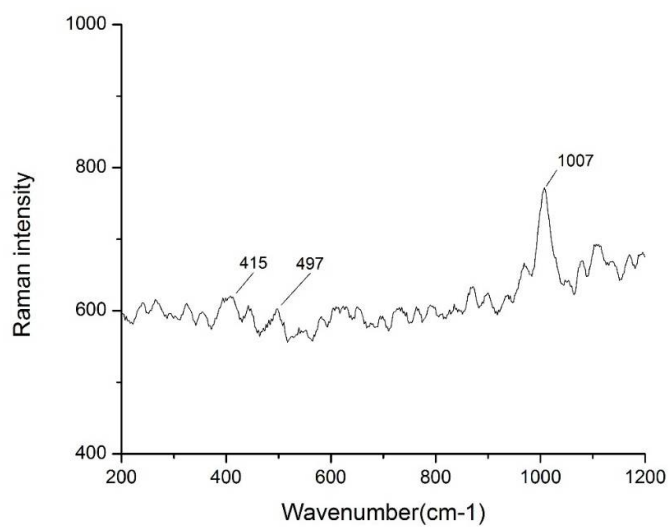


شکل(۳-۱۹) طیف آنالیز رامان کانی روتیل در مقطع صیقلی $P2$

طبق مطالعات قبلی انجام شده [۱۶] کانی روتیل در محدوده 144 cm^{-1} و 445 cm^{-1} و 611 cm^{-1} پیک‌های واضحی دارد که در نمودار بالا نیز قابل مشاهده است.

همچنین با آنالیز خاکستر زغالسنگ مورد مطالعه توسط طیف سنج رامان، کانی انیدریت نیز شناسایی

شد که پیک اصلی آن در 1007 cm^{-1} قرار دارد و نمودار آن در شکل زیر آمده است. (شکل ۳-۲۰)



شکل (۳-۲۰) طیف آنالیز رامان کانی انیدریت در خاکستر زغال لایه بدون پیریت

فصل چہارم : شیمی زغالسنگ

زغالسنگ ماده ای ناهمگن و با ترکیبی پیچیده می‌باشد که بسیاری از عناصر و ترکیبات را در زمان رسوب گذاری و یا در هنگام دیاژنز در خود جای داده است [۴۸]. حضور عناصر در زغالسنگ هم می‌تواند به شکل آلی همراه با آب منفذی زغالسنگ با ماسرال‌های آن بوده و یا به صورت غیرآلی محدود به کانی مجزای موجود باشد [۳۹]. ترکیب اصلی زغالسنگ‌ها شامل کربن، هیدروژن، اکسیژن و ازت است. ناخالصی‌های گوناگون با نسبت‌های مختلف در زغالسنگ‌ها وجود دارد که برخی بی‌اهمیت و برخی آلودگی‌زا هستند. ناخالصی‌های معمول در زغالسنگ‌ها شامل گوگرد (سولفید مانند پیریت و مارکاسیت و سولفات مانند ژپس) رس و سیلیس است [۴۹]. عناصر موجود در زغالسنگ را می‌توان به دو دسته عناصر اصلی و عناصر فرعی تقسیم کرد. عناصر اصلی عناصری هستند که معمولاً مقدارشان در زغالسنگ‌ها به صورت اکسید گزارش می‌گردد (مانند $SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3$ و $K_2O, MgO, MnO, Na_2O, TiO_2, P_2O_5$ در مقابل عناصر فرعی عناصری هستند که درای مقدار کمتری از یک درصد وزنی می‌باشند و مقدارشان بر حسب ppm گزارش می‌گردد [۵]. به طور کلی عناصر موجود در زغالسنگ‌ها بخشی خاستگاه آلی و بخش دیگر خاستگاه معدنی دارند. در زغالسنگ‌هایی که خاکستر کمتری دارند عناصر جزئی مانند بُر، باریم، مس، منگنز، استرانسیم و روی می‌توانند جانشین هیدروژن در عامل اسیدی ($-COOH$) ترکیبات گیاهی شوند. عناصری مانند ژرمانیوم، آرسنیک، و نقره تنها در مواد آلی، ایتریوم، مولیبدن، ایتربیوم، استرانسیوم، باریم، وانادیوم، منگنز، مس، نیکل، قلع، روی و کبالت عمدتاً همراه با مواد آلی هستند و حال آنکه عناصری مانند برلیوم، اسکاندیوم، زیرکونیوم، تیتانیوم و کرم عمدتاً با مواد معدنی زغالسنگ‌ها را همراهی می‌کنند [۴۹]. فینکلن (۱۹۸۱) نشان داد که در زغالسنگ‌های درجه پایین همانند لیگنیت و زغالسنگ ساب بیتومینه، عناصری از قبیل Ba, Na, Mg, Ca, Sr معمولاً همراه با اجزای آلی زغالسنگ می‌باشند. وی همچنین در سال ۱۹۸۲ به تفصیل مدل‌های رخداد عناصر فرعی را مطالعه نمود [۵۰ و ۵۱].

علاوه بر بحث آلودگی‌های زیست محیطی زغالسنگ، بررسی میزان تمرکز عناصر کمیاب و استراتژیک و چگونگی استحصال آنها از دیدگاه اقتصادی نیز حایز اهمیت است. زیرا تعدادی عناصر فرعی با ارزش مانند *Au, Ge, Nb, Zr, U, Re* به همراه عناصر نادر خاکی و عناصر گروه پلاتین در بعضی زغالسنگ ها یا واحدهای حاوی زغالسنگ غنی شده‌اند و می‌توانند از خاکستر زغالسنگ بازیابی بالقوه گردند [۵۲].

۴-۲- آنالیز طیف سنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP)^۱

۴-۲-۱ عناصر اصلی در لایه مورد مطالعه

مقادیر عناصر اصلی خاکستر حاصل از آنالیز *ICP-MS* زغال‌های مورد مطالعه بر حسب درصد در جدول شماره (۵-۱) ارائه گردیده است. بر این اساس به طور میانگین درصد عناصر *Fe* در خاکستر نمونه‌های مورد آنالیز از سایر عناصر بالاتر است. در بین نمونه‌های آنالیز شده نیز درصد *Fe* در نمونه های *P1* و *P2* که از لایه زغال *P30* (قسمت پر پیریت) و از قسمت بالایی گسل برداشت شده بودند به مراتب بالاتر است. یکی از دلایل آن وجود کانی‌های درشت و واضح پیریت باشد که در نمونه‌های دستی کاملاً مشهود بود. بعد از عنصر *Fe* عناصر *Al* و *Ca* و *S* به ترتیب دارای بیشترین فراوانی هستند که می‌توان این موضوع را با حضور کانی‌های آلپیت و انیدریت و پیریت در نمونه‌های زغال مورد مطالعه مرتبط دانست. همچنین به طور متوسط درصد عناصر اصلی به غیر از *Fe* و *Mn* در دو نمونه *C1* و *C2* که از بلوک ۱ برداشت شده‌اند، بیشتر از دو نمونه دیگر است.

