

به نام خداوند بخشنده مهربان



دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شیمی

بررسی ژئوشیمی زیست محیطی زغال سنگ های معدن رضی، منطقه رامیان
(استان گلستان)

نگارنده:

دینا قربانی

استاد راهنما:

دکتر افشین قشلاقی

بهمن ۱۳۹۷

شماره: ۹۷.۱۲.۸۵
تاریخ: ۹۷/۱۲/۱۳

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

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 دینا قربانی با شماره دانشجویی ۹۴۱۳۹۸۴ رشته زمین شناسی گرایش ژئوشیمی تحت عنوان بررسی ژئوشیمی زیست محیطی زغال سنگ های معدن رضی، منطقه رامیان (استان گلستان)

که در تاریخ ۹۷/۱۱/۱۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

☐ مردود ☒ قبول (با درجه: <u>خیلی خوب</u>)			
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر افشین قشلاقی	استادیار	
۲- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر معصومه کردی	استادیار	
۳- استاد ممتحن اول	دکتر مسعود علی پوراصل	استادیار	
۴- استاد ممتحن دوم	دکتر فرح الله فردوست	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر پرویز امیدی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

امضاء: سید علی پوراصل
۹۷/۱۲/۱۳

تصريح: در صورتی که کسی مودود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نمائید): خیر

به نام پروردگار بخشنده و مهربان

با توجه به عنایت خاصه خداوند متعال و مساعدت و یاری اساتید بزرگوار و دوستان عزیزی که ذکر نام همگی آن‌ها امکان‌پذیر نیست، اکنون که پایان‌نامه خود را به پایان رسانده‌ام بر خود لازم می‌دانم تا مراتب تشکر و قدردانی خود را ابراز نمایم.

از جناب آقای دکتر افشین قشلاقی استاد راهنمای گرامی که در تمامی مراحل این پایان‌نامه با صبر و حوصله، اینجانب را در بررسی‌های صحرائی و تهیه و نگارش این پایان‌نامه یاری نمودند، کمال تشکر و امتنان را دارم.

و نه در پایان، بلکه از آغاز تا پایان زندگی، خودم را مدیون زحمات پدر و مادر مهربانم می‌دانم که فداکارانه عمر خود را در راه پیشرفت و ترقی من صرف نمودند و همچنین مراتب تشکر و سپاس را از همسر و پسر عزیزم که در مراحل مختلف این پایان‌نامه مرا یاری نمودند ابراز می‌دارم.

تعهد نامه

اینجانب دینا قربانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته ژئوشیمی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده بررسی ژئوشیمی زیست محیطی زغال سنگ های معدن رضی، منطقه رامیان (استان گلستان) به راهنمایی جناب آقای دکتر افشین قشلاقی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های 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 بافت های 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

معدنکاری زغال سنگ از جمله منابع ورود فلزات سنگین، عناصر نادر خاکی و عناصر غیرفلزی به داخل محیط است که می تواند آلودگی های بخش های مختلف محیط را در پی داشته باشد. مطالعه حاضر با هدف بررسی ژئوشیمی و پتروگرافی آلی و غیرآلی زغال سنگ های معدن رضی (استان گلستان) انجام شده است. همچنین اثرات زیست محیطی معدنکاری در این منطقه بر روی کیفیت رسوبات رودخانه مجاور آن نیز ارزیابی گردید. بر اساس مطالعات پتروگرافی آلی زغال سنگ های رضی مشخص شد که هر سه گروه ماسرالی یعنی ویتزینیت با تمرکز بالا (شامل ماسرالهای تلوویتزینیت، کالوتلینیت)، گروه اینترتینیت (شامل ماسرال های فوزینیت، سمی فوزینیت، ماکرینیت و فانگینیت) و گروه لیپتینیت (شامل ماسرال های کوتینیت و رزینیت) در این زغال سنگ ها وجود دارند. از نظر پتروگرافی غیرآلی (معدنی) و بر اساس آنالیز پراش اشعه ایکس حضور کانی های کائولینیت، کوارتز، سیدریت، دولومیت، کلسیت، پیریت در این نمونه ها به اثبات رسید. ضریب غنی شدگی عناصر کمیاب زغال سنگ رضی نسبت به زغال سنگ های جهان ۱۷/۱ می باشد. از بین عناصر کمیاب دارای پتانسیل محیطی خطرناک (As, Cr, Cu, Se, Ni, Pb, Zn)، تنها As نسبت به زغال سنگ های جهان ضریب غنی شدگی کمتر از یک دارد و سایر عناصر نسبت به این زغال سنگ ها غنی شدگی بالایی را نشان می دهند. مقدار متوسط REE در زغال سنگ رضی (ppm 99/439) است که بیشتر $\sum REE$ از کندریتها (ppm 25/2) و کلارک زغال سنگ های جهان است که این غنی شدگی در مورد عناصر Ho, Tb و Eu برجسته است. تحلیل خوشه ای داده های ژئوشیمیایی زغال سنگ های رضی، همبستگی مثبت قوی REE را با عناصر Ca, Na, Be, Se و Y, K, Sc, Pb, P, Mg, U, As، همبستگی مثبت متوسط REE را با عناصر Mn, Ti, Cs, Th, Fe و همبستگی منفی بالای REE را با عناصر Zn, Cu و Pb, Se و کمترین غنی شدگی را برای فلزات Cr, Ni و As دارا هستند. pH نمونه های رسوب رودخانه ای نشان داد که نمونه های رسوب بیشترین فاکتورهای غنی شدگی را برای عناصر Zn, Cu و Pb, Se و کمترین غنی شدگی را برای فلزات Cr, Ni و As دارا هستند. pH نمونه های رسوب قلیایی و بافت آن ها رسی تا ماسه ایی است و مقدار ماده آلی به طور نسبی در آن ها بالاست. بر اساس شاخص زمین انباشت نیز مشخص گردید که عناصر سلنیوم، سرب، روی و مس در شرایط آلودگی متوسط تا شدید و سه فلز آرسنیک، نیکل و کروم در شرایط غیر آلوده قرار دارند.

کلمات کلیدی: ژئوشیمی، معدنکاری زغال سنگ، خاکستر زغال سنگ، آلودگی و معدن زغال سنگ رضی.

فهرست مطالب

۱- فصل اول: کلیات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ طرح مسئله و ضرورت تحقیق	۲
۳-۱ موقعیت جغرافیایی معدن رضی	۳
۱-۳-۱ راه های دسترسی به منطقه	۳
۲-۳-۱ اقلیم شناسی	۴
۳-۳-۱ وضعیت معیشتی و اجتماعی	۴
۴-۱ زمین شناسی محدوده مورد مطالعه	۵
۱-۴-۱ سازند الیکا	۵
۲-۴-۱ سازند شمشک	۶
۳-۴-۱ سازند دلیچای	۹
۴-۴-۱ سازند آهکی لار	۹
۵-۱ تکتونیک ناودیس اولنگ - قشلاق	۱۰
۶-۱ گسترش نهشته های زغال سنگی در ایران و جهان	۱۲
۷-۱ منطقه زغالدار رضی	۱۴
۸-۱ کیفیت زغال سنگ های منطقه	۱۶
۱-۸-۱ رطوبت	۱۶
۲-۸-۱ خاکستر	۱۶
۳-۸-۱ گوگرد	۱۷
۱۹- فصل دوم: ویژگی های عمومی زغال سنگ ها	۱۹
۱-۲ مقدمه	۲۰
۲-۲ ژئوشیمی زغال سنگ	۲۲
۳-۲ ماسرال ها یا اجزای میکروسکوپی زغال سنگ	۲۴
۴-۲ کانی ها یا سازندگان معدنی زغال سنگ ها	۲۸
۵-۲ مطالعات پیشین در ایران و جهان	۳۲
۳۵- فصل سوم: مواد و روشها	۳۵
۱-۳ کلیات	۳۶
۲-۳ نمونه برداری از لایه های زغال سنگ و سنگ میزبان	۳۶

۳۸	۳-۳ پتروگرافی
۳۸	۳-۳-۱ آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)
۳۸	۳-۳-۲ پتروگرافی آلی
۳۸	۳-۴ آماده سازی نمونه ها برای تجزیه شیمیایی
۳۹	۳-۵ تجزیه شیمیایی نمونه های زغالسنگ و سنگ میزبان
۴۰	۳-۶ نحوه محاسبه ضریب تمرکز یا غنی شدگی عناصر در زغالسنگ
۴۰	۳-۷ نمونه برداری از رسوبات بستر رودخانه مجاور معدن رضی
۴۱	۳-۸ آماده سازی نمونه های رسوب در آزمایشگاه
۴۲	۳-۹ تعیین برخی پارامترهای کیفی نمونه های رسوب
۴۲	۳-۹-۱ تعیین درصد رس، ماسه و گراول نمونه ها
۴۲	۳-۹-۲ تعیین درصد رس نمونه های رسوب
۴۴	۳-۹-۳ pH نمونه های رسوب
۴۴	۳-۹-۴ اندازه گیری درصد ماده آلی نمونه های رسوب
۴۵	۳-۹-۵ تعیین غلظت کل فلزات سنگین در نمونه های رسوب
۴۶	۳-۱۰ شاخص های ژئوشیمیایی برای ارزیابی شدت آلودگی نمونه های رسوب
۴۶	۳-۱۰-۱ ضریب غنی شدگی (Enrichment Factor)
۴۷	۳-۱۰-۲ شاخص زمین انباشت
۴۹	فصل چهارم: ژئوشیمی و کانی شناسی زغال سنگ و اثرات زیست محیطی معدنکاری
۵۰	۴-۱ کلیات
۵۱	۴-۲ ژئوشیمی عناصر اصلی
۵۴	۴-۳ ژئوشیمی عناصر کمیاب
۵۸	۴-۴ ژئوشیمی عناصر کمیاب دارای پتانسیل زیست محیطی خطرناک
۶۲	۴-۵ ژئوشیمی عناصر نادر خاکی
۶۸	۴-۶ پارامترهای ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی
۷۱	۴-۷ ضریب همبستگی عناصر
۷۴	۴-۸ پتروگرافی غیر آلی - آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)
۷۷	۴-۹ پتروگرافی آلی
۷۷	۴-۹-۱ پتروگرافی آلی نمونه های زغال سنگ معدن رضی
۷۸	۴-۹-۱-۱ گروه ویتروئیت
۷۹	۴-۹-۱-۲ گروه اینترتینیت

۸۰	گروه لیپتینیت ۳-۱-۹-۴
۸۱	اثرات زیست محیطی معدنکاری زغال سنگ در منطقه رضی
۸۲	بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوب
۸۲	۱-۱۱-۴ بافت نمونه‌های رسوب
۸۳	۲-۱۱-۴ pH نمونه‌های رسوب
۸۴	۳-۱۱-۴ درصد ماده آلی نمونه‌های رسوب
۸۵	۴-۱۱-۴ تغییرات غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب
۹۲	۱۲-۴ ارزیابی آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی
۹۲	۱-۱۲-۴ ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)
۹۴	۲-۱۲-۴ ضریب زمین‌انباشت (Geo-accumulation index)
۹۷	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۹۸	۱-۵ نتیجه‌گیری
۱۰۱	۲-۵ پیشنهادها
۱۰۳	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نقشه راه های دسترسی به منطقه زغالدار رضی ----- ۴
- شکل ۲-۱: نقشه محلی توزیع سازند شمشک در البرز مرکزی و شرقی، که منطقه مورد مطالعه بر روی آن مشخص شده است ----- ۶
- شکل ۳-۱: گسترش سازندهای تریاس بالایی - ژوراسیک و مناطق زغالدار ایران ----- ۱۲
- شکل ۴-۱: نقشه زمین شناسی بخشی از منطقه زغالی اولنگ که معدن زغالسنگ رضی در آن واقع شده‌اند ----- ۱۵
- شکل ۱-۲: انواع زغال سنگ بر اساس درجه زغالی شدن ----- ۲۱
- شکل ۲-۲: تغییر نسب اتمی اکسیژن/کربن و هیدروژن/کربن در حین فرایند زغالی شدن ----- ۲۱
- شکل ۳-۱: موقعیت نمونه‌های برداشت شده از رسوبات بستر رودخانه مجاور معدن رضی ----- ۴۱
- شکل ۲-۳: (الف) اندازه‌گیری pH و (ب) درصد ماده آلی نمونه‌های رسوب در آزمایشگاه ----- ۴۵
- شکل ۱-۴: نمودار مقایسه‌ای میانگین اکسیدهای اصلی (بر حسب wt%) در نمونه‌های زغال سنگی معدن رضی با زغال سنگ‌های جهان. ----- ۵۳
- شکل ۲-۴: رابطه بین برخی اکسیدهای اصلی با درصد خاکستر زغال سنگ ----- ۵۴
- شکل ۳-۴: ضریب غنی‌شدگی (CC)، عناصر کمیاب در نمونه‌های زغال سنگ رضی (الف) و شیل میزبان (ب). (توضیح: میانگین غلظت عناصر کمیاب زغال سنگ‌های رضی به زغال سنگ‌های جهان و در نمودار (ب) میانگین غلظت عناصر کمیاب در شیل دربرگیرنده به پوسته قاره‌ای بالایی تقسیم شده است). ----- ۵۸
- شکل ۴-۴: مقایسه میانگین عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک در لایه های زغالسنگی (الف) و شیل معدن رضی (ب) با زغالسنگ های جهان و پوسته بالایی. ----- ۵۹
- شکل ۵-۴: جدول تناوبی عناصر که گروه لانتانیدها بر روی آن مشخص شده است. ----- ۶۳
- شکل ۶-۴: نمودار مقایسه ای مقادیر عناصر نادر خاکی (بر حسب ppm) در نمونه‌های زغال سنگ رضی با کندریت، کلارک زغال سنگ‌های جهان، زغال سنگ‌های چین و زغال سنگ‌های آمریکا. ----- ۶۶
- شکل ۷-۴: نمودار مقایسه ای مقادیر REY در نمونه‌های زغال و شیل معدن رضی با کلارک زغال سنگ‌های جهان. ----- ۶۶
- شکل ۸-۴: مقایسه مقادیر LREE, MREE, HREE موجود در نمونه‌های معدن رضی. ----- ۶۷
- شکل ۹-۴: الگوی توزیع بهنجار شده برای عناصر نادر خاکی نمونه‌های مورد مطالعه معدن رضی. (الف) الگوی مربوط به لایه‌های زغال سنگ (بهنجار شده نسبت به کندریت)؛ (ب) الگوی مربوط به لایه شیل (بهنجار شده نسبت به UCC). ----- ۶۹
- شکل ۱۰-۴: دیاگرام خوشه‌ای عناصر اصلی، عناصر کمیاب و نادر خاکی (LREE, MREE, HREE) در

- نمونه‌های زغال سنگ معدن رضی.-----۷۲
- شکل ۴-۱۱: ضرایب همبستگی بدست آمده بین عناصر اصلی، کمیاب و نادر خاکی در لایه های
- زغالسنگی معدن رضی.-----۷۳
- شکل ۴-۱۲: نمودارهای پراش اشعه ایکس (XRD) زغالسنگ و شیل لایه های زغالسنگی معدن رضی.
- ۷۶
- شکل ۴-۱۳: تصاویر میکروسکوپی ماسرالهای گروه ویتترینیت لایه های زغالسنگی معدن رضی در نور سفید با استفاده از بزرگنمایی ۱۰ و ۲۰. الف) تلوویتترینیت که زمینه‌های ماسرالهای گروه اینترتینیت است. ب) کانی پیریت که در زمینه تلوویتترینیت همراه با ماسرالهای اینترتینیت. ج) تلوویتترینیت که حفرات سلولی فوزینیت را پر کرده است. د) فانگینیت در زمینه ویتترینیتی.-----۷۹
- شکل ۴-۱۴: تصاویر میکروسکوپی ماسرالهای گروه اینترتینیت در نور سفید با استفاده از بزرگنمایی های ۱۰ و ۲۰. الف) اینترتودترینیت در زمینه‌های از تلوویتترینیت خاکستری. ب) سمی فوزینیت و فانگینیت به همراه تلوویتترینیت. ج) نوار طولی از سمی فوزینیت که رزینیت حفرات آن را پر کرده است. به همراه ماسرال تلوویتترینیت. د) ماسرال سمی فوزینیت با دیوارهای سلولی نیمه حفظ شده و برجستگی بالا.
- ۸۰
- شکل ۴-۱۵: تصاویر میکروسکوپی ماسرالهای لیپتینیتی لایه‌های زغالسنگی معدن رضی در نور سفید. الف) ماسرال کوتینیت با دیواره ضخیم در زمینه‌های از تلوویتترینیت. ب) ماسرال اگزوداتینیت بصورت پر کننده منافذ و حفرات سلولی در زمینه تلوویتترینیت. پ) ماسرال رزینیت تخم مرغی شکل و بصورت پر کننده حفرات سلولی.-----۸۱
- شکل ۴-۱۶: بافت نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بر اساس طبقه‌بندی فولک-----۸۳
- شکل ۴-۱۷: تغییر مقادیر pH در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۸۴
- شکل ۴-۱۸: تغییر میزان ماده آلی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۸۵
- شکل ۴-۱۹: روند تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۸۶
- شکل ۴-۲۰: روند تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۸۷
- شکل ۴-۲۱: روند تغییرات غلظت روی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۸۸
- شکل ۴-۲۲: روند تغییرات غلظت مس در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۸۹
- شکل ۴-۲۳: روند تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۹۰
- شکل ۴-۲۴: روند تغییرات غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۹۱
- شکل ۴-۲۵: روند تغییرات غلظت سلیوم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۹۲
- شکل ۴-۲۶: میانگین ضریب غنی‌شدگی برای فلزات مختلف در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۹۳
- شکل ۴-۲۷: میانگین ضریب زمین انباشت برای فلزات مختلف در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه-----۹۵

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: انواع زغال‌سنگها بر اساس درصد خاکستر ----- ۱۷
- جدول ۱-۲: نحوه رخداد برخی عناصر در زغال سنگ به ترتیب کاهش احتمال ----- ۲۳
- جدول ۲-۲: زیرگروه ماسرالی گروه ویتروئیت به همراه ویژگیهای پتروگرافی ماسرالهای این گروه ۲۶
- جدول ۳-۲: ویژگیهای پتروگرافی ماسرالهای گروه اینترتینیت ----- ۲۷
- جدول ۴-۲: ویژگیهای پتروگرافی ماسرالهای لیپتینیت ----- ۲۸
- جدول ۱-۳: شماره، نوع، ویژگی و محل نمونه های برداشت شده از منطقه معدنی رضی. ----- ۳۷
- جدول ۲-۳: رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی ----- ۴۶
- جدول ۳-۳: میزان آلودگی رسوب بر اساس مقادیر شاخص زمین انباشت در طبقه‌بندی مولر --- ۴۷
- جدول ۱-۴: مقدار اکسیدهای اصلی (wt%) نمونه‌های زغال‌سنگی و شیل معدن رضی. ----- ۵۲
- جدول ۲-۴: مقدار عناصر کمیاب برحسب (ppm) در نمونه‌های زغال‌سنگ معدن رضی. ----- ۵۶
- جدول ۳-۴: مقایسه مقادیر عناصر کمیاب (ppm) موجود در نمونه‌های زغال‌سنگی معدن رضی و همچنین ضریب غنی‌شدگی (CC) آنها نسبت به کلارک زغال‌سنگ‌های جهان ----- ۵۷
- جدول ۴-۴: مقادیر عناصر نادرخاکی (ppm) موجود در نمونه‌های معدن رضی. ----- ۶۴
- جدول ۵-۴: مقایسه مقادیر عناصر نادر خاکی (ppm) در نمونه‌های زغال‌سنگ رضی با کندریت -----
- کلارک زغال‌سنگ‌های جهان ، زغال‌سنگ‌های چین و زغال‌سنگ‌های آمریکا ----- ۶۵
- جدول ۶-۴: پارامترهای ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در لایه های زغال‌سنگی معدن رضی و مقایسه آنها با پارامترهای ژئوشیمیایی کلارک زغال‌سنگ‌های جهان و زغال‌سنگ‌های چین. ----- ۶۸
- جدول ۷-۴: کانیهای مشاهده شده در لایه های زغال‌سنگی و شیل معدن رضی بر اساس آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD). ----- ۷۵
- جدول ۸-۴: نتایج انعکاس ویتروئیت (RO %) در نمونه های مورد مطالعه. ----- ۷۸
- جدول ۹-۴: پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب ----- ۸۲
- جدول ۱۰-۴: مقادیر ضریب غنی‌شدگی برای فلزات در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه ----- ۹۳
- جدول ۱۱-۴: ضریب زمین انباشت فلزات برای نمونه‌های رسوب مورد مطالعه ----- ۹۵

فصل اول



کلیات



۱-۱ مقدمه

زغال سنگ فراوان‌ترین سوخت فسیلی در جهان است که نقش غیرقابل انکاری در گسترش صنعتی کشورها دارد (Balat, 2008). زغال سنگ به دلیل قابلیت بالا در تولید انرژی و تحلیل ذخایر نفت از اهمیت ویژه‌ای در صنایع برخوردار است. عملیات معدنکاری زغال سنگ از جمله مواردی است که با آزادسازی فلزات سنگین، عناصر نادر خاکی و عناصر غیرفلزی، آلودگی‌های شدید آب، رسوبات و خاک را ایجاد می‌نمایند. به دلیل وجود کانی‌ها و ترکیبات بسیار متنوع و پیچیده موجود در زغال سنگ‌ها که ناشی از محیط رسوبی و ترکیب گیاهان زغال ساز اولیه بوده و یا در اثر دیاژنز به آن اضافه شده‌اند، تنوع و فراوانی عناصر همراه با آن نیز قابل توجه است (Mishra et al, 2007).

استخراج زغال سنگ تغییرات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی را در محیط زیست ایجاد می‌نماید. تغییرات مورفولوژی منطقه در اثر معدنکاری و فرونشست زمین، تولید زهاب آسیدی در اثر خروج آب زیرزمینی از منطقه معدنکاری شده، شستشوی سطحی باطله‌ها و به دنبال آن آلودگی آب‌های سطحی، زیرزمینی و خاک‌ها و رسوبات اطراف، آلودگی هوا در اثر گازهای آزاد شده در حین معدنکاری، تخریب پوشش گیاهی منطقه و ... از جمله تأثیرات منفی معدنکاری زغال سنگ محسوب می‌شوند. از این رو؛ بررسی تأثیرات سوء زیست محیطی حاصل از معدنکاری زغال سنگ یکی از مباحث مورد بررسی در تحقیقات زیست محیطی است.

۱-۲ طرح مسئله و ضرورت تحقیق

فعالیت‌های معدنکاری زغال سنگ از جمله مواردی بوده که با آزادسازی فلزات سنگین، عناصر کمیاب و کمیاب خاکی و عناصر غیرفلزی، آلودگی‌های شدید آب و رسوبات را در پی خواهد داشت. به دلیل وجود کانی‌ها و ترکیبات بسیار متنوع و پیچیده موجود در زغال سنگ‌ها که ناشی از محیط رسوبی و ترکیب گیاهان زغال ساز اولیه بوده و یا در اثر دیاژنز به آن اضافه شده‌اند، تنوع و فراوانی عناصر همراه با آن نیز قابل توجه است. استخراج زغال سنگ، تعادل ژئوشیمیایی اولیه واحدهای سنگی را برهم زده

و با تغییر شرایط اکسیدان (تغییر Eh و ...) محیط، عناصر موجود در لایه‌های زغالی و سنگ‌های در برگیرنده آن‌ها (در اثر شست‌وشو و هوازدگی) آزاد شده و وارد محیط می‌گردند. تخلیه زهاب اسیدی آلوده، هوازدگی و شست و شوی باطله‌ها و زغال‌های دپو شده و از جمله مواردی است که باعث آزادسازی فلزات سنگین به آب و رسوبات اطراف معادن زغال سنگ می‌شوند.

هدف کلی این تحقیق، ژئوشیمی زیست‌محیطی منطقه زغالدار رضی و تعیین کانی‌شناسی آلی و غیر آلی و غلظت فلزات سنگین (عناصر کمیاب) در این زغال سنگ‌ها و همچنین بررسی تأثیر فعالیت این معدن بر رسوبات رودخانه مجاور است. جهت رسیدن به این هدف، اهداف جزئی نیز دنبال گردید:

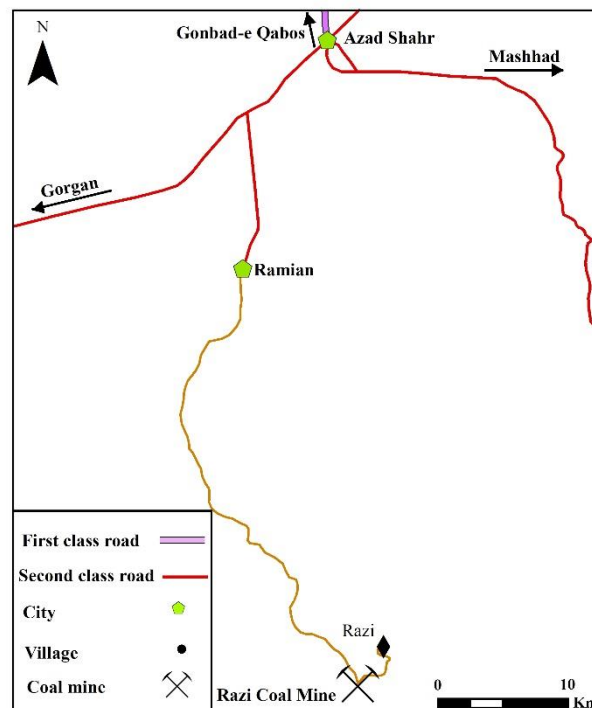
- تعیین ترکیب ژئوشیمیایی زغال سنگ بر اساس فراوانی عناصر اصلی و کمیاب و همچنین تعیین نحوه رخداد آن‌ها.
- تجزیه و تحلیل داده‌ها از طریق مقایسه غلظت عناصر کمیاب با ترکیب متوسط زغال سنگ‌های جهان و تعیین درجه غنی‌شدگی عناصر در زغال سنگ‌های منطقه زغالدار رضی.
- ارزیابی اثر فعالیت‌های معدنکاری (دپو باطله‌ها و زغال سنگ) بر کیفیت رسوب رودخانه مجاور معدن از نظر آلودگی فلزات سنگین.

۳-۱ موقعیت جغرافیایی معدن رضی

۱-۳-۱ راه‌های دسترسی به منطقه

منطقه زغالی اولنگ با طول جغرافیایی 55° تا $50^{\circ} 55'$ و عرض جغرافیایی $45^{\circ} 36'$ تا 37° در فاصله ۹۵ کیلومتری شمال خاوری شاهرود، ۲۰ کیلومتری جاده آسفالتی آزادشهر و ۳۱ کیلومتری جنوب و جنوب خاوری شهرستان رامیان از توابع استان گلستان قرار گرفته است (شکل ۱-۱).