^۱: *Inductively Coupled Plasma*

جدول (۴-۱) مقادیر عناصر اصلی (بر حسب درصد) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه

شماره نمونه عناصر اصلی	<i>Cwp</i>	<i>Cwpp</i>	<i>Cwop1</i>	<i>Cwop2</i>
<i>Al</i>	۲/۷	۵/۶۷	۷/۵۱	۶/۴۳
<i>Ca</i>	۳/۳۲	۴/۷۶	۵/۸۳	۵/۱۳
<i>Fe</i>	۴۱/۲	۱۸/۱	۲/۰۱	۲/۴۹
<i>Mg</i>	۰/۸۶	۱/۲۴	۱/۴۸	۱/۴۷
<i>Na</i>	۰/۳۷	۰/۵۷	۱/۱۴	۱/۳۶
<i>K</i>	۰/۰۵	۰/۰۶۲	۰/۵۶	۱
<i>Ti</i>	۰/۳	۱/۵۴	۱/۰۶	۱/۱۶
<i>Mn</i>	۰/۵۸	۰/۸۹	۱/۰۵	۰/۳۱
<i>S</i>	۲/۹۱	۳/۶۰	۵/۶۹	۵/۵۲

۴-۲-۲- عناصر فرعی و کمیاب در لایه زغالسنگ مورد مطالعه

مقادیر عناصر فرعی و کمیاب در خاکستر لایه زغالسنگی مورد مطالعه بر حسب ppm در جدول شماره (۴-۲) ارائه گردیده است. عناصر *Tl, Sr, Sn, Se, P, Ge, Cd, Bi, Ba, As, Ag* مقدار آنها در نمونه زغال‌های پریپیت بیشتر از نمونه‌های دیگر بوده و فراوانی عناصر *W, V, U, Th, Te, Rb, Ni, Mo* و *Li* در نمونه زغال‌های بدون پیریت بیشتر از سایر نمونه‌ها گزارش شده است.

جدول (۴-۲) مقادیر عناصر فرعی و کمیاب (بر حسب ppm) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه

شماره نمونه عناصر اصلی	<i>Cwp</i>	<i>Cwpp</i>	<i>Cwop1</i>	<i>Cwop2</i>
Ag	۹/۲۵	۱/۶۶	۱/۲۷	۱/۲۵
As	۴۱۱	۱۲۷/۳۹	۷۱/۲۷	۴۱/۹۸
Ba	۷۱۳	۵۴۷	۲۴۳	۲۳۴
Be	۱/۵	۶/۸	۲۲/۱	۱۸/۵
Bi	۱۱/۷۸	۳/۴۶	۲/۶۳	۲/۸۹
Cd	۱۹/۳۱	۵/۵۴	۱/۸۷	۲/۰۵
Co	۱۴/۶۵	۱۷/۲۱	۶۱/۶۸	۵۲/۱۴
Cr	۴۱	۱۷۲	۴۸۲	۴۵۰
Cs	۱/۶۳	۱/۷۲	۳/۰۶	۴/۰۷
Cu	۸۸۳	۱۴۱	۵۶۵	۴۸۹
Ga	۱۳/۹۲	۱۶/۹۸	۲۶/۵۱	۲۴/۷۹
Ge	۳/۵۴	۱/۸۴	۰/۷۳	۰/۸
Hf	۱/۴	۴/۹۵	۴/۲	۳/۵۱
In	۰/۹۶	۰/۲	۰/۳	۰/۲۲
Li	۱۶/۹	۳۲/۹	۴۰/۱	۳۹/۱
Mo	۱۶/۷۸	۳۰/۰۵	۳۴/۸۴	۳۱/۶۴
Ni	۱۳۰	۱۲۸	۳۲۴	۴۰۱
P	۵۴۸	۵۰۳	۳۳۵	۳۹۶
Pb	۹-۱۱۵۰۶	۴۱۳	۳۳۹	۴۶۴
Rb	۱۲/۹۴	۱۵/۳۳	۲۷/۴۵	۳۷/۴۴
Sb	۵۸/۳۱	۴۰/۲۵	۴۷/۱۱	۴۶/۳۲
Se	۴۶/۰۹	۳۶/۵	۱۸/۹۴	۸/۸۲
Sn	۱/۳۵	۱/۲۷	۰/۹۴	۰/۸۹
Sr	۱۴۵۲	۱۹۸۲	۱۰۷۲	۸۴۷
Te	۰/۲۲	۰/۳۵	۱/۴۱	۱/۰۹
Th	۷/۴۱	۱۹/۷۸	۲۶/۳۲	۱۸/۸۱
Tl	۲۰/۹۱	۳/۱۸	۱/۷۷	۱/۸۱
U	۳/۳۲	۷/۴۱	۱۲/۶۲	۸/۶۳
V	۸۱	۱۳۷	۴۴۴	۴۱۳
W	۲/۸۶	۱۰/۳۴	۱۴/۹۶	۱۴/۰۳
Y	۱۹	۶۰	۱۲۳	۸۱
Zn	۹-۸۹۷۴	۶۴۰	۶۳۲	۶۶۳
Zr	۸۰	۱۶۵	۱۶۶	۱۵۱

در جدول (۳-۴) مقادیر عناصر فرعی و کمیاب خاکستر زغالسنگ مورد مطالعه با مقادیر کلارک سنگ های رسوبی [۵۳] و کلارک خاکستر زغالسنگ های جهان [۵۴] مقایسه گردیده و ضریب غنی شدگی آنها محاسبه شده است.

بر اساس میزان فاکتور غنی شدگی عناصر را می توان به پنج دسته تقسیم کرد [۵۵]:

مقادیر شاخص فاکتور غنی شدگی [۵۵]

EF	میزان غنی شدگی
کمتر از ۲	فاقد غنی شدگی تا غنی شدگی کم
۲-۵	غنی شدگی متوسط
۵-۲۰	غنی شدگی زیاد
۲۰-۴۰	بسیار غنی شده
بیشتر از ۴۰	به شدت غنی شده

ضریب غنی شدگی عناصر در خاکستر زغال لایه مورد نظر نسبت به کلارک سنگ های رسوبی از ۰/۱۲ تا ۱۰۲/۲ تغییر می کند. بیشترین غنی شدگی با مقدار ۱۰۲/۲ مربوط به عنصر *Se* است. بعد از سلنیوم بیشترین غنی شدگی با مقدار ۳۳/۷۵ و ۲۱/۴۳ به ترتیب به سرب و آرسنیک مربوط می شود. این سه عنصر (*Pb, As, Se*) به خاطر سمی بودن آنها، بدنام هستند و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آنها می تواند به انسان و محیط زیست آسیب برساند. بر اساس میزان مهاجرت و فرار بودن، عنصر *Pb* فرارترین و بعد از آن *As* و *Se* قرار می گیرند [۵۶]. ضریب غنی شدگی عناصر نسبت به کلارک خاکستر زغالسنگ های جهان از ۰/۱ تا ۱۹/۹۶ تغییر می کند. بالاترین غنی شدگی یعنی مقدار ۱۹/۹۶ مربوط به عنصر *Bi* است و بعد از آن مربوط به *Ag, Cu, Zn* و *As* می باشد. همچنین عناصری مانند *Ba, Cs, Ge, Hf, Li, Rb, Sn* کمی تهی شدگی را نسبت به کلارک خاکستر زغالسنگ های جهان نشان می دهند (با ضریب غنی شدگی کمتر از ۰/۵).