معدن زغال سنگ رضی، در دامنه شمالی حوضه زغالدار اولنگ قرار دارد و یکی از معادن تحت پوشش شرکت زغال سنگ البرز شرقی است که محدوده وسیعی را در بر گرفته و سابقه معدنکاری طولانی دارد (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).



شکل ۱-۱: نقشه راه‌های دسترسی به منطقه زغالدار رضی

۱-۳-۲ اقلیم‌شناسی

آب‌وهوای منطقه مورد مطالعه کوهستانی و نیمه جنگلی بوده و در فصل تابستان دارای تغییرات دمایی بین ۱۰+ تا ۳۵+ درجه سانتی‌گراد و در زمستان دمای بین ۱۰+ تا ۱۰- درجه سانتی‌گراد در هر شبانه روز داراست (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

۱-۳-۳ وضعیت معیشتی و اجتماعی

با توجه به قرارگیری دهستان رضی در اقلیم کوهپایه‌ای با جنگل‌های وسیع از موقعیت کشاورزی مطلوبی برخوردار است و پرورش و کشت پنبه، گندم، برنج، دانه‌های روغنی، هندوانه و خربزه، دامداری و صنایع دستی مانند قالی، گلیم، جاجیم و ... از مشاغل اصلی مردم این منطقه است.

۱-۴ زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

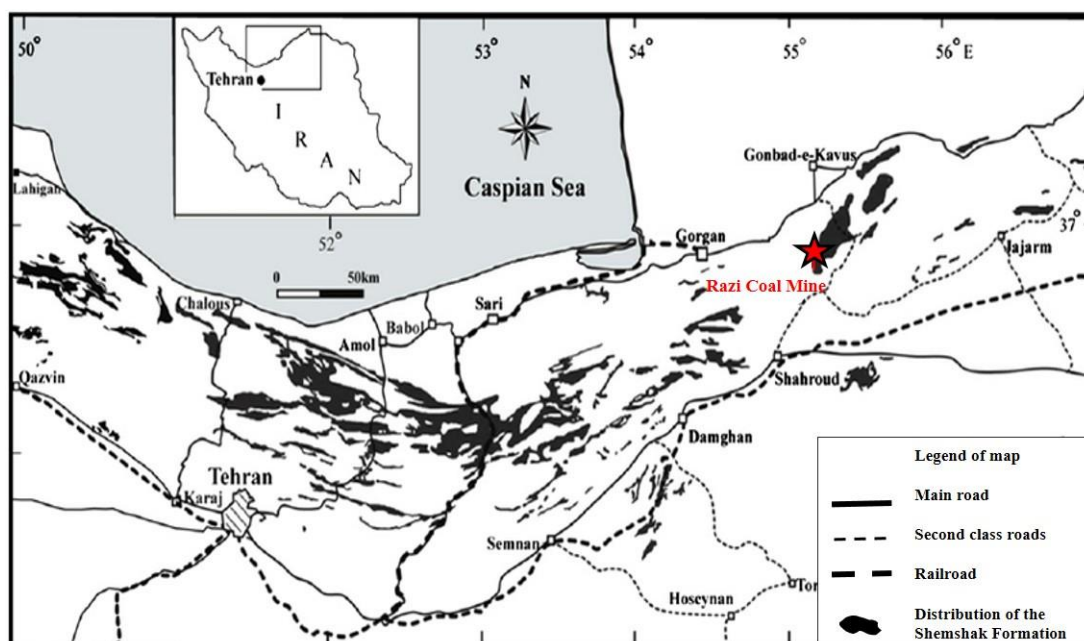
منطقه زغالدار رضی بخشی از مجموعه معدنی اولنگ است و جزئی از زون البرز شرقی به حساب می‌آید. این زون (البرز شرقی) از شرق سمنان تا نواحی خراسان با روندی تقریباً غربی - شرقی کشیده شده است. تقریباً تمامی فازهای کوهزایی در البرز شرقی مشاهده می‌گردد اما کوهزایی سیمرین پسین را مسئول بالآمدگی سازند شمشک، دلیچای و لار در نظر گرفته‌اند (آقاناتی، ۱۳۸۳). زون البرز شرقی از لحاظ تکتونیکی فعال بوده و با فراوانی گسل‌های معکوس و نرمال مشخص می‌گردد. واحدهای سنگی بسیاری با سن‌های متفاوت در این زون وجود دارد. در زیر سازندهای اصلی رخنمون یافته در منطقه مورد مطالعه از قدیم به جدید معرفی می‌گردند:

۱-۴-۱ سازند الیکا

سازند آهکی - دولومیتی الیکا از جمله واحدهای سنگی و کوه ساز تریاس پایینی - میانی البرز است. بخش پایینی سازند الیکا دارای ضخامتی متغیر از سنگ آهک‌های نازک لایه و آهک‌های مارنی است که میان لایه‌های دولومیت در آن قرار گرفته‌اند. لایه‌بندی نازک، رنگ متمایل به خاکستری روشن و فراوانی ساخته‌های کرم مانند از ویژگی‌های بخش پایینی سازند الیکا است که شناسایی و تفکیک آن را از دولومیت‌های ضخیم لایه بخش بالایی فراهم می‌سازد. آقاناتی (۱۳۸۳)، ضخامت بخش بالایی این سازند را تا ۱۰۰۰ متر معرفی نموده است. کوهزایی سیمرین پیشین که بین تریاس میانی و فوقانی و حد فاصل دو سازند الیکا و شمشک رخ داده است باعث به وجود آمدن ناپیوستگی در منطقه شده که با افق‌های قرمز رنگ لاتریتی و بوکسیتی مشخص است. تفاوت در شکل اولیه حوضه رسوبی و اختلاف در گسل خوردگی و شکستگی‌های موجود در قسمت‌های مختلف این افق در منطقه رضی باعث شده تا ضخامت آن از صفر تا ۳۰ متر متغیر باشد. سست‌تر بودن افق لاتریتی - بوکسیتی نسبت به واحدهای سازند الیکا باعث شده تا هوازدگی و فرسایش از ارتفاع آن تا حد قابل توجهی کاسته و در بعضی نقاط در کف و یا مجاور کف آبراهه اصلی منطقه قرار گیرد.

۱-۴-۲ سازند شمشک

داده‌های زمین‌شناسی نشانگر تشکیل شرایط کولابی - دلتایی در تریاس پسین تا اوایل ژورا سیک است. در این زمان با بالا آمدن زمین و گسترش محیط‌های آبرفتی، شرایط لازم جهت ته‌نشست رسوبات آواری و توسعه تورب زارها فراهم گردید (یزدی، ۱۳۸۲). مجموعه رسوبات ته‌نشست پیدا کرده در این شرایط و زمان تحت نام سازند شمشک نام‌گذاری گردیدند. سازند شمشک یکی از گسترده‌ترین و شاخص‌ترین واحدهای چینه‌شناسی و اقتصادی ایران بوده که با توالی‌های تیره‌رنگی از ماسه سنگ، شیل، سیلتستون و زغال سنگ مشخص می‌شود (یزدی، ۱۳۸۲). این سازند از خراسان شمالی و ارتفاعات بجنورد شروع شده و تا حوالی زنجان ادامه می‌یابد و عمدتاً دارای آثار زغالی است که معادن مهم زغال سنگ ایران در این سازند گسترش دارند (شکل ۱-۲). به دلیل اهمیت اقتصادی بالا، این سازند توسط آسرتو (۱۹۶۶) به ۴ واحد سنگی ماسه سنگ پایینی، سری زغالدار پایینی، ماسه سنگ بالایی و سری زغالدار بالایی تقسیم شده است.



شکل ۱-۲: نقشه محلی توزیع سازند شمشک در البرز مرکزی و شرقی، که منطقه مورد مطالعه بر روی آن مشخص شده است (Seyed-Emami et al, 2006).

سازند شمشک در منطقه اولنگ توسط کارشناسان شرکت ملی فولاد به شش واحد سنگی تقسیم شده است که شامل:

۱- بخش اکراسر: شامل توالی سنگی همگنی از سیلتستون‌های خاکستری و آرژیلیت‌ها با تناوبی اتفاقی از رسوب‌های زغالدار است که در پایه آن لایه‌ای از بوکسیت همراه با سنگ‌های رسی قرار گرفته‌اند. افق بوکسیتی نیز بر روی دولومیت‌های سازند الیکا (تریاس میانی) قرار گرفته است. این بخش دارای ضخامت‌های مختلفی بوده که تا ۱۰۰۰ متر هم می‌رسد اما در محدوده مورد بررسی در حدود ۳۹۰ متر است (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴). فراوانی دینوفلاژلاها در بخش‌هایی از اکراسر، دلالت بر آن دارد که رسوبات نورین تحتانی - میانی در یک محیط دریایی تشکیل شده‌اند (Ghasemi-Nejad et al, 2004).

۲- بخش لله بند: این بخش شامل تناوبی از سیلتستون‌های خاکستری رنگ، آرژیلیت و ماسه‌سنگ‌های ریزدانه است که دارای سیمایی نواری شکل بوده و خاستگاه مردابی - دلتایی داشته‌اند. البته تغییر رخساره‌هایی از آبرفتی تا مردابی - دریاچه‌ای نیز در آن مشاهده شده اما لایه زغالی قابل توجهی در آن مشاهده نمی‌گردد. حد پایینی بخش لله بند در روی آرژیلیت‌های خاکستری تیره بخش اکراسر و بدون وقفه رسوب‌گذاری قرار گرفته است. شایان ذکر است ضخامت بخش لله بند از ۵۰ متر تا ۱۱۰۰ متر در نوسان بوده و در منطقه مورد مطالعه در حدود ۴۴۰ متر می‌باشد (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴؛ کنگی، ۱۳۸۶).

۳- بخش کلاریز: بخش کلاریز شامل رسوبات زغالدار است که به دلیل داشتن زغال سنگ، دارای رنگ خاکستری تیره می‌باشد. این نهشته‌ها خاستگاه دریاچه‌ای - آبرفتی داشته و از ماسه سنگ، سیلتستون، آرژیلیت و زغال سنگ تشکیل یافته‌اند. این بخش به صورت پیوسته بر روی نهشته‌های لله بند قرار گرفته و دارای ضخامتی در حدود ۶۱۰ متر است (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴؛ کنگی، ۱۳۸۶).

۴- بخش آلاشت: این بخش شامل ماسه‌سنگ‌هایی با دانه‌بندی متغیر و به رنگ خاکستری است که در بعضی، سیلتستون، آرژیلیت و زغال می‌باشد. در البرز مرکزی رسوبات این بخش از نوع دریاچه‌ای - آبرفتی زغالدار است ولی به سوی جنوب به انباشته‌هایی که بیشتر مردابی - دلتایی و بدون زغال هستند تبدیل می‌شود. با توجه به ناهمگنی و تفاوت‌های سنگی موجود، بخش آلاشت در البرز جنوبی به دو زیر بخش آسیاب (در زیر) و زیر بخش پوشکلات (در بالا) تقسیم شده است. حد پایینی بخش آلاشت با سیلتستون‌های خاکستری رنگ بخش کلاریز پیوسته بوده و دارای رخساره آبرفتی - باتلاقی - دریاچه‌ای - مردابی است که دارای ضخامتی در حدود ۳۷۵ متر را دارا می‌باشد (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴؛ کنگی، ۱۳۸۶).

۵- بخش شیرین دشت: بیشتر از نوع رسوب‌های دریایی (ماسه‌سنگ، سیلتستون، آرژیلیت و لایه‌های کوچکی از سنگ آهک) بوده که داشتن فسیل‌های فراوان جانوری از ویژگی‌های بارز آن محسوب می‌شود. این بخش از نظر چینه‌شناسی به دو زیر بخش رواجه (در قسمت زیرین) و زیر بخش کوانسار (در قسمت بالایی) تقسیم می‌گردد (کنگی، ۱۳۸۶).

- زیر بخش رواجه: شامل ماسه‌سنگ‌های دانه‌ریز و به ندرت دانه‌متوسط به رنگ سبز با فسیل‌های فراوان بی‌مهرگان آمونیت، بلمنیت، گاستروپودا است که در زیر این طبقات ماسه‌سنگی یک لایه آهکی به ضخامت کم دیده می‌شود. این بخش با ضخامت در حدود ۵۰۰ متر فاقد لایه‌های زغال‌سنگی در منطقه است.

- زیر بخش کوانسار: رسوبات این بخش دارای منشأ دریائی است و شامل آرژیلیت و گاهی نیز لایه‌هایی از ماسه‌سنگ ریزدانه می‌باشد. ضخامت این زیر بخش در حدود ۱۱۰ متر است (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

۶- بخش دانسريت: این بخش به دو زیر بخش پایینی و بالایی تقسیم می‌گردد. زیر بخش پایینی از نوع ماسه‌سنگ با دانه‌بندی متغیر است و همراهانی از کنگلومرا، گرینستون و آرژیلیت‌های زغالی دارد.

زیر بخش بالایی شامل ماسه‌سنگ‌های زغالدار ریز تا متوسط دانه و به رنگ خاکستری روشن است که میان لایه‌هایی از سیلتستون در آن قرار گرفته است. میان لایه‌های سیلتی این زیر بخش دارای آرژیلیت‌های زغالی عدسی شکل و زغال‌سنگ هستند که ارزش اقتصادی چندانی ندارند (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

۱-۴-۳ سازند دلیچای

سازند دلیچای معرف نخستین و قدیمی‌ترین واحد سنگی با رخساره دریایی ژوراسیک در البرز است که به ویژه در دامنه جنوبی این کوه‌ها برونزد دارد. در این سازند نوع سنگ‌ها و سنگواره‌ها نشانگر رسوب در یک محیط دریایی است که با شرایط دریاچه‌ای - مردابی نهشته‌های زیر آن (سازند شم‌شک) و ردیف‌های کربناتی ستر لایه رویی (سازند لار) تفاوت آشکار دارد. به گونه‌ای که سازند مارنی دلیچای نقش یک لایه راهنمای زود فرسای مایل به سبز دارد که ردیف‌های تیره‌رنگ زغالدار پایینی را از صخره‌های بلند رویی جدا می‌کند (آقانباتی، ۱۳۸۳). این سازند در بخش‌های شمالی تا شمال غربی منطقه رضی قرار گرفته و با رنگ زرد مایل به قهوه‌ای مشخص می‌شود. واریزه‌ها و مخروط افکنه‌های پر سیب از دیگر ویژگی‌های این سازند می‌باشد.

۱-۴-۴ سازند آهکی لار

این سازند به طور پیوسته بر روی سازند دلیچای واقع شده است و به طور معمول در بخش پایینی از آهک‌های سفید یا قهوه‌ای کمرنگ با لایه‌بندی نازک (۵ تا ۲۰ سانتی‌متر) که گاهی گرهک‌های چرتی سفید رنگ تا عنابی دارد، تشکیل شده است (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴). بخش بالایی سنگ آهک‌های لار به نسبت توده‌ای و مقاوم بوده و دارای لایه‌های چرت فراوان است (آقانباتی، ۱۳۸۳). سازند لار در منطقه رضی با رنگ روشن و به صورت بلندترین ارتفاعات منطقه که در قسمت شمالی سازند شمشک قرار گرفته است، مشخص می‌شود.

۱-۵ تکتونیک ناودیس اولنگ - قشلاق

ناودیس قشلاق - اولنگ با محور شمال شرقی - جنوب غربی شامل دو یال شمالی و جنوبی است که منطقه زغالدار رضی در یال جنوبی این ناودیس بزرگ قرار دارد و سنی معادل رسین تا ژوراسیک زیرین را دارا است. منطقه زغالی رضی در هسته چین، نزدیک محور آن قرار دارد. در یال شمالی آن مناطق زغالی کشکک، ویرو، وطن و سوسرا و در یال جنوبی آن مناطق زغالی جوزچال، ملج آرام، رودبار قشلاق وجود دارند.

به دلیل وجود تشکیلات سخت کربناته پرمو تریاس در زیر تشکیلات متناوب نرم و سخت شمشک و همچنین وجود تشکیلات سخت کربناته ژوراسیک میانی و فوقانی در قسمت فوقانی آن عملکرد فازهای تکتونیکی به صورت نیروی زوج بوده است به طوری که در اثر لغزش طبقات بر روی هم در یالهای ناودیس، ریز چین ها همراه با گسل های متعدد از نوع نرمال و معکوس ایجاد شده اند. با توجه به مکانیسم تشکیل ریز چین ها، محور این چین ها عموماً موازی چین اصلی و به صورت چین های نامتقارن نوع خوابیده و برگشته هستند. گسل های اصلی عموماً موازی محور چین اصلی بوده و به دلیل وجود نیروهای نامتقارن در اکثر مواقع محور ریز چین ها گسلی است و یال آن ها به صورت رو راندگی بر روی هم لغزیده اند (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

به دلیل اعمال نیروهای تکتونیکی حاصل از فازهای کوهزایی، تغییر شکل در یال های چین به صورت گسل های متعدد از نوع نرمال و معکوس خودنمایی می کند که باعث تغییر ضخامت لایه های با شکنندگی کمتر می شود. همچنین توده های نفوذی به شکل سیل و دایک رخنمون دارند که این پدیده احتمالاً ناشی از رها شدن فشار حاصله از جریان همرفتی بوده است که در اثر آن مواد مذاب داخل زمین بالا می آیند و در زون های گسلی تزریق شده اند (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

با توجه به گزارش اشتامفیلی (۱۹۸۷)، و مطالعات زمین شناسی سطحی، بر روی این ناودیس بزرگ دو

گسل اصلی بزرگ را می‌توان مشخص کرد:

الف) گسل جوزچال - رضی: این گسل دارای روند شمال شرقی - جنوب غربی است و تقریباً به موازات محور ناودیس اولنگ - قشلاق از منطقه غرب جوزچال، رضی، کشکک و ویرو گذشته و در شمال به سمت سوسرا امتداد می‌یابد. جابه‌جایی این گسل احتمالاً بیش از ۲۰۰ متر بوده و در امتداد آن لایه‌ها و طبقات را به زون خرد شده گسلی تبدیل کرده است.

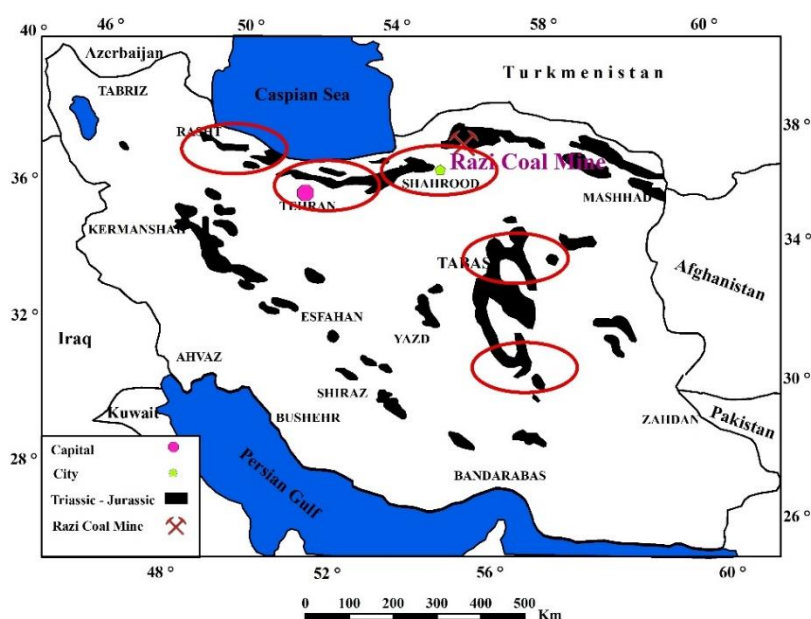
ب) گسل جوزچال: دارای روند شمال شرقی - جنوب غربی است و به موازات گسل جوزچال - رضی و در بخش تحتانی یال جنوبی ناودیس اولنگ - قشلاق قرار دارد. این گسل احتمالاً در قسمت جنوب غربی با گسل جوزچال - رضی برخورد داشته و در بخش شمال شرقی از بین لایه‌های زغال سنگی منطقه اولنگ گذشته و به طرف قشلاق امتداد دارد. این گسل به صورت معکوس عمل کرده و جابه‌جایی بیش از ۳۰۰ متر را در لایه‌های زغال سنگی یال جنوبی ناودیس اولنگ - قشلاق به وجود آورده و دو بلوک زغال سنگی ملج آرام تحتانی و ملج آرام فوقانی را جابه‌جا کرده است (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

از آنجا که در بسیاری از موارد گسل‌های رانده و معکوس همراه با چین‌خوردگی‌ها به وجود می‌آیند، طبقات قدیمی بر روی طبقات جوان‌تر رانده می‌شوند و به همین دلیل لایه‌های زغالی متامرفیسم بیشتری را تحمل کرده‌اند و دارای مارک بهتری از نوع K و Kg شده‌اند.

علاوه بر دو گسل بزرگ فوق گسل‌های دیگری که در سطح زمین توسط زمین‌شناسی تعقیب گردیده و پیکت گذاری شده است و تعدادی دیگر توسط عملیات حفاری مشخص شده و پس از مقایسه لایه‌های زغالی، مقدار جابه‌جایی و عملکرد آن‌ها در سطح نام‌گذاری شده است (اکتشافات تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

۱-۶ گسترش نهشته‌های زغال‌سنگی در ایران و جهان

لایه‌های زغال‌سنگی که در مناطق مختلف جهان تشکیل شده‌اند، سن‌های متفاوتی را دارا هستند. قدیمی‌ترین لایه‌های زغالی که عموماً به گرافیت تبدیل شده‌اند، مربوط به پرکامبرین بوده و دارای گستردگی بسیار اندکی هستند. آثار محدودی هم در توالی‌های سیلورین و دونین، در مناطق مختلف جهان مشاهده شده است. با اینکه بزرگترین ذخایر زغال‌سنگ ایران که در ناحیه البرز (البرز غربی، مرکزی و شرقی) و ایران مرکزی (حوضه‌های کرمان و طبس) قرار گرفته‌اند، به سازند شمشک و نایبند با سن تریاس فوقانی- ژوراسیک زیرین مربوط می‌شوند (شکل ۱-۳). اما بزرگترین ذخایر زغال‌سنگ دنیا متعلق به کربونیفر می‌باشند (آقا نباتی، ۱۳۸۳). ذخیره کل زغال‌سنگ جهان حدود ۱۰۶۰ میلیارد تن، یعنی بیش از ۵ برابر معادل ذخایر نفت جهان است. کل ذخایر زغال‌سنگ ایران در حدود ۱۱/۳ میلیارد تن برآورد شده که بالغ بر ۱/۱٪ سهم جهانی است. ۴۴/۷٪ ذخایر زغالی ایران کک شو (آنتراسیت) و ۵۵/۳٪ آن حرارتی (لیگنیت، ساب بیتومین، بیتومین) می‌باشد (معین السادات و رضوی ارمغانی، ۱۳۷۲).



شکل ۱-۳: گسترش سازندهای تریاس بالایی - ژوراسیک و مناطق زغالدار ایران

حوضه‌های زغالدار ایران در بخش‌هایی زیادی از شمال، شرق و مرکز ایران گسترش دارند (شکل ۱-۳). از دیدگاه زمانی تشکیل این حوضه‌ها که با نام گروه زغالدار شمشک و نایبند (سازندهای شمشک و نایبند) شناخته می‌شوند از زمان تریاس بالایی آغاز و تا ژوراسیک میانی ادامه یافته است. مشخصات رسوبات زغالدار ایران در مناطق مختلف کاملاً یکسان نیست و یا یکدیگر تفاوت دارند. از دیدگاه پهنه‌های رسوبی ایران حوضه‌های زغالدار کشور عمدتاً در دو حوضه البرز و ایران مرکزی گسترش دارند. این حوضه‌های زغالی اغلب در محیط‌های زمین‌شناختی فعال و عموماً ناودیس‌ی تشکیل شده‌اند. سنگ‌های در برگیرنده این حوضه‌ها کنگلومرا، ماسه‌سنگ، شیل و ماسه‌سنگ آهکی است. زغال‌سنگ‌های البرز عموماً در سازند شمشک و زغال‌سنگ‌های ایران مرکزی عمدتاً در سازند نایبند با سن تریاس بالایی تا ژوراسیک زیرین تشکیل شده‌اند (یزدی، ۱۳۸۸). در یک تقسیم‌بندی جزئی‌تر رسوبات زغالدار ایران را می‌توان در قالب پهنه یا زیر پهنه‌های زیر تقسیم‌بندی نمود:

۱- حوضه زغالدار البرز شمال که شامل پهنه‌های زغالی زیر می‌باشد:

۱-۱- پهنه زغالدار البرز شرقی- خراسان شمالی (معادن طزره، قشلاق، تخت، رضی یا اولنگ)

۱-۲- پهنه زغالدار البرز مرکزی (معادن زغال‌سنگ زیرآب، گلیران، گلندرود، لاویج)

۱-۳- پهنه زغالدار البرز غربی (معادن زغال‌سنگ آبیک، لوشان)

۲- حوضه زغالدار ایران مرکزی که شامل پهنه‌های زغالی زیر است:

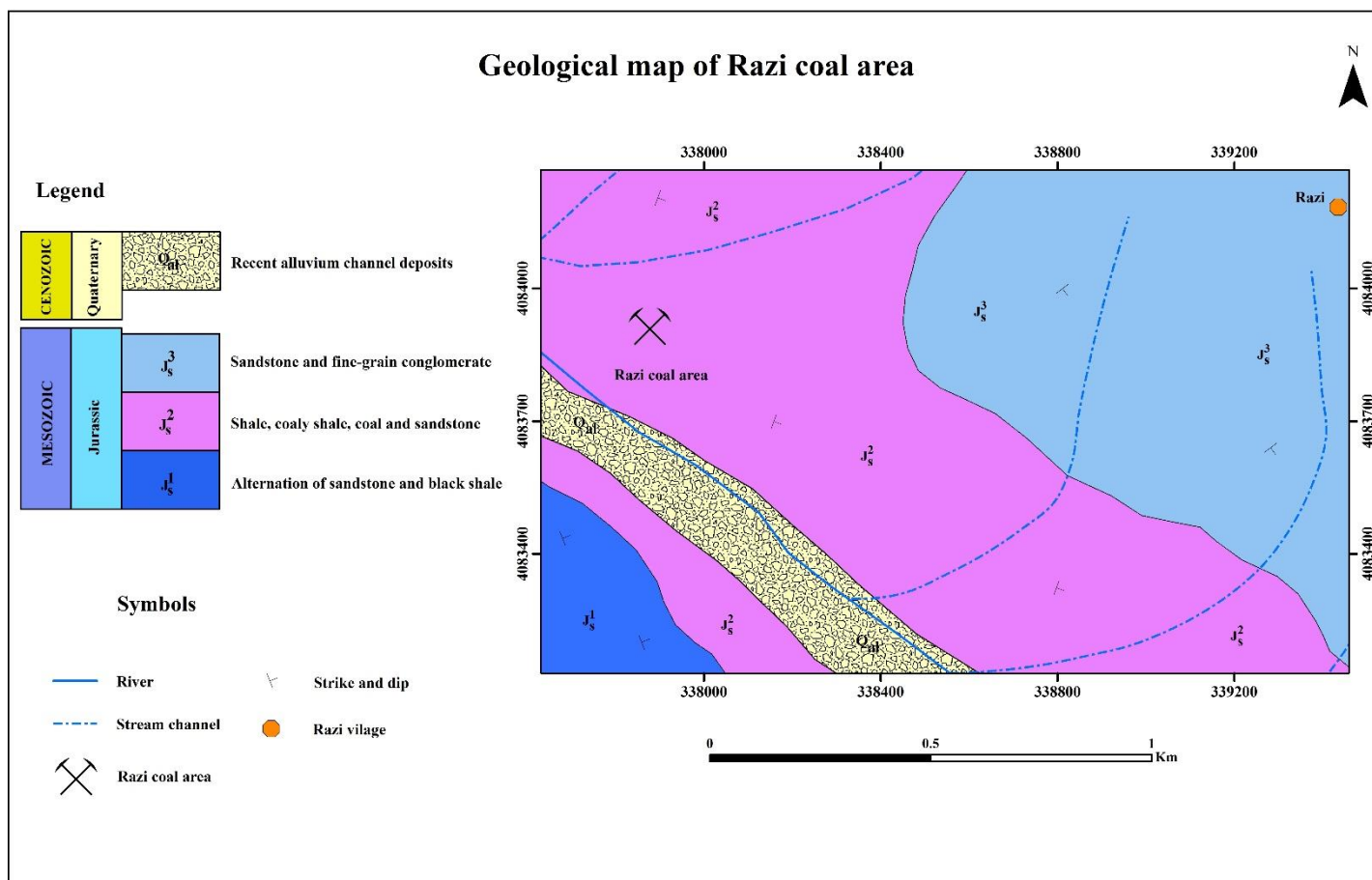
۲-۱- پهنه زغالدار کرمان (معادن زغال‌سنگ زرند)