جدول (۳-۴): مقایسه عناصر فرعی و کمیاب (بر حسب ppm) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه نسبت به کلارک سنگ‌های رسوبی و جهان

شماره نمونه عناصر اصلی	متوسط خاکستر زغال لایه p30 در معدن مهماندویه	کلارک سنگ های رسوبی [۵۳]	EF	کلارک خاکستر زغال سنگ جهان [۵۴]	EF
Ag	۳/۴	۰/۱۲	۲۸	۰/۶۳	۵/۳
As	۱۶۲/۹	۷/۶	۲۱/۴	۴۶	۳/۵
Ba	۴۳۴/۳	۴۱۰	۱/۱	۹۸۰	۰/۴
Be	۱۲/۲	۱/۹	۶/۴	۱۲	۱
Bi	۵/۲	۰/۲۶	۲۰	۷/۵	۰/۷
Cd	۷/۲	۰/۸	۹	۱/۲	۶
Co	۳۶/۴	۱۴	۲/۶	۳۷	۱
Cr	۲۸۶/۳	۵۸	۴/۹	۱۲۰	۲/۴
Cs	۲/۶	۷/۷	۰/۳	۸	۰/۳
Cu	۵۱۹/۵	۳۱	۱۶/۸	۱۱۰	۴/۷
Ga	۲۰/۶	۱۲	۱/۷	۳۶	۰/۶
Ge	۱/۷	۱/۴	۱/۲	۱۸	۰/۱
Hf	۳/۵	۳/۹	۰/۹	۹	۰/۴
In	۰/۴	۰/۰۴۳	۹/۸	۰/۲۱	۲
Li	۳۲/۳	۳۳	۱	۸۲	۰/۴
Mo	۲۸/۳	۱/۵	۱۸/۹	۱۴	۲/۱
Ni	۲۴۵/۸	۳۷	۶/۶	۱۰۰	۲/۵
P	۴۴۵/۵	۶۷۰	۰/۷	۱۵۰	۳
Pb	۴۰۵	۱۲	۳۳/۸	۵۵	۷/۴
Rb	۲۳/۳	۹۴	۰/۲۵	۱۱۰	۰/۲
Sb	۴۸	۱/۲	۴۰	۷۵	۰/۶
Se	۲۷/۶	۰/۲۷	۱۰۲/۲	۱۰	۲/۸
Sn	۱/۱	۲/۹	۰/۴	۸	۰/۱
Sr	۱۳۳۸/۳	۲۷۰	۵	۷۳۰	۱/۸
Te	۰/۷۷				
Th	۱۸/۱	۷/۷	۲/۳	۲۳	۰/۸
Tl	۶/۹	۰/۸۹	۷/۸	۴/۶	۱/۵
U	۸	۳/۴	۲/۴	۱۵	۰/۵
V	۲۶۸/۸	۹۱	۳	۱۷۰	۱/۶
W	۱۰/۵	۲	۵/۳	۷/۸	۱/۴
Y	۷۰/۸	۲۹	۲/۴	۵۷	۱/۲
Zn	۶۴۵	۴۳	۱۵	۱۷۰	۳/۸
Zr	۱۶۵/۵	۱۷۰	۱	۲۳۰	۰/۷

EF=Enrichment Factor

در جدول ۴-۴ مقادیر عناصر فرعی و کمیاب خاکستر زغالسنگ در لایه مورد مطالعه، با مقادیر متوسط خاکستر برخی از معادن مهم زغالسنگ ایران مقایسه شده است. شهبایی و اسماعیلی (۱۳۹۳) از معادنی مانند آلاشت در البرز مرکزی، طزره در البرز شرقی، سنگرود در البرز غربی و پرورده طبس در ایران مرکزی نمونه برداری و نتایج آنالیز آن را منتشر کردند [۵۷]. که مقادیر متوسط آن در جدول (۴-۴) قابل مشاهده است و ضریب غنی شدگی عناصر در زغال لایه مورد مطالعه نسبت به آنها محاسبه شده است.

ضریب غنی شدگی عناصر خاکستر زغال لایه مورد مطالعه نسبت به عناصر خاکستر زغال معدن زغالسنگ پرورده طبس، از ۰٫۸ تا حدود ۳۶ تغییر می‌کند. بالاترین مقدار غنی شدگی مربوط به عنصر کادمیوم با عدد ۳۶ می‌باشد و بعد از آن عناصر *Pb, Cu, Zn, Bi, Sb* و *Sr* با غنی شدگی ۵-۲۰ و عناصر *U, Tl, Ni, Ga, Cr, Be* و *Y* با غنی شدگی ۵-۲ در رتبه‌های بعدی هستند.

ضریب غنی شدگی عناصر خاکستر زغال مورد مطالعه نسبت به متوسط عناصر زغالسنگ معدن طزره نیز از ۰٫۲ تا ۱۳/۳۲ تغییر می‌کند که بالاترین آن باز هم مربوط به عنصر کادمیوم با ضریب غنی شدگی ۱۳/۳۲ می‌باشد. عناصری مانند *Bi, Pb, Sb* و *Mo* غنی شدگی ۵-۲۰ از خود نشان می‌دهند و عناصر *Tl, Sr* و *Zn* دارای ضریب غنی شدگی بین ۵-۲ هستند.

در مقایسه با متوسط عناصر در خاکستر زغال معدن زغالسنگ سنگرود در البرز غربی، ضریب غنی شدگی عناصر از ۰٫۰۷ تا ۱۰/۲۸ متغیر است، که کادمیوم با ضریب غنی شدگی ۱۰/۲۸ بالاترین غنی شدگی را در بین سایر عناصر به خود اختصاص داده است. عناصر *Bi, V* و *Mo* غنی شدگی بین ۵-۲ دارند و عناصر *Zn, Pb* و *Cu* غنی شدگی بین ۵-۲ را از خود نشان می‌دهند.