۲-۲- پهنه زغالدار طبس (معادن زغال‌سنگ پروده و مزینو)

۷-۱ منطقه زغالدار رضی

منطقه اولنگ شامل ۸ منطقه زغال سنگی رضی، کشکک، ویرو، وطن، سوسرا، جوزچال یک و دو، ملیج آرام تحتانی و فوقانی و رودبار قشلاق است (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴). تعدادی از این معادن توسط شرکت البرز شرقی بهره‌برداری می‌گردند و تعدادی از آن‌ها نیز به وسیله این شرکت تحت اختیار بخش خصوصی قرار گرفته‌اند. در این مطالعه لایه‌های زغال‌سنگی در حال استخراج معدن رضی که توسط شرکت البرز شرقی در حال بهره‌برداری هستند مورد بررسی قرار می‌گیرد. این پژوهش بر روی ۷ لایه زغال سنگی از ۳ تونل حفاری در حال استخراج در منطقه زغالدار رضی متمرکز گردیده است. لایه‌های زغال‌سنگی مورد مطالعه شامل لایه‌های T14, K17, K18, K19, K30, K31, K32 معدن زغال سنگ رضی است.

با مطالعه و بررسی عملیات‌های انجام شده (ترانشه‌ها، اکلون‌ها و حفاری‌ها) در منطقه رضی مشخص شده است که اکثر زغال‌های این بخش مربوط به تریاس بالایی یعنی بخش کلاریز است و ضخامت زون زغالدار منطقه به‌طور کلی ۱۱۰۰ متر است که حدود ۵۴ لایه زغالی کوچک و بزرگ را در برمی‌گیرد. در این منطقه حدود ۶ لایه زغال سنگی با ضخامت بیشتر از ۴۵ سانتی‌متر اقتصادی ارزیابی شده‌اند که گسترش عرضی این لایه‌ها حدود ۶۵ متر است. بعد از آن حدود ۳۰۰ متر طبقات ماسه‌سنگی و سیلتی با لایه‌های کوچک زغال‌سنگی به چشم می‌خورد و در قسمت بالایی مجدداً حدود ۲۹ لایه زغالی کوچک و بزرگ مورد شناسایی قرار گرفته‌اند که گسترش عرضی آن‌ها بیش از ۲۵۰ متر است. ضخامت رسوبات بلوک فوقانی ۷۸۰ متر بوده و با توجه به فسیل‌های جانوری، سن این رسوبات به آشکوب ر سین (تریاس بالایی-ژورا سیک زیرین) نسبت داده شده است (شکل ۲-۳) (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).



شکل ۱-۴: نقشه زمین‌شناسی بخشی از منطقه زغالی اولنگ که معدن زغال‌سنگ رضی در آن واقع شده‌اند (جعفری و جلالی، ۱۳۶۹)

۸-۱ کیفیت زغال سنگ‌های منطقه

برای تعیین چگونگی کیفیت زغال سنگ‌های منطقه از نتایج آنالیز نمونه‌های گرفته شده از چاه‌های حفاری، اکلون‌ها و همچنین تونل‌ها استفاده شد. زغال سنگ رضی در رده زغال کک‌شو قرار می‌گیرد و دارای درصد پیریت زیر ۱٪ است. رطوبت، درصد خاکستر، درصد گوگرد، درصد پیریت، مقدار فسفر، مواد فرار، انرژی حرارتی و پلاستیسیته از جمله پارامترهای مورد مطالعه در بررسی کیفیت زغال سنگ‌ها محسوب می‌شوند که از این میان رطوبت، درصد خاکستر و درصد گوگرد از اهمیت بیشتری برخوردارند (Finkelmann, 1997).

۱-۸-۱ رطوبت

رطوبت تجزیه‌ای لایه‌های زغالی منطقه رضی از ۱٪ تا ۱/۷ درصد در نوسان بوده و به طور متوسط ۰/۵ تا ۱/۳ است. در منطقه اکسیده و در نزدیکی سطح زمین رطوبت در اکثر نمونه‌ها به شدت افزایش یافته و حتی به ۵٪ نیز می‌رسد (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

۲-۸-۱ خاکستر

زغال سنگ‌های منطقه رضی مانند دیگر حوضه‌های زغالی البرز از لحاظ ناخالصی و درصد خاکستر به گروه‌های زیر قابل تقسیم می‌باشند:

۱- زغال خاکستر تا ۴۵ درصد

۲- زغال کثیف خاکستر ۴۶ تا ۵۰ درصد

۳- زغال آرژیل خاکستر ۵۱ تا ۷۵ درصد

۴- آرژیل خاکستر بیشتر از ۷۶ درصد

زغال‌ها (خاکستر کمتر از ۴۵٪) نیز با توجه به درصد خاکستر همراه (اولیه و ثانویه) بر اساس جدول

۱-۱ تقسیم‌بندی می‌گردند (اکتشافات تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

جدول ۱-۱: انواع زغال‌سنگ‌ها بر اساس درصد خاکستر (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

اسم گروه	درصد خاکستر
۱- کم خاکستر	کمتر از ۱۲/۵ درصد
۲- خاکستر متوسط	۱۲/۵-۲۰ درصد
۳- خاکستر زیاد	بیشتر از ۲۰ درصد

خاکستر نمونه زغال سنگ مورد بررسی که از لایه‌های K30, K31 و K32 برداشت شده است توسط آزمایشگاه زغال شویی شرکت زغال سنگ البرز شرقی اندازه‌گیری شده و خاکستر آنها در حدود ۲۵٪ برآورد گردیده است. این نمونه با توجه به جدول ۱-۲ در رده زغال خاکستر بالا قرار می‌گیرد.

شایان ذکر است در اثر اختلاط آرژیل‌های زغالی و سنگ‌های سستی که در هنگام استخراج با زغال سنگ مخلوط می‌شوند، مقدار خاکستر زغال‌ها افزایش چشمگیری پیدا می‌کند.

۱-۸-۳ گوگرد

گوگرد به خاطر اثرات منفی که در شکنندگی فولاد، کم شدن بازده کوره‌های بلند و آلودگی محیط‌زیست (در هنگام حمل و نقل، شستشو و سوزاندن) دارد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. گوگرد موجود در لایه‌های زغالی منطقه مورد مطالعه به طور میانگین از ۰/۵ تا ۳/۹۴ متغیر است. فقط در لایه K30 درصد گوگرد زیاد است که این افزایش در اثر زیاد بودن گوگرد آلی آنها است (گزارش اکتشاف تفصیلی بخش زغالدار رضی، ۱۳۶۴).

فصل دوم

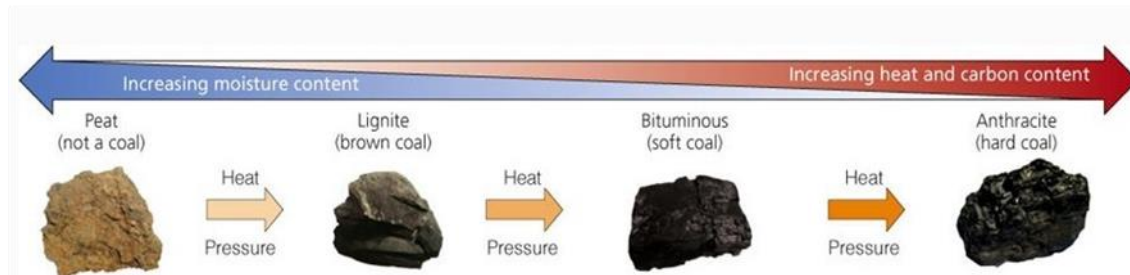


ویژگی‌های عمومی زغال سنگ‌ها

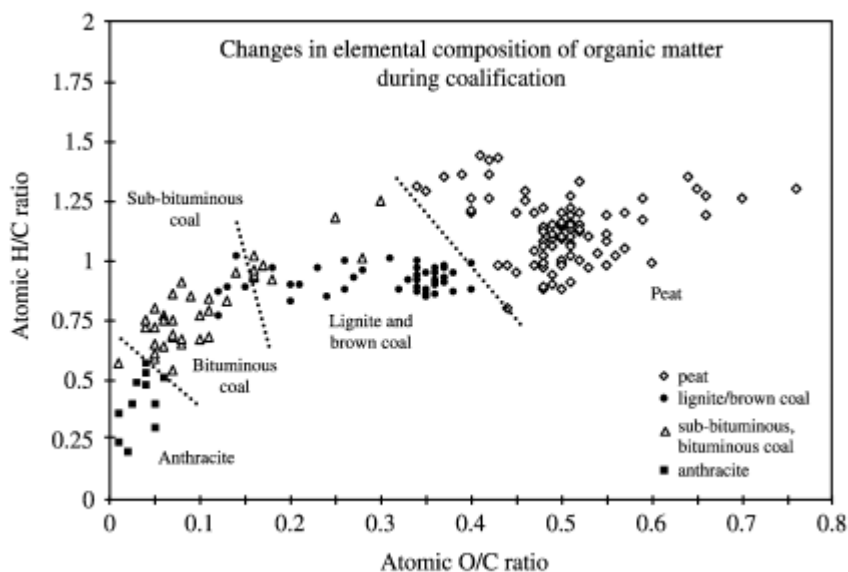


۲-۱ مقدمه

زغال سنگ از جمله سوخت‌های فسیلی و کانسارهای رسوبی بیوشیمیایی است که از تجمع و مدفون شدن باقیمانده گیاهان در زیر رسوبات قدیمی، در حوضه‌های رسوبی کم عمق حاصل می‌شود. اختلاط شیمیایی پیچیده اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن به همراه تعداد کمی از اتم‌های گوگرد و نیتروژن در محیط رسوبی اولیه و مراحل مختلف دیاژنز، زغال‌سنگ را به وجود می‌آورد (یزدی، ۱۳۸۲). به عبارت دیگر؛ زغال ماده‌ای نامتجانس است که از تجزیه گیاهان در شرایط مختلف رطوبت، فشار و دما به وجود می‌آید. بسته به نوع گیاه، میزان تجزیه شدن مواد، فعل و انفعالات صورت گرفته و شرایط محیط، محصول تولید شده یکسان نبوده و از طیف گسترده‌ای برخوردار می‌باشد. این محصولات می‌توانند شامل اسید هومیک، پیت، زغال قهوه‌ای، لیگنیت، ساب بیتومن، بیتومن، آنترا سیت (نیمه آنترا سیت، آنترا سیت، فوق آنترا سیت) و نهایتاً گرافیت با شد (شکل ۲-۱). حرکت پیشرونده از سمت پیت به سمت آنتراسیت، با افزایش مقدار کربن و کاهش اتم‌های اکسیژن و هیدروژن همراه بوده که زغالی شدن خوانده می‌شود (شکل ۲-۲). در صورتی که شرایط رطوبت، دما، میزان تجزیه و نوع گیاهان اولیه تشکیل دهنده زغال‌سنگ‌ها مشابه باشند، انتظار می‌رود زغال‌سنگ‌هایی با ویژگی‌های مشابه تشکیل شوند، در صورتی که عواملی از قبیل نحوه تشکیل گیاهان اولیه، شرایط رسوب‌گذاری محل انباشت، گسل‌ها و درز و شکاف موجود در سنگ‌های در برگیرنده لایه‌های زغال‌سنگی باعث می‌شوند که زغال‌سنگ‌هایی با ویژگی‌های متفاوت در درصد گوگرد، کربن، رطوبت و ... ایجاد گردند (اصانلو، ۱۳۷۸).



شکل ۱-۲: انواع زغال سنگ بر اساس درجه زغالی شدن (Grainger and Gibson, 1981).