و در انتها ضریب غنی شدگی عناصر در خاکستر زغال مورد مطالعه نسبت به متوسط عناصر زغالسنگ معدن آلاشت در البرز مرکزی از ۰٫۰۱ تا ۲۰/۵۵ تغییر می‌کند. عنصر کادمیوم با مقدار ۲۰/۵۵

بالاترین میزان غنی شدگی را از خود نشان می دهد و عناصر Tl, Pb, Sb و Zn با غنی شدگی بین ۲۰-

۵ و عناصر Ni, Mo, Te با غنی شدگی ۵-۲ در رده های بعدی هستند.

جدول (۴-۴) مقایسه عناصر فرعی و کمیاب (بر حسب ppm) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه نسبت به ۴ معدن زغالسنگ ایران

شماره نمونه عناصر اصلی	متوسط خاکستر زغال لایه p30 در معدن مهماندویه	متوسط خاکستر زغال معدن زغالسنگ پروده طیس [۵۷]	EF	متوسط خاکستر زغال معدن زغالسنگ طرز [۵۷]	EF	متوسط خاکستر زغال معدن زغالسنگ سنگرود (البرز غربی) [۵۷]	EF	متوسط خاکستر زغال معدن زغالسنگ آلاشت (البرز مرکزی) [۵۷]	EF
Ag	۳/۴	-	-	-	-	-	-	-	-
As	۱۶۲/۹	-	-	-	-	۱۴۸	۱/۱	-	-
Ba	۴۳۴/۳	۳۶۹/۴	۱/۲	-	-	-	-	-	-
Be	۱۲/۲	۵/۱	۲/۴	۵۳۲/۴	۰/۰۲	۸۳	۰/۲	۱۲۰/۷	۰/۰۱
Bi	۵/۲	۰/۸۵	۶/۱	۰/۸۹	۵/۸	۰/۸۶	۶	۱/۰۹	۴/۸
Cd	۷/۲	۰/۲	۳۶	۰/۵۴	۱۳/۳	۰/۷	۱۰/۳	۰/۳۵	۲۰/۶
Co	۳۶/۴	۳۱/۲	۱/۲	-	-	۱۵۵	۰/۲	-	-
Cr	۲۸۶/۳	۱۳۲/۵	۲/۲	-	-	۴۰۴	۰/۷	-	-
Cs	۲/۶	۱۹/۶	۰/۱	۱۵	۰/۲	۳۴/۶	۰/۱	۱۰/۵	۰/۳
Cu	۵۱۹/۵	۴۹/۹	۵/۵	-	-	۲۱۳/۸	۲/۴	-	-
Ga	۲۰/۶	۶/۷	۳/۱	۳۶	۰/۶	۱۱۶/۸	۰/۲	۳۵/۵	۰/۶
Ge	۱/۷	-	-	۶/۱۹	۰/۳	-	-	۶	۰/۳
Hf	۳/۵	-	-	-	-	-	-	-	-
In	۰/۴	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	۳۲/۳	۴۱۱/۱	۰/۱	۱۸۶	۰/۲	۹۳/۱	۰/۴	۲۲۰/۱	۰/۲
Mo	۲۸/۳	۱۵/۵	۱/۸	۴/۹	۵/۸	۴/۱	۶/۹	۹/۶	۰/۳
Ni	۲۴۵/۸	۱۱۹/۷	۲/۱	۱۴۹/۵	۱/۶	۷۳۷/۶	۰/۳	۱۲۱/۵	۲
P	۴۵۵/۵	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	۴۰۵/۳	۴۱	۹/۹	۶۴/۷	۶/۳	۹۸	۴/۱	۶۵/۵	۶/۲
Rb	۲۳/۳	۲۷۵/۷	۰/۱	-	-	۹۶/۵	۰/۲	-	-
Sb	۴۸	۲/۶۳	۱۸/۳	۴/۶	۱۰/۴	۲۶/۷	۱/۸	۳/۶	۱۳/۳
Se	۲۷/۶	۲۶/۱	۱/۱	-	-	۵۱/۱	۰/۵	-	-
Sn	۱/۱	۱۰	۰/۱	۱۰/۲	۰/۱	۱۴/۷	۰/۱	۱۶/۶	۰/۱
Sr	۱۳۳۸/۳	۲۵۵/۷	۵/۲	۳۱۲/۵	۴/۳	-	-	۱۱۹۰	۱/۱
Te	۰/۸	۰/۹	۰/۸	۰/۴۹	۱/۶	۰/۴۸	۱/۶	۰/۳۸	۲
Th	۱۸/۱	۱۹/۹	۰/۹	۱۹/۵	۰/۹	۲۶/۳	۰/۷	۳۴/۶	۰/۵
Tl	۶/۹	۲/۴۷	۲/۸	۱/۹	۳/۶	۶/۷	۱	۱/۲۲	۵/۷
U	۸	۴	۲	۵/۸	۱/۴	۶/۳	۱/۳	۸/۲	۱
V	۲۶۸/۸	۲۸۰	۱	۲۳۵/۴	۱/۱	۳۳	۸/۱	۲۲۶/۴	۱/۲
W	۱۰/۵	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	۷۰/۸	۳۲/۳	۲/۲	۵۶/۸	۱/۳	۱۰۶/۸	۰/۷	۵۰	۱/۴
Zn	۶۴۵	۱۱۲/۲	۵/۸	۱۴۲/۴	۴/۵	۲۱۰	۳/۱	۹۱	۷/۱
Zr	۱۶۵/۵	-	-	-	-	-	-	-	-

۳-۲-۴ عناصر نادر خاکی

در جدول (۴-۵) مقادیر عناصر نادر خاکی در خاکستر زغالسنگ‌های مورد مطالعه بر حسب ppm آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقادیر این عناصر در نمونه‌های مربوط به لایه پایینی گسل لایه P30 بیشتر از لایه بالایی است که عنصر سریم *Ce* درای بیشترین فراوانی با مقدار متوسط ۱۱۲/۸ ppm است و بعد از آن عنصر لانتانیوم *La* و نئودیمیوم *Nd* در رتبه بعدی هستند. و کمترین فراوانی هم مربوط به عنصر لوتریم *Lu* و تولیوم *Tm* با مقدار ۰/۱۸۶ ppm است.

جدول (۴-۵) مقادیر عناصر فرعی و کمیاب (بر حسب ppm) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه

شماره نمونه عناصر اصلی	P1 زغال پیریت دار	P2 زغال پیریت دار	C1 زغال بدون پیریت	C2 زغال بدون پیریت
<i>La</i>	۲۷/۵۳	۶۹/۶۳	۷۲/۴۷	۴۴/۲۹
<i>Ce</i>	۴۶/۶۸	۱۳۶/۱۸	۱۶۴/۴۶	۱۰۳/۹۳
<i>Pr</i>	۴/۲	۱۳/۰۸	۱۷/۷۶	۱۰/۶۴
<i>Nd</i>	۲۰/۶۴	۵۵/۱۹	۸۴/۱۳	۵۰/۴۹
<i>Sm</i>	۳/۴۳	۹/۳۷	۲۳/۰۴	۱۱/۹۷
<i>Eu</i>	۰/۵۴	۲/۲۳	۶/۷۱	۳/۸۳
<i>Gd</i>	۳/۹۸	۱۱/۶	۲۶/۵۳	۱۵/۰۳
<i>Tb</i>	۰/۳۷	۰/۹۵	۳/۰۷	۱/۵۶
<i>Dy</i>	۲/۹۸	۹/۴۵	۲۳/۶۸	۱۶/۱۶
<i>Ho</i>	۰/۲۴	۰/۸۵	۳/۱۳	۱/۷۸
<i>Er</i>	۱/۷۸	۵/۸۹	۱۲/۲۴	۸/۹۶
<i>Tm</i>	۰/۱۳	۰/۷۶	۱/۴۶	۱/۰۹
<i>Yb</i>	۰/۶۴	۴/۸۳	۱۰/۵۵	۷/۶۲
<i>Lu</i>	۰/۱	۰/۷۹	۱/۳۴	۱/۲۱
$\sum REE$	۱۱۳/۱	۳۲۰/۸	۴۵۰/۶	۲۷۸/۶

در جدول (۴-۶) مقادیر عناصر خاکی خاکستر زغالسنگ مورد مطالعه نسبت به کلارک سنگ‌های رسوبی [۵۰]، و کلارک خاکستر زغالسنگ‌های جهان [۵۴] مقایسه شده است.

ضریب غنی‌شدگی این عناصر نسبت به کلارک سنگ‌های رسوبی از ۱/۱ تا ۴/۲۵ تغییر می‌کند. که بیشترین غنی‌شدگی مربوط به عنصر اربیوم *Er* با ۴/۲۵ ppm می‌باشد. وبعد از آن عناصر دیسپروزیوم *Dy* و گادولینیم *Gd* و یورپیم *Eu* در رتبه‌های بعدی هستند. ضریب غنی‌شدگی عناصر نسبت به کلارک خاکستر زغالسنگ‌های جهان نیز از ۰/۳ تا ۱/۲۵ تغییر می‌کند. که فقط سه عنصر *Eu, Er* و *Sm* غنی‌شدگی بیشتر از ۱ را از خود نشان می‌دهند. و در عناصری مانند هولیمیم *Ho* و پرازئودیمیم *Pr* و تولیوم *Tm* شاهد تهی‌شدگی هستیم.

جدول (۴-۶) مقایسه عناصر نادر خاکی (بر حسب ppm) در خاکستر لایه زغالی مورد مطالعه نسبت به کلارک سنگ‌های رسوبی و جهان

شماره نمونه عناصر اصلی	مقدار متوسط خاکستر زغال لایه p30 در معدن مهماندویه	کلارک سنگ‌های رسوبی [۵۳]	EF	کلارک خاکستر زغالسنگ جهان [۵۴]	EF
<i>La</i>	۵۳/۵	۳۲	۱/۷	۷۶	۰/۷
<i>Ce</i>	۱۱۲/۸	۵۲	۲/۲	۱۴۰	۰/۸
<i>Pr</i>	۱۱/۴	۶/۸	۱/۷	۲۶	۰/۴
<i>Nd</i>	۵۲/۶	۲۴	۲/۲	۷۵	۰/۷
<i>Sm</i>	۱۱/۹	۵/۵	۲/۸	۱۱	۱/۱
<i>Eu</i>	۳/۳	۰/۹	۳/۵	۲/۶	۱/۳
<i>Gd</i>	۱۴/۳	۴	۳/۶	۱۶	۰/۹
<i>Tb</i>	۱/۵	۰/۷	۲/۲	۲/۱	۰/۷
<i>Dy</i>	۱۳	۳/۶	۳/۶	۱۵	۰/۹
<i>Ho</i>	۱/۵	۰/۹	۱/۶	۴/۸	۰/۳
<i>Er</i>	۷/۲	۱/۷	۴/۳	۶/۴	۱/۱
<i>Tm</i>	۰/۹	۰/۸	۱/۱	۲/۲	۰/۴
<i>Yb</i>	۵۳/۵	۲	۳	۶/۹	۰/۹
<i>Lu</i>	۱۱۲/۸	۰/۴	۱/۹	۱/۳	۰/۷
$\sum REE$	۲۹۰/۸	۱۲۵/۴	۲/۱۵	۳۸۵/۳	۰/۷۵

EF=Enrichment Factor

۴-۳- منشا پیدایش عناصر و کانی‌های حاوی آنها

اطلاعات مربوط به عناصر و محتوای مواد معدنی زغالسنگ، تنها تصویر جزئی از رفتار بالقوه عناصر کمیاب در زغالسنگ را نشان می‌دهد. نحوه وقوع یک عنصر در زغالسنگ، رفتار تکنولوژیکی، اثرات زیست محیطی و پتانسیل اقتصادی آن را تعیین می‌کند و بینشی نسبت به فرآیندهای ژئوشیمیایی که در طول تشکیل زغال رخ می‌دهد، ارائه می‌دهد. بیشتر تلاش‌ها برای تعیین مدل رخداد عناصر در زغالسنگ کیفی بوده است. مدل رخداد یک عنصر می‌تواند از روش‌های غیر مستقیم مانند همبستگی آماری با سایر عناصر، همبستگی با عملکرد خاکستر، خصوصیات ژئوشیمیایی عناصر، و با رفتار زغال در حین حرارت دادن و یا لیچینگ بدست آید [۵۸]. اما این روش‌های غیر مستقیم که معمولاً نسبتاً سریع هستند، مستعد خطا نیز هستند و در بهترین حالت با یکی از روش‌های مستقیم مانند آنالیز مایکروپروب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵۰]. در ادامه به منشا پیدایش برخی عناصر کمیاب در زغالسنگ های مورد مطالعه و کانی‌های حاوی آنها خواهیم پرداخت.

آنتیموان

آنتیموان در زغالسنگ عمدتاً مرتبط با کانی‌های سولفیدی است [۵۹]. فینکلمن نتیجه گیری کرد که آنتیموان ممکن است در محلول جامد در پیریت و به عنوان کانی‌های فرعی سولفیدی مانند استینیت به صورت پراکنده و جود داشته باشد هر چند او به دلیل کمبود داده‌های روش مستقیم، سطح پایینی از اعتماد را تایید کرد [۶۰].