شکل ۲-۲: تغییر نسبت اتمی اکسیژن/کربن و هیدروژن/کربن در حین فرایند زغالی شدن (Orem and Finkelman, 2005)

تبدیل گیاه به زغال سنگ عموماً طی دو مرحله بیوشیمیایی و ژئوشیمیایی صورت می‌گیرد. در مرحله بیوشیمیایی، گیاهان و مواد آلی برای مدت زمان بسیار طولانی، در محیط‌های رسوبی انباشته شده و با گذشت زمان دستخوش تغییراتی می‌گردند که مهمترین آن‌ها به حداقل رسیدن میزان اکسیژن موجود و افزایش درصد کربن است. محصول تولید شده در این مرحله پیت خوانده می‌شود. در مرحله ژئوشیمیایی، پیت تحت شرایط متفاوت رطوبت، فشار و دما قرار گرفته و ضمن تغییر ماهیت اولیه خود، انواع زغال‌های امروزی را تشکیل می‌دهد (رضایی، ۱۳۸۰). افزایش دما، زمان تشکیل زغال سنگ را کاهش و افزایش عمق، میزان کربن آن‌ها را افزایش می‌دهد. کاهش کربن، کاهش درصد مواد فرار و مقدار رطوبت را به دنبال خواهد داشت (Kural, 1994).

۲-۲ ژئوشیمی زغال‌سنگ

اگرچه بخش اعظم زغال‌سنگ از مواد آلی تشکیل شده است اما اجزا غیر آلی یا معدنی زغال‌سنگ نیز از دیدگاه‌های مختلف چون نحوه کاربرد زغال‌سنگ و همچنین از نظر زیست‌محیطی و ارزش اقتصادی حائز اهمیت هستند. ژئوشیمی عناصر اصلی و کمیاب در زغال‌سنگ در وهله اول تابع عناصر تشکیل‌دهنده گیاهان، ما سرال‌ها و کانی‌های معدنی موجود در زغال‌سنگ‌ها است (یزدی، ۱۳۸۸). مهمترین عناصر اصلی مواد آلی گیاهان شامل عناصر C, H, O, N, P است. این عناصر به هنگام سوختن زغال‌سنگ معمولاً به صورت مواد فرار و گاز از آن خارج می‌شوند. عناصر موجود در اجزا معدنی گیاه در خاکستر حاصل از سوختن زغال‌سنگ باقی می‌مانند و در واقع اجزا معدنی زغال‌سنگ را تشکیل می‌دهند. این عناصر شامل Al, Si, Fe, Mg, Ca, Ni, Co, Mn, Zn, B, عناصر کمیاب و حتی عناصر نادر خاکی است. گلد شمیت اولین کسی بود که تمرکز، منشأ و غنی‌شدگی عناصر کمیاب در زغال‌سنگ‌ها را بررسی نمود و قرابت عناصر کمیاب را بر اساس همراهی آن‌ها با مواد آلی و غیر آلی در زغال‌سنگ‌ها شرح داد. به جز چندین عنصر نادر خاکی (چون اکتینیوم، استاتین، فرانسیم و پروتاکتینیوم) تقریباً همه عناصر دیگر جدول تناوبی در زغال‌سنگ یافت می‌شوند. در خاکستر زغال‌سنگ (که حاصل احتراق زغال‌سنگ است) غلظت عناصر از چند پی‌پی‌ام تا بیش از ۵۰ درصد وزنی تغییر می‌کند. در بیشتر زغال‌سنگ‌ها عناصری مانند سیلیس، آلومینیوم، گوگرد، آهن و کلسیم در مقادیر چند درصد وزنی وجود دارند. عناصر دیگری چون کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن نیز معمولاً در مقادیر کمتر از ۱ درصد وزنی در زغال‌سنگ دیده می‌شوند. عناصر V, Ge, Ga, REE, Y, Sc, Se, Zr, Hf, Nb, Ta, Au, Re و U، در سال‌های اخیر به دلیل غلظت بالاتر از حد معمول این فلزات در خاکستر برخی از زغال‌سنگ‌ها و سنگ‌های دربرگیرنده لایه‌های زغال‌سنگی مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. غنی‌شدگی عناصر در زغال‌سنگ‌ها به وسیله عوامل متعددی در طول انباشت و زغال‌شدگی کنترل می‌شوند. مثلاً مشخص شده است که در زغال‌سنگ‌های درجه پایین همانند لیگنیت و زغال‌سنگ ساب بیتومینه، عناصری از قبیل Na, Mg, Ca, Sr و Ba بیشتر

غنی‌شدگی نشان می‌دهند و معمولاً با اجزای آلی زغال سنگ همراه هستند (Finkelman, 1982). فراوانی و غلظت عناصر در زغال سنگ‌ها بین حوضه‌های زغالی مختلف و حتی بین لایه‌های مختلف در یک حوضه زغالی متفاوت است. این تغییرات به علت تفاوت در فرایندهای ژئوشیمیایی و زمین‌شناختی است که در گذر زمان بر لایه‌های زغال‌سنگی اثر می‌گذارند. این تغییرات خود ناشی از تفاوت در ترکیب اولیه گیاهان، ورود مواد تخریبی، فرایندهای دیاژنز و اپی ژنتیکی است که در حین زغال شدن پیت صورت می‌گیرد (Orem and Finkelman, 2004).

همانطور که قبلاً اشاره شد عناصر در زغال سنگ با هر دو بخش آلی و غیر آلی زغال سنگ همراه هستند. در جدول ۱-۲ نحوه رخداد برخی از عناصر در زغال سنگ آورده شده است. این نحوه رخداد تا حد زیادی به ترکیب کانی‌شناسی زغال سنگ بستگی دارد. اطلاع از نحوه رخداد یا شکل ژئوشیمیایی عناصر در زغال سنگ می‌تواند درک ما را در مورد رفتار فنی، اثرات زیست‌محیطی و پتانسیل اقتصادی عناصر در زغال سنگ افزایش دهد. از این رو مطالعات ژئوشیمی بر روی عناصر موجود در زغال سنگ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

جدول ۱-۲: نحوه رخداد برخی عناصر در زغال سنگ به ترتیب کاهش احتمال (Orem and Finkelman, 2005)

Element	Modes of occurrence
Aluminum	Clays, feldspars, organic association, Al-oxides
Antimony	Accessory sulfide, organic association
Arsenic	Solid solution in pyrite, rare organic association
Barium	Barite, crandallite, organic association
Bromine	Organic association
Cadmium	Sphalerite, clay, pyrite
Calcium	Calcite, sulphates, organic association, silicates, phosphates
Chromium	Clays (especially illite), organic association, spinels
Cobalt	Accessory sulfides, pyrite, clays, organic association (?)
Copper	Chalcopyrite, organic association, clays
Iron	Pyrite, siderite, sulfates, oxides, organic association
Lead	Galena, PbSe, clays, organic association (?)
Lithium	Clays
Magnesium	Clays, organic association

Manganese	Siderite, calcite, pyrite, clays, organic association
Mercury	Solid solution with pyrite, rare organic association
Molybdenum	Clays, sulfides, organic association
Nickel	Mono-sulfides, pyrite, organic association, and clay
Phosphorus	Phosphates
Potassium	Clays, feldspars
Rare earths	Phosphates, some organic association
Selenium	Organic association, pyrite, PbSe
Silicon	Quartz, clays, silicates
Sodium	Organic association, clays, zeolites, silicates
Strontium	Carbonates, phosphates, organic association
Thorium	Rare-earth phosphates, clays
Titanium	Clays, oxides, organic association
Tungsten	Oxides, clays, organic association
Uranium	Organic association, zircon, phosphates
Vanadium	Clays, some organic association
Yttrium	Rare-earth phosphates
Zinc	Sphalerite

۲-۳ ماسرال‌ها یا اجزای میکروسکوپی زغال‌سنگ

ماسرال اصطلاحی است که اولین بار توسط استاپ (Stop, 1935) برای معرفی اجزای آلی قابل مشاهده زغال‌سنگ با میکروسکوپ ارائه گردید. ماسرال‌ها را می‌توان معادل کانی‌ها در مواد معدنی دانست با این تفاوت که کانی‌ها دارای خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی مشخصی هستند، در حالی که ماسرال‌ها ماهیت بلورین ندارند و از لحاظ خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی متغیرند (Merritt, 1986).

در مطالعه میکروسکوپی مقاطع صیقلی با استفاده از نور تابشی می‌توان ماسرال‌ها را بر اساس مشخصات نوری از یکدیگر تشخیص داد. بر این اساس ماسرال‌ها را به سه گروه عمده شامل ویتترینیت^۱، اینترتینیت^۲ و لیپتینیت^۳ تقسیم می‌کنند (ICCP, 1975. ICCP, 1971. ICCP, 1963. Sykorova et al, 2005. 1998).

۱ : Humonite / Vitrinite

۲ : Inertinite

۳ : Liptinite

هر کدام از این گروه‌ها شامل ماسرال‌ها و زیر ماسرال‌هایی می‌باشند که از نظر بازتاب، درجه تخریب‌شدگی و حفظ‌شدگی مواد اولیه، حضور ساختمان سلولی، ژله‌ای شدن و خصوصیات مورفولوژیکی از یکدیگر قابل تشخیص هستند. این سه گروه ماسرالی ترکیب شیمیایی و خواص نوری متفاوتی دارند و به‌طور قراردادی نام آن‌ها به « اینیت » ختم می‌گردد.

الف) ویتترینیت

گروه ماسرالی ویتترینیت: فراوان‌ترین گروه ماسرالی در زغال‌های بیتومینه می‌باشند (Scott, 2002). در اغلب سنگ‌های رسوبی وجود دارد هر چند رسوباتی که منشأ آن‌ها مواد آلی خشکی است ویتترینیت فراوان‌تر و رسوبات دریایی ویتترینیت کمتری دارند. از آنجا که در پتروگرافی آلی، مقدار انعکاس ویتترینیت جهت تعیین درجه بلوغ یا پختگی ماده آلی اندازه‌گیری می‌شود بنابراین گروه ماسرالی ویتترینیت از شاخص‌های پرکاربرد در پتروگرافی آلی و اکتشاف است. مهمترین ویژگی گروه ویتترینیت انعکاس آن‌ها نسبت به ماسرال‌های گروه اینرتینیت و لیپتینیت است. به این معنی که انعکاس ویتترینیت با افزایش زغال شدگی افزایش می‌یابد. از نظر شکل، لایه‌های ویتترینیتی به صورت زاویه‌دار یا صدفی شکسته می‌شوند و سطح شکستگی حالت شیشه‌ای و جلای شیشه‌ای دارد. ماسرال‌های ویتترینیت از بافت‌های گیاهی از قبیل پوسته، ساقه، ریشه، تنه و برگ که دیاژنز شده‌اند به دست آمده‌اند. زیرگروه‌های ماسرالی گروه ویتترینیت در جدول ۲-۲ ارائه گردیده است.

جدول ۲-۲: زیرگروه ماسرالی گروه ویتترینیت به همراه ویژگی‌های پتروگرافی ماسرال‌های این گروه (Stopes, 1935).

زیرگروه ماسرالی	ماسرال	ویژگی‌های پتروگرافی
تلوویتترینیت ^۱	تلینیت ^۲	دیواره‌های سلولی خوب حفظ شده، اندازه، شکل و میزان باز بودن حفرات سلولی متغیر، حفرات سلولی خالی هستند یا توسط ماسرال‌های دیگر یا کانی‌ها پر شده‌اند. در یک زغال‌سنگ فلورسانس مشابه با کالوتلینیت همراه دارد.
	کالوتلینیت ^۳	نسبتاً هموژنیزه، فاقد ساختمان آشکار، بازتاب آن شاخصی برای درجه دگرگونی زغال شمرده می‌شود. فلورسانس آن محدوده وسیعی از رنج درجه زغالی شدن را پوشش می‌دهد
ژلوویتترینیت ^۵	کالودترینیت ^۴	زمینه ویتترینیتی فشرده و خالدار در اتصال با سایر سازنده‌های زغال‌سنگ، شدت فلورسانس و رنگ متغیر.
	کورپوژیلینیت ^۶	اجسام فاقد ساختمان، همگن، اشکال متغیر، پرکننده‌های سلولی هومیک درجا یا مجزا. بازتاب بالاتر از دیگر ماسرال‌های ویتترینیتی. دارای فلورسانس ضعیف یا فاقد فلورسانس

(ب) اینرتینیت

این گروه، از مواد آلی تشکیل می‌شود که با اکسید شده شدن سریع و حملات بیولوژیکی متحول شده‌اند. این مواد هیدروژن کمی دارند و از نظر شیمیایی بی‌اثر هستند که در اثر فرایندهای آروماتیزاسیون و کندانسیون، هیدروژن آن‌ها کاهش یافته است. ماسرال‌های این گروه از قسمت‌های کربنی شده گیاهی به دست آمده‌اند و از نظر هیدروکربورزایی و کک‌دهی، فاقد توان هیدروکربورزایی هستند. اینرتینیت می‌تواند بر اساس حفظ ساختار سلولی، شدت کربنی‌شدن، اندازه و منشأ به زیرگروه‌هایی تقسیم شود. رنگ آن‌ها در نور انعکاسی، سفید تا سفید مایل به زرد است و بالاترین درجه انعکاس متعلق به این گروه می‌باشد (Melendez, 2001). از مهمترین ماسرال‌های زیر مجموعه گروه اینرتینیت می‌توان به

۱ : Telovitrinite

۲ : Telinite

۳ : Collotelinite

۴ : Collodetrinite

۵ : Gelovitrinite

۶ : Corpogelinite

فوزینیت، سمی فوزینیت، فانگینیت، اسکرتینیت، ماکرینیت، اینرتودترینیت اشاره نمود (جدول ۳-۲).

جدول ۳-۲: ویژگی‌های پتروگرافی ماسرال‌های گروه اینرتینیت (ICCP, 1998).

ویژگی‌های پتروگرافی	ماسرال
دیواره‌های سلولی خوب حفظ‌شده، حفره‌های سلولی باز، دارای دو ساختار غربالی یا ساختار کمائی شکل، بازتاب بالا، رنگ سفید متمایل به زرد.	فوزینیت ^۱
دیواره‌های سلولی خوب تا نیمه حفظ‌شده، حفره‌های سلولی اغلب بسته شده، رنگ و بازتاب آن مابین ویتترینیت و فوزینیت، حفرات سلولی ناقص. آنیزوتروپ	سمی فوزینیت ^۲
اجسام تخم‌مرغی شکل از باقیمانده‌های قارچ‌ها، به دو صورت تک‌سلولی و چند سلولی در اشکال مدور چند سلولی (اسکلروتیا)، تیوپ‌ی شکل نازک (میکلیا) و لوله‌ای شکل (هیپا)، دارای ساختمان سلولی با بازتاب بالا.	فانگینیت ^۳
اجسام گرد، تخم‌مرغی، چندضلعی و کیسه‌ای شکل، بدون ساختمان، گاهی حفره‌دار، بازتاب بالا و در مواردی نیز دارای بریدگی‌های درونی	اسکرتینیت ^۴
اجسام بی‌شکل، قطعات گرد شده فاقد ساختمان با اندازه کمتر از ۱۰ میکرون، ظاهر فشرده‌شده، بازتاب بالا	ماکرینیت ^۵
مواد بسیار ریزدانه با اندازه کمتر از ۲ میکرون، بازتاب بالا.	میکرینیت ^۶
ذرات منفرد، زاویه‌دار و پراکنده، فاقد ساختمان، اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرون	اینرتودترینیت ^۷

پ) لیپتینیت

لیپتینیت‌ها معمولاً بالاترین میزان تمرکز هیدروژن را دارند و بنابراین در طی تکامل حرارتی می‌توانند منشأ تولید هیدروکربن باشند (Wilkins and George, 2002; Mi et al, 2010; Suarez-Ruiz et al, 2012). همچنین ویژگی‌های نوری (از جمله فلور سانس‌زایی) و خواص فیزیکی - شیمیایی مشخصی

۱ : Fusinite

۲ : Semifusinite

۳ : Funginite

۴ : Scertinite

۵ : Macrinite

۶ : Micrinite

۷ : Inertodetrinite

دارند. از نظر انعکاس مقدار انعکاس لیپتینیت‌ها کمتر از ماسرال‌های گروه ویتترینیت و اینترتینیت است. هر چند که این ویژگی نشانه‌ای بارز برای شناسایی آنهاست، اما گاهی اشکالاتی در تشخیص لیپتینیت با مواد معدنی مختلفی که انعکاسی پایین دارند بوجود می‌آورد.

ماسرال‌های این گروه از قسمت‌های گیاهی مانند کوتیکول، اسپور، پولن، رزین و جلبک‌ها که تحت‌تاثیر دیاژنز قرار گرفته‌اند به دست آمده‌اند. از مهمترین ماسرال‌های زیر مجموعه گروه لیپتینیت می‌توان به اسپورینیت، رزینیت، سابرنیت، لیپتودترینیت و اکزوداتینیت اشاره نمود (جدول ۲-۴).

جدول ۲-۴: ویژگی‌های پتروگرافی ماسرال‌های لیپتینیت (ICCP, 1998).

ماسرال	ویژگی‌های پتروگرافی
اسپورینیت	اجسام منفرد، معمولاً متراکم، حفظ شدگی خوب، اشکال گیاهی متمایز، برجستگی بالا، اندازه و ضخامت دیواره‌ای متغیر، فراوان‌ترین ماسرال این گروه.
رزینیت	تخم‌مرغی شکل مجزا، اجسام کروی و نامنظم، پرکننده‌های سلولی، پیش ماده ویتترینیت، بازتاب داخلی قرمز.
سابرنیت	نادر، دارای ساختمان سلولی، آنیزوتروپ، فلورسانس شدید، تنها در لیگنیت‌ها یافت می‌شود.
لیپتودترینیت	قطعات آواری کوچک، ویژگی‌های متفاوت
اکزوداتینیت	ماسرال ثانویه، پرکننده منافذ و حفرات سلولی، فلورسانس شدید با رنگ‌های متنوع، در نتیجه آلتراسیون فلورسانس متغیر می‌باشد، در نور سفید معمولی، سیاه‌رنگ است.

۲-۴ کانی‌ها یا سازندگان معدنی زغال سنگ‌ها

زغال سنگ‌ها علاوه بر بخش آلی دارای بخش معدنی نیز هستند که بعد از سوختن زغال سنگ در بخش اعظم خاکستر به جای مانده دیده می‌شود. این بخش معدنی شامل کانی‌هایی است که برخلاف ماسرال‌ها ماهیت بلورین و خواص فیزیکی و شیمیایی مشخصی دارند. شناسایی این کانی‌ها با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی ماسرال‌ها در درجه اول منجر به شناسایی نوع و مقدار ناخالصی‌های موجود در زغال سنگ و بعد از آن به طراحی روش مناسبی برای زغال شویی و کاربرد زغال سنگ باز می‌گردد. مواد معدنی در زغال سنگ به وضوح محیط ژئوشیمیایی محیط ته‌نشست و دیاژنز خود را نسبت به

ترکیب سنگ منشأ نشان می‌دهند. کانی‌های فرو مغناطیس مانند پیروکسن‌ها، آمفیبول‌ها و اولیوین‌ها در زغال سنگ بسیار نادیده گرفته می‌شوند، فلدسپارها نیز غیرمعمول هستند. این مواد معدنی در محیط‌های باتلاقی با pH پایین و در مراحل اولیه زهکشی ناپایدار هستند. در مقابل، مواد معدنی مقاوم‌تر مانند روتیل، زیرکن و فسفات‌های خاکی کمیاب در زغال سنگ نسبتاً رایج هستند.

هنگامی که کانی‌های فرو مغناطیسی در آب‌های اسیدی آب شور ریخته می‌شوند، فلزات مانند نیکل، مس، کبالت، کروم و سرب را آزاد می‌کنند. شرایط بی‌هوازی در باتلاق و گوگرد فراوان که از طریق تخریب ماده گیاهی آزاد می‌شوند، برای رسوب مواد معدنی سولفیدی ایده آل هستند. به طور کلی، فراوان‌ترین آن‌ها پیریت است. پیریت سینژنتیک، معمولاً به شکل فرومبوئیدها، معمولاً حاوی مقادیر کمی از عناصر کالکوفیل مانند آرسنیک، جیوه، سرب، سلنیوم، کادمیوم و تالیم است. نسل‌های بعدی پیریت به‌طور معمول شامل غلظت‌های بالاتری از این عناصر کمیاب هستند. دیگر مواد معدنی سولفیدی در زغال سنگ عبارت‌اند از کلکوپیریت، اسفالریت، گالن و سرب. هرچند مواد معدنی سولفیدی ممکن است غیرقابل تشخیص باشند، اما آن‌ها کم‌اهمیت نیستند. این مواد معدنی عمدتاً حاوی عناصر آلاینده زیست‌محیطی مانند آرسنیک، جیوه، سرب، سلنیوم، کادمیم و تالیم هستند. کانی‌های رسی عموماً فراوان‌ترین گروه معدنی در زغال سنگ است. اما آن‌ها می‌توانند درجا یا آواری باشند. کائولینیت معمول‌ترین کانی رسی موجود در زغال سنگ است. سیلیس و آلومینیوم در کائولینیت، احتمالاً از انحلال مواد معدنی فرومغناطیس و فلدسپارها باقی مانده است. کلریت‌ها، اسمکتیت‌ها و سایر کانی‌های رسی ممکن است به‌صورت موضعی فراوان باشند. کوارتز، یکی از رایج‌ترین کانی معدنی در بسیاری از زغال سنگ‌هاست که می‌تواند منشأ اتو ژنتیک یا اپی ژنتیکی داشته باشد. کانی‌های کربناته، به‌طور کلی، کلسیت، سیدریت و آنکریت اغلب به عنوان گره‌های سینژنتیک یا به‌عنوان سوزن‌های اپی ژنتیکی و شکستگی رخ می‌دهند. کانی‌های کربناته در زغال سنگ می‌توانند اثر مطلوبی با خنثی کردن اسید سولفوریک تولید شده در طول اکسیداسیون مواد معدنی سولفیدی داشته باشد. اطلاعات مربوط به کانی شناسی زغال سنگ عمدتاً برای ارزیابی عملکرد فنی

زغال‌سنگ‌ها و تأثیر احتمالی زیست‌محیطی به علت تولید اسید ناشی از اکسیداسیون پیریت می‌باشد (Kolker et al., 2001).

شناسایی کانی‌ها در زغال‌سنگ شبیه به سایر انواع سنگ‌ها می‌تواند توسط میکروسکوپ یا توسط روش‌های آنالیزی و دستگاهی مانند دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) صورت گیرد.

مهم‌ترین کانی‌های موجود در زغال‌سنگ‌ها را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد (جدول ۲-۵):

- کانی‌های سیلیکاته: در زغال‌سنگ‌ها شامل انواع کوارتز، زیرکن، بیوتیت، گارنت، اپیدوت،

آمفیبول، کلریت، ارتوکلاز، سانیدین، اوژیت، ناکریت و کیانیت است که از این میان کوارتز

فراوان‌ترین کانی موجود در زغال‌سنگ‌ها می‌باشد (Karaigit et al., 2000).

جدول ۲-۵: کانی‌های اصلی در زغال‌سنگ‌های جهان (Orem and Finkelman, 2004)

کانی‌های اصلی

- Quartz (SiO_2)
- Clays
 - Illite (K, Al, Silicate)
 - Kaolinite ($(\text{Al}_2 \text{ Si}_2)(\text{OH})_4$)
 - Mixed-layer clays ($\text{K, Al, Mg, Fe silicates}$)
- Carbonates
 - Calcite (CaCO_3)
 - Siderite ($(\text{Fe, Mn})\text{CO}_3$)
- Pyrite (FeS_2)

کانی‌های فرعی

- Galena (PbS)
- Sphalerite ($(\text{Zn, Cd})\text{S}$)
- Clausthalite (PbSe)
- Chalcopyrite (CuFeS_2)
- Crandallite Group ($\text{Ca, Ba, SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$)
- Monazite (REE, Th PO_4)
- Apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, OH})$)
- Barite (BaSO_4)
- Rutile (TiO_2)
- Zircon (ZrSiO_4)
- Feldspars ($\text{Ca, Na, K, Al silicates}$)
- Zeolites ($\text{Ca, Na, K, Al silicates}$)

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Ankerite (Ca (Fe, Mg, Mn)(CO₃)₂) • Micas (K, Fe, Mg, Ti, Al silicates) |
|---|

- کانی‌های رسی: به هر دو صورت اولیه و ثانویه در زغال سنگ‌ها دیده می‌شوند. کانی‌های کائولینیت، سرسیت، اسمکتیت، مونت موریونیت، هالوئیزیت، گلوکونیت و دیکیت مهم‌ترین کانی‌های رسی حاضر در زغال سنگ‌ها هستند. از این گروه کانی‌های ایلیت و مونت موریونیت بیشتر از سایر کانی‌های رسی در زغال سنگ‌ها یافت می‌شوند (Karaigit et al., 2000; Swaine, 1990; Spears and Zheng, 1999).
- کانی‌های کربناته: کلسیت، آزاگونیت، دولومیت، آنکريت، مکنزیت، سیدریت، رودوکروزیت، ویتريت و استرونتیانیت مهم‌ترین کانی‌های کربناته در زغال سنگ‌ها هستند. کلسیت و سیدریت فراوان‌ترین کانی‌های کربناته موجود در زغال سنگ‌ها هستند (Karaigit et al., 2000; Swaine, 1990; Spears and Zheng, 1999).
- سولفیدها: به دو صورت اولیه و ثانویه در داخل ماسرال‌های زغال سنگ‌ها حضور دارند و به صورت ذرات بلوری گو شه‌دار تا کروی یا به صورت پراکنده درز و شکاف‌ها دیده می‌شوند. پیریت، پیروتیت، کالکوپیریت، گالن، اسفالریت، مارکازیت، میلریت و آرسنوپیریت مهم‌ترین کانی‌های سولفیدی در زغال سنگ‌ها هستند که از این میان پیریت دارای بیشترین فراوانی است. پیریت در زغال سنگ‌ها به دو صورت سین ژنتیک یا اولیه که محل تشکیل آن تورب زارهاست و اپی ژنتیک یا ثانویه که محل تشکیل آن لایه‌های زغال سنگی است، دیده می‌شود (Karaigit et al., 2000; Swaine, 1990).
- سولفات‌ها: ژیپس، انیدریت، باریت، بازانیت، تناردیت و هگزاهیدریت مهم‌ترین کانی‌های سولفات در زغال سنگ‌ها هستند ژیپس و انیدریت فراوان‌ترین کانی‌های سولفاتی زغال سنگ می‌باشند (Karaigit et al., 2000; Swaine, 1990).
- هیدروکسیدهای آهن (لیمونیت و گوتیت)، اکسیدهای آهن (هماتیت و مگنتیت)، فسفات‌ها و

نمک‌ها دیگر کانی‌های حاضر در زغال‌سنگ‌ها هستند (Karaigit et al., 2000; Swaine, 1990).

به‌طور کلی کوارتز، کلسیت، پیریت و کانی‌های رسی مهمترین کانی‌های موجود در زغال‌سنگ‌ها هستند (Ward, 2002).