آرسنیک

آرسنیک به دلیل مشکلات سلامتی گسترده و شدید ناشی از مواجهه با سطوح بالای آرسنیک در آب آشامیدنی در بنگلادش، بنگال غربی، هند، چین، آرژانتین؛ مکزیک و جاهای دیگر، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۶۱]. پیریت میزبان اصلی آرسنیک در زغالسنگ است. اما در زغال‌های درجه پایین آرسنیک با مواد آلی در ارتباط است.

برلیوم

حدود ۶۰ درصد برلیوم در زغال‌های بیتومن مرتبط با آلومینوسیلیکات‌ها و حدود ۴۰ درصد مرتبط با مواد آلی و رس‌ها می‌باشد.

کادمیوم

عمده کادمیوم موجود در زغال‌سنگ مرتبط با اسفالریت است [۶۰]. و درصد کمی نیز مرتبط با دیگر مواد معدنی مانند پیریت و سیلیکات‌ها می‌باشد [۶۱].

سزیم

سزیم از نظر ژئوشیمیایی با پتاسیم و روبیدیوم در ارتباط است. سزیم در زغال‌سنگ‌های درجه بالا (بیتومینه) در سیلیکات‌ها وجود دارد و در زغال‌های درجه پایین مقداری با مواد آلی مرتبط است.

کیالت

در زغال‌های درجه بالا حدود ۳۵ درصد مرتبط با مونوسولفیدها، ۲۰ درصد با پیریت، سیلیکات‌ها و مواد آلی مرتبط است.

هافنیوم

۷۰ درصد مرتبط با کانی زیرکن و ۲۵ درصد مرتبط با رس‌ها می‌باشد.

لیتیم

۹۰ درصد با سیلیکات‌ها مرتبط است (مانند میکا و تورمالین).

مولیبدن

۵۵ درصد با سولفیدها و ۳۰ درصد با سیلیکات‌ها و ۱۵ درصد با کربنات‌ها، سولفات‌ها و مواد آلی مرتبط است.

نیکل

۳۰ درصد با رس‌ها و ۲۵ درصد با پیریت و ۱۵ درصد با مواد آلی در ارتباط می‌باشد.

روبدیم و اسکاندیوم

۹۰ درصد با سیلیکات‌ها مرتبط هستند

اورانیوم

۴۰ درصد با سیلیکات‌ها، ۳۰ درصد با کانی‌های غیر قابل حل مانند زیرکن و ۱۰ درصد با فسفات‌ها

و ۵ درصد با کربنات‌ها و ۵ درصد با مواد آلی در ارتباط است.

وانادیوم

۶۵ درصد با سیلیکات‌ها و ۳۵ درصد با مواد آلی در ارتباط است

زیرکنیوم

۷۰ درصد با زیرکن و ۲۵ درصد با رس‌ها و ۵ درصد با دیگر فازها مرتبط است

عناصر نادر خاکی سبک و سنگین

عناصر نادر خاکی سبک ۷۰ درصد با فسفات‌ها، ۲۰ درصد با رس‌ها و ۱۰ درصد با کربنات‌ها و مواد

آلی مرتبط می‌باشند و عناصر نادر خاکی سنگین ۵۰ درصد با فسفات‌ها، ۲۰ درصد با رس‌ها و ۳۰

درصد با مواد آلی و کربنات‌ها ارتباط دارد [۶۰].

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری

نوع ماسرال غالب در لایه زغالسنگی مورد مطالعه از نوع ویتروینایت تشخیص داده شد. کانی‌های پیریت، کائولینیت، انیدریت، آلبیت، آنورتیت، همتایت، روتیل، زیرکن (همراه با هافنیم) کربنات کلسیم، کربنات آهن (سیدریت)، کربنات منیزیم، سریسیت، و گالن کانی‌های یافت شده در نمونه زغال‌های مورد بررسی هستند. عناصری مانند سرب، آرسنیک، مس و روی در مقایسه با متوسط زغال‌های دنیا مقادیر بالایی را از خود نشان می‌دهند. همچنین در مقایسه با زغال‌های ایران، عنصر کادمیوم بالاترین غنی‌شدگی را نشان می‌دهد و عناصری مانند آنتیموان، بیسموت، مولیبدن، وانادیوم و تالیوم جزو عناصری هستند که غلظت آنها در نمونه‌های مورد نظر بالاتر از متوسط زغالسنگ‌های معدن ایران است.

همچنین با توجه به کانی‌های شناسایی شده در این تحقیق و مطالعات انجام شده توسط *Dai* و همکاران (۲۰۱۴) [۶۲] و *Finkelman* و همکاران (۲۰۱۷ و ۲۰۱۹) [۶۳ و ۵۹] حالت رخداد و منشأ پیدایش عناصر، در زغال‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه احتمالاً بدین صورت هستند:

عناصر *Al, Ba, Be, Cr, Li, K, Rb, Sc, Na, U, V, Mg* بیشتر همراه با آلبیت و آنورتیت از کانی‌های سیلیکاته (موجود در زغال مطالعه)، و عناصر *Sb, Cd, Co, Fe, Pb, Mo, Ni, Se, W, Zn, As* بیشتر همراه با پیریت و گالن (کانی‌های سولفیدی موجود) هستند. عناصر *Ca, Mn* بیشتر همراه با کلسیت، دولومیت و سیدریت (کانی‌های کربناته) و عنصر زیرکونیوم و هافنیم همراه با کانی زیر زیرکن و عناصری مانند *As, Be, Cr, Hf, Mn, Ni, Zr, HREE* به میزان کمتری (درصدهای پایین‌تر) در کائولینیت و سریسیت از کانی‌های رسی موجود و عناصر *Se, Na, Sr, W, V, LREE, Al, Sb, Ba, Be, Ca, Co, Mg* و به میزان کمتر همراه با مواد آلی حضور دارند.

۵-۶-پیشنهادات

- ۱- با توجه به اهمیت عناصر نادرخاکی پیشنهاد می شود در مورد میزان غلظت عناصر نادر خاکی آنالیزهای جداگانه ودقیقتری (مانند آنالیز ICP مخصوص عناصر نادر خاکی) صورت گیرد.
- ۲- منشا دقیق عناصر موجود در زغالسنگ ها مورد بررسی قرار گیرد که در این راستا آنالیز *LA-ICP-MS* و *EPMA* می تواند مفید واقع شود.
- ۳- در حوضه البرز شرقی پی جویی کاملی در مورد میزان غلظت عناصر گروه پلاتین و عناصری مانند آلومینیوم و منیزیم صورت گیرد .

منابع:

- [۱] Balat, M. (2008). "Future energy". *the future of clean coal*, Eevier
- [۲] Burton, E. Friedmann, J. and Upadhye, R. (2007). "Best practices in underground coal gasification". *Lawrence Live more Nation Laboratory, USA*.
- [۳] جمشیدی، محسن. اصانلو، مرتضی. (۱۳۹۱). "دورنمای زغالسنگ در آینده". اولین کنگره ملی زغالسنگ ایران. دانشگاه صنعتی شاهرود
- [۴] شبان زاده، ملیحه. اقوامی، سید امین. (۱۳۹۱). "بررسی تحلیل و داده های اکتشافی منطقه زغالدار تخت و ارزیابی آن به روش کامپیوتری"، اولین کنگره ملی زغالسنگ ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۵] Swaine J.D. (1990). "Trace element in coal". *Butterworth & co. publ. 278p*
- [۶] Pareek H.S, Bardhan B, (1985) "Trace elements and their variation along seam profiles of certain coal seams of middle and upper Barakar Formation (Lower Permian) in east Bokaro coal field, District Hazaribagh, Bihar, India" *International coal of geology, vol 5, pp281-314*
- [۷] Finkelman R.B, Belkin H.E, Zheng B, (1999) "Health impact of domestic coal use in china" *Proc. Nat. Acad. Sci. USA. vol 96, pp3427-3431*
- [۸] مر، فرید. اعتمادی، بیژن. اسماعیلی، علی. زائری، خدیجه. (۱۳۸۶). "مطالعه کانی شناسی و زمین شیمی معادن زغالسنگ کارمزد البرز مرکزی" بیست و ششمین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور
- [۹] Goodarzi, F., Sanei, H., Stasiuk, L.D., Bagheri-Sadeghi, H., Reyes, J., (2006). "A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran". *Int. J. Coal Geol. 65, 35-50*.
- [۱۰] Pazand, K. (2015) "Consentration and distribution of selenium in Iranian coal" *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 3. 55-60*
- [۱۱] رضوی ب، (۱۳۵۳)، "گزارش نتایج تحقیقات اکتشافی منطقه مهماندویه"

- [۱۲] گزارش اکتشافات تفصیلی منطقه پشکلات (۱۳۵۹)، شرکت سهامی خاص البرز شرقی
- [۱۳] اصانلو، مرتضی. (۱۳۷۸). "مهندسی زغالسنگ". چاپ اول. انتشارات ناقوس
- [۱۴] یزدی محمد. (۱۳۸۲) "زغالسنگ از منشا تا اثرات زیست محیطی". چاپ اول. جهاد دانشگاهی
- [۱۵] رضایی ب. (۱۳۷۸) "تعیین هویت زغالسنگ از دیدگاه شستشو". فصلنامه معادن و فلزات شماره ۶۸- صفحه ۴۴-۵۲
- [۱۶] Potgieter-Vermaak S, Maledi N, Wagner N, Vanheerden J.H.P, Vangrieken R, Potgieter J.H.P. (2010). "Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review". *Journal of Raman Spectroscopy*, V 42, P123-129
- [۱۷] International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), (1998). *The new vitrinite classification (ICCP System 1994)*, *Fuel*, Vol. 7, pp. 349-358.
- [۱۸] International Committee for Coal Petrology (ICCP), (1971). *International handbook of coal petrology*, 1st supplement to 2nd ed., CNRS (Paris).
- [۱۹] International Committee for Coal Petrology (ICCP), (1975). *International handbook of coal petrology*, 2nd supplement to 2nd ed., CNRS (Paris)
- [۲۰] International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), (2001). The new inertinite classification (ICCP System 1994), *Fuel*, Vol. 80, pp. 459-471.
- [۲۱] Burger K, Zhou Y, Ren, (2002). "petrography and geochemistry of tonsteins from 4th member of the upper Triassic Xu Jiahe formation in southern Sichuan Province, China.". *International of coal geology*. vol 49, No1, pp 1-77
- [۲۲] Kortenski J, Kostova I, (1996), "Occurrence and morphology of pyrite in Bulgarian coal", *International coal of geology*, No 29, pp 273-290
- [۲۳] Suwarna N, Hermanto B, (2007) ,"Berau coal in East Kalimantan; its petrographical characteristic and depositional environment" *journal geology Indonesia*, vol 2, pp191-206
- [۲۴] Erike N, Sancar S. (2010), "Relationship between coal-quality and organic-geochemical parameters. A case study of the Hafic coal deposits (Sivas Basin, Turkey). *International of coal geology*, vol 83 pp 396-414
- [۲۵] معین السادات س.ج، رضوی ارمغانی م.ب، (۱۳۷۲). "زمین شناسی ایران-زغالسنگ" انتشارات سازمان زمین شناسی کشور- صفحه ۲۸۶
- [۲۶] Bouska V.(1981). "Geochemistry of coal". *Academia Prague*. Pp128-141

[۲۷] Spears D.A, Zheng Y,(1999), "Geochemistry and origin of elements in some UK coals". *International journal of coal geology*,. No 38. Pp 161-179

[۲۸] Eskenazy G.M, (1999).*International coal of geology*. V38. No 3-4. Pp285-295

[۲۹] رضایی ب، (۱۳۸۰)، "تکنولوژی زغالشویی" چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه صنعتی امیرکبیر

[۳۰] Hester R, Harrison R. (2010). "Carbon capture sequestration and storage". *Royal society of chemistry. cambridge, UK*.

[۳۱] BP statistical Review of world energy, (jun 2018)-67th edition.

[۳۲] Teylor G.H, Teichmuller M, Davis A, Diessel C.F.K, Littke R, Roobert P.(1998). "Organic petrology". *Gebruder Borntraeger, Berlin*.

[۳۳] حسینی ا. (۱۳۸۳). "زغالسنگ از تشکیل تا مصرف". چاپ اول. تهران. نگارش علوم دانشگاه بین المللی امام خمینی صفحه ۲۸۸.

[۳۴] جامعی ج. (۱۳۷۱). "مقایسه روش استخراج لایه های پرشیب زغالسنگ ایران و فرانسه". نخستین سمینار زغالسنگ. دانشگاه شهید باهنر کرمان

[۳۵] ملکی ا. آگاه آ. (۱۳۹۳). "بررسی وضعیت زغالسنگ ایران نسبت به زغالسنگ جهان". دومین کنگره ملی زغالسنگ ایران

[۳۶] Yazdi M, Shirvani A.E, (2004). "Geochemical properties of coal in the Lushan coal field of Iran". *International coal of geology*. V60. Pp 73-79

[۳۷] Kolker A, Palmer C.A, Crowley S.S, F inkelman R.B, Huggins F.E, Shah Noresh, Hoffman G.P, (2000). " Mode of occurrence of arsenic in four US coal". *Fuel processing technology*, v-63 pp167-178

[۳۸] www.razi-center.net سایت مرکز پژوهشی متالورژی رازی

[۳۹] Ward C.R, (2002), "Analysis and significance of mineral mater in coal seams". *Internatonal of coal geology*. No 50, pp135-168

[۴۰] Qiu Y, Zhang Q, Tian Y, Zhang J, Cao J, Xiao T,(2011), "Composition and structure luxin of coal whith different particle sizes". *Petroleum and coal*. No 53, vol 1, pp 45-55