۲-۵ مطالعات پیشین در ایران و جهان

تاکنون مطالعات متعددی بر روی ژئوشیمی زیست‌محیطی معادن زغال‌سنگ در ایران صورت گرفته است که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود:

لی و همکاران (Li et al., 2012) ژئوشیمی زیستی محیطی زغال‌سنگ خوراک و محصولات احتراق (خاکستر و سرباره) یک نیروگاه حرارتی در شمال غربی چین را مورد مطالعه قرار دادند. مطالعات آن‌ها نشان داد که به جز غلظت B، غلظت سایر عناصر کمیاب چون Sr, Ba, Rb, Zn, Cu, Mn, Cr, V, Ti در زغال‌سنگ‌های خوراک نیروگاه در مقایسه با زغال‌سنگ‌های چین و جهان پایین‌تر است. همچنین مشخص شد که در خاکستر و سرباره بیشتر عناصر کمیاب دچار غنی‌شدگی شده است این عناصر عمدتاً با اکسیدهای آهن و منگنز همراه هستند که آزادسازی آن‌ها در اثر هوازدهی و یا لیچنینگ می‌تواند باعث آلودگی محیط شود.

سینگ و همکاران (Singh et al., 2015) ژئوشیمی زیست‌محیطی برخی عناصر کمیاب در زغال‌سنگ‌های لیگنیتی ایالت راجستان هند را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که غلظت فلزات Cd, Co, Pb و Ni در این زغال‌سنگ‌ها نسبت به کلارک آن‌ها در زغال‌سنگ‌های جهان افزایش یافته است. همچنین مطالعات کانی‌شناسی و روابط آماری مشخص کرد که این عناصر بیشتر با بخش غیر آلی زغال‌سنگ (به‌ویژه کانی‌های رسی و سولفیدها) همراه هستند و در نتیجه دارای پتانسیل بالایی برای حمل و آزادسازی هستند.

در یک پژوهش که بر روی پتروگرافی و ژئوشیمی زیست‌محیطی معادن زغال سنگ مغرا در کشور مصر توسط ملغی و سلمان (Melegy and Salman, 2009) انجام گردید مشخص شد که لایه‌های زغال سنگ این معدن به طور غیرمعمولی نسب به نیکل، سرب، کروم، کادمیم و کبالت غنی‌شدگی نشان می‌دهند. همچنین بر اساس بررسی‌های پتروگرافی، ماسرال‌های ویتروینیت، لیپتینیت و اینترتینیت فراوان‌ترین ماسرال‌ها در این زغال سنگ‌ها تشخیص داده شدند.

گنتزیس و گودرزی (Gentzis and Goodarzi, 1997) با مطالعه پترولوژی و ژئوشیمی زغال سنگ‌های سباب بیتومینه در معدن دره Red Deer River در آلبرتا کانادا مشخص ساختند که این زغال سنگ‌های نسبت به زغال سنگ‌های جهانی بین ۴ تا ۱۲ برابر نسبت به As, Cr, Zn, V, Mo و Th غنی شده‌اند. اما در مقابل غلظت عناصر نادر خاکی در این زغال سنگ‌ها بسیار اندک به دست آمد که علت آن به وجود لایه‌های گسترده بنتونیت در بین توالی‌های زغال سنگ منطقه نسبت داده شد.

ژئوشیمی زیست‌محیطی و اثرات سلامتی فلوئور در زغال سنگ‌های چین توسط لیو و همکاران (Liu et al., 2007) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه این پژوهشگران نشان داد که میانگین غلظت F در زغال سنگ‌های چین حدود ۳۰۰ ppm است که بالاتر از کلارک آن در زغال سنگ‌های جهانی است (۸۰ ppm). بر این اساس احتراق این زغال سنگ‌ها می‌تواند افراد را در معرض مسمومیت فلوئور قرار دهد.

رجب‌زاده و همکاران (۱۳۹۴) با بررسی ژئوشیمی عناصر سمی در زغال سنگ‌های پروده (طبس) مشخص کردند که این زغال سنگ‌ها نسبت به پوسته بالایی از عناصر اصلی غنی‌شدگی و از عناصر فرعی تهی‌شدگی نشان می‌دهند. بر اساس ضریب غنی‌شدگی آشکار شد که عناصر آرسنیک، کبالت و کادمیم مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی در این منطقه هستند. بررسی میکروسکوپی زغال سنگ‌ها نیز نشان داد که پیریت، کلسیت، کائولینیت و کوارتز فراوان‌ترین کانی‌های تشکیل‌دهنده زغال سنگ‌های پروده می‌باشند.

شمعانیان و حسینی (۱۳۹۴) با نمونه‌برداری از لایه‌های زغال‌سنگی معدن قشلاق (البرز شرقی) ژئوشیمی و کانی‌شناسی این زغال‌سنگ‌ها را مورد بررسی قرار دادند. این مطالعه نشان داد که کانی‌های کوارتز، کائولینیت، آلبیت، مسکویت و ایلیت مهم‌ترین کانی‌های تشکیل‌دهنده این زغال‌سنگ‌ها هستند. بر اساس نتایج آنالیزهای ژئوشیمیایی مشخص شد که غلظت اغلب عناصر کمیاب در زغال‌سنگ‌های قشلاق بالاتر از زغال‌سنگ‌های جهانی بوده و که در این بین دو فلز سرب و نیکل بیشترین غنی‌شدگی را نشان می‌دهند.

ناوی و همکاران (۱۳۸۹) ترکیب شیمیایی و ماسرال‌های زغال‌سنگ‌های معدن لاویج (البرز مرکزی) را مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس نتایج بدست آمده از این مطالعه مشخص شد که ماسرال‌های فوزینیت، ویتترینیت، سمی فوزینیت مهم‌ترین اجزای آلای و کانی‌های رسی ایلیت، کائولینیت، مونت موریلینت و همچنین کلسیت، سیدریت دولومیت مهم‌ترین اجزای معدنی زغال‌سنگ‌های لاویج هستند. در این زغال‌سنگ‌های پیریت در مقادیر جزئی مشاهده گردید. مطالعات ژئوشیمیایی نیز نشان دهد که منشا عناصر Al و Ti و K کانی‌های رسی و کوارتز، منشا Ca و Mg کانی‌های کربناته و منشا Pb, Mo, Se و As احتمالاً فازهای سولفیدی است.

سلیمانی و تقی‌پور (۱۳۸۹) ویژگی‌های پتروگرافی، سنگ‌شناسی و ژئوشیمیایی معادن زغال‌سنگ منطقه اولنگ (البرز شرقی) را مورد بررسی قرار دادند. بر اساس نتایج بدست آمده از این پژوهش مشخص شد که ماسرال‌های ویتترینیت فراوان‌ترین ماسرال‌های نمونه‌های زغال‌سنگ بوده و کانی‌های کائولینیت، کوارتز، سیدریت و کلریت و ایلیت نیز مهم‌ترین کانی‌های تشکیل‌دهنده این زغال‌سنگ‌ها هستند. بر اساس نتایج آنالیزهای ژئوشیمیایی اکثر عناصر کمیاب با درصد خاکستر همبستگی بالایی نشان می‌دهند. از بین عناصر سمی غلظت دو فلز Zn و Mn نسبت به میانگین آن‌ها در زغال‌سنگ‌های جهانی غنی‌شدگی نشان می‌دهد.

فصل سوم



مواد و روش ها



۳-۱- کلیات

انتخاب روش مناسب نمونه‌برداری و نحوه صحیح آنالیز نمونه‌ها، دو شرط اساسی هستند که در هر مطالعه و تحقیق علمی باید مورد توجه واقع شوند تا بتوان تحلیلی صحیح از نتایج به دست آمده بدست آورد. در این بخش به کلیه مواد و روش‌های مورد استفاده جهت نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌های برداشت شده (نمونه‌های زغال، دپوهای قدیم و جدید، سنگ میزبان) و همچنین رسوبات بستر رودخانه مجاور معدن رضی مورد اشاره خواهد شد.

۳-۲- نمونه‌برداری از لایه‌های زغال سنگ و سنگ میزبان

پس از انجام مطالعات کتابخانه‌ای و تهیه اطلاعات لازم از منطقه (نقشه‌های زمین‌شناسی و مطالعه گزارش‌های زمین‌شناسی)، بازدید از منطقه صورت پذیرفت. سپس نمونه‌برداری از لایه‌های در حال بهره‌برداری زغال‌سنگ (سینه کارهای فعال) در معدن انجام گردید. در برداشت نمونه‌ها سعی شد که:

- از سطوح در معرض هوازگی لایه‌های زغالی نمونه برداشت نشود.
- نمونه‌برداری در جهت عمود بر لایه‌بندی انجام گیرد.
- برداشت نمونه در طول رگه‌های یا لایه‌های زغال‌سنگ صورت گیرد.

در کل از لایه‌های زغال سنگ حفر شده در معدن و سنگ میزبان آن تعداد ۹ نمونه برای تجزیه‌های ژئوشیمیایی برداشت گردید. بعد از اتمام نمونه‌برداری، نمونه‌ها سریال شده و در کیسه‌های مخصوصی بسته‌بندی شده‌اند تا از معرض هوا و آلودگی دور نگه داشته شوند و سپس به آزمایشگاه ارسال شدند. پس از خشک شدن (در هوای آزمایشگاه) و همگن سازی نمونه‌ها جهت تعیین غلظت عناصر و انجام آنالیزهای شیمیایی نمونه با هاون چینی پودر شده و سپس از الک شماره ۶۰ عبور داده شدند.

در محل استخراج معادن زغال‌سنگ عموماً دو نوع باطله با ماهیت، ویژگی و محل انباشت متفاوت مشاهده می‌گردد که تحت نام باطله‌های زغال و باطله‌های سینه کار خوانده می‌شود.

باطله زغال که عموماً به همراه زغال سنگ استخراج می‌شوند، ناخالصی‌ها و مواد جامد سخت شده موجود در لایه زغالی بوده که جهت کاهش خاکستر زغال، در محل دپوی زغال‌ها (به وسیله سردن نمودن) از زغال جدا می‌شوند. این باطله‌ها معمولاً شامل تکه‌های شیل‌های موجود در لایه‌های زغالی، شیل زغالی و موادی از این قبیل می‌باشند که عموماً سخت بوده و ظاهری سنگ مانند دارند.

باطله سینه کار شامل سنگ‌هایی از قبیل شیل، شیل زغالی، ماسه سنگ، سیلتستون، سنگ‌های کربناته و خاک‌های استخراج شده از تونل‌های پیشروی می‌باشند. در صورتی که پیشروی در تونل‌ها بصورت دنبال لایه انجام شود، این باطله‌ها بصورت مشخص، شامل واحدهای بالایی و پایینی (کمر بالا و کمر پایین) لایه زغالی می‌باشند که جنس آن‌ها عموماً ماسه سنگ، سیلتستون و شیل می‌باشد. نمونه‌برداری از این باطله‌ها بصورت حفر پروفیل با عمق ۲۰ سانتی انجام گرفت.

جدول ۱-۳: شماره، نوع، ویژگی و محل نمونه‌های برداشت شده از منطقه معدنی رضی.

Sample	UTM		Lithology	Sample Location
	Longitude	Latitude		
1	337321	4083758	Coal	K30
2	337321	4083758	Coal	K31
3	337321	4083758	Coal	K32
4	338645	4084446	Coal	Kx
5	337666	4083625	Coal	K17
6	337666	4083625	Coal	K19
7	337666	4083625	Coal	K18
8	337666	4083625	Coal	K18
9	337666	4083625	Shale	K18

۳-۳ پتروگرافی

۳-۳-۱ آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

جهت مشخص شدن انواع کانی‌های موجود در نمونه‌های زغال سنگ با استفاده از روش XRD، تعداد ۸ نمونه از لایه‌های زغالی (T14, K17, K18, K19, K30, K31, K32) و ۱ نمونه از سنگ میزبان کمر بالای لایه زغالی K18 به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) آزمایشگاه شرکت مواد معدنی کانساران بینالود مورد مطالعه قرار گرفتند.

در این آنالیز با استفاده از پراش اشعه ایکس بر روی پودر ماده مورد نظر (مش ۲۰۰ میکرون مورد نیاز می‌باشد)، انواع کانی‌های موجود در آن که دارای فراوانی بالای ۲٪ باشند، به صورت انعکاس‌های مرکب، بر روی یک ورقه چاپ شده تعیین می‌گردند. برای تهیه پودر مورد نیاز آنالیز XRD، نمونه‌های زغال سنگ بر اساس روش پیشنهادی گودرزی و همکاران (Goodarzi et al., 2006) به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰۰ °C حرارت داده شدند تا تمامی مواد آلی آن‌ها سوزانده شود.

۳-۳-۲ پتروگرافی آلی

برای مطالعه ماهیت و توزیع گروه‌های ماسرالی و تعیین درصد حجمی ماسرال‌ها و مواد معدنی از روش ISO 7404-3 (روش آنالیز پتروگرافی زغال بیتومینه و آنتراسیت، ۲۰۰۹) استفاده گردید. هر مقطع صیقلی جهت ارزیابی کمی و کیفی ماسرال‌ها توسط میکروسکوپ انعکاسی Leica-DM4500 P LED و با عدسی‌هایی با بزرگنمایی ۱۰ و ۲۰ در نور سفید در پژوهشگاه صنعت نفت دانشگاه صنعتی شاهرود مطالعه گردیدند.

۳-۴ آماده سازی نمونه‌ها برای تجزیه شیمیایی

یکی از عوامل تعیین کننده کیفیت زغال سنگ تعیین میزان خاکستر آن می‌باشد. برای تعیین خاکستر لایه‌های زغال سنگی و تهیه خاکستر مورد نیاز برای آنالیزهای ژئوشیمیایی، در آزمایشگاه

شرکت تحقیقات مواد معدنی کانساران بینالود، نمونه‌های زغال سنگی پودر شدند. سپس بر اساس روش‌های استاندارد اقدام به تهیه