- [۴۱] Ward C.R (1989), "Mineral in bituminous coal of the Sydney basin (Australia) and the Illinois Basin (USA)", *International coal of geology. Vol 13*, pp 455-479
- [۴۲] Finkelman R.B, Dai S, French D.(2019) "The importance of mineral in coal as the hosts of chemical elements A review". *international of coal geology*
- [۴۳] Sadwzky A, Muckenhuber H, Groth H, Niessner R, Poschl, U, (2005). "Raman microscopy of soot and related carbonaceous material: spectral analysis and structural information". *Carbon*, vol 42, pp11-42
- [۴۴] Tuinstra F, Koeing J.L, (1970)"Raman spectrum of graphite", *Journal of chemical physics*" vol 53, pp 1126-1130
- [۴۵] Fiedel R.A, Carlson G.L, (1971),"Difficult carbonaceous materials and their infrared and raman spectra.Reassignments for coal spectra". *Fuel*, v51, p194-198
- [۴۶]Valentin B, Guedes A, Prieto A.C, Lemos M.J, (2004). "Characterization of coal maceral groups by micro-raman spectroscopy"*Revista Da Faculdade De Ciencias*", Numero 1.
- [۴۷] Green P.D, Johnson C.A, Thomas K.M, (1983), "Application of laser raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and coke" .*Fuel. vol 62, Issue no 9, pp1013-1023*
- [۴۸] خرقانی مهدی، دهرآزما بهناز، اخیانی مسعود، رضانی الهام، (۱۳۹۱)، "بررسی ژئوشیمیایی پراکنش عناصر Sb,As,Se در محدوده معدن زغالسنگ تخت"، اولین کنگره ملی زغالسنگ ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود
- [۴۹] یعقوب پور، ع.، ۱۳۹۱، "زمین منبع سلامت و مخاطرات (مقدمه ای بر زمین شناسی پزشکی)"، انتشارات دانش نگار، ۱۳۶ صفحه
- [۵۰] Finkelman R.B (1981), "Mode of occurrence of trace element in coal U.S"
Geological survey open-file report, pp81-99
- [۵۱] Finkelman R.B (1982), "Mode of occurrence of trace element and mineral in coal: an analytical approach". *Atomic and nuclear methods in fossil energy research. pp 141-149*
- [۵۲] Dai S, Zhou Y, Zhang M, Wang X, Wang J, Song X, Jiang Y, Luo Y, Song Z, Yang Z, Ren D.(2010) " Anew type of Nb(Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polymetalic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan,south western china:possible economic significance and genetic implication" *International journal of coal geology, vol 83, pp55-63*

[۵۳] Ketrise M.P, Youdovich Ya.E, (2009) " Estimation of clark for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shale and coald". *International journal of coal geology*, vol 78, pp135-148

[۵۴] Dai S. Li D, Chou C.L, Zhaou L, Zhang Y, Ren Y, Ma Y, and Sun Y.(2008) "Mineralogy and geochemistry of bohemit- rich coals: new insights from the Haerwusu surface mine,Jungar coal field,Inner Mongollia, china" *International journal of coal geology*, vol 74, pp185-202

[۵۵] Sutherland R.A., *Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Ohau Hawaii. Environ, Geol.* 39 (6), 61 p, 2000

[۵۶] Wng J, Zhang Y, Wang T, Xu H, Pan W.P, (2019)" EFFECT OF MODIFIED FLY ASH INJECTION ON As,Se,Pb emission in coal-fired power plant" *chemical engineering journal*. Vol 380

[۵۷] شهرابی م، اسماعیلی ع (۱۳۹۳) "ارزیابی زغالسنگ های ایران با نگاهی به زغالسنگ های دنیا" انتشارات جوان امروز، ۱۸۰ صفحه

[۵۸] Orem W.H, Finkelman R.B, (2003)" *Coal formation and geochemistry*" *Treatise on geochemistry* vol 7 pp 191-22

[۵۹] Finkelman R.B ,Palmer A.C, Wang P,(2017) *Quantification of the mode of occurrence of 42 elementd in coal*" *International journal of coal geology*.

[۶۰] Finkelman R.B (1994), "Mode of occurrence of hazardous elementsin coal: level of confidence" *Fuel processing technology*. V39 .nos.1-3-p21-34

[۶۱] Smedly P. Kinniburgh D.G (2005)" *Arsenic in ground wter and the environ ment*" chapter2 p 263-299 in *essential of medical geology* pp279-310

[۶۲] Dai, S., Li, T., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Zhou, Y., Zhang, M., Song, X., Song,W., Zhao, C., 2014a. *Origin of minerals and elements in the late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China. Int. J. Coal Geol.* 121, 53-78.

[۶۳] Finkelman R.B ,Dai SH, French D,(2019) "The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: Areview" *International journal of coal geology*.

Abstract

The coal is the most abundant fossil fuel in the world and it has been used for many centuries as an important source of energy. But the coal has long been considered a source of trace elements. Some coal mines are being introduced as an economic source of trace elements. Mehmanduye mining area is located 77 km N of Shahrood, eastern Alborz coal region. The coal deposits of this area are part of Shemshak group with upper Triassic-lower Jurassic in age, which are limited to dolomitic limestones of Elica formation, from the bottom, and limestones of Delichay formation, from the top. Mehmanduye coal area belong to Tazare section and divide to three subsection: Pashkelat, Asiab, and Klariz. Mineralogical studies was performed by XRD, SEM, Raman analysis and polarizan microscope. Albite, Anorite, Anhydride and Kaolinite minerals were determined by XRD analysis. The presence of Sericite, Gypsum, Galena, Zircon, Pyrite, Calcite, Dolomite and Siderite minerals and Molybdenum phase were determined by SEM analysis. Rutil was determined by Raman spectroscopy. The predominant maceral was Vitrinite. Based on ICP analysis and comparison of the concentration of the elements in coal ash content of the study (P30 layer) with the average ash content of the world , Bismuth element, with mean value 5.2 ppm has the highest enrichment (about 20 times) and then , Cu , Zn and As have high enrichment. In comparison with coal ashes of 4 iran coal mine (Parvarde Tabas, Tazare, Sangroud, and Alasht), Cadmium with mean value 7.2 ppm has shown the highest enrichment among other elements and elements such as Sb , Bi , Pb , Zn , Tl , Cu and Mo have high enrichment.

Keyword: Mehmanduye, coal, elements, trace, minerals.



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

MSc Thesis in Mineral Exploration

**Investigation of the chemistry of minerals/macerals in coal at
the Easten Alborz Basin (Mehmanduye mine) in order to find
trace element bearing minerals**

By: Hasan Talezari

Supervisors:

Dr Arezoo Abedi

Dr Farhang Sereshki

January 2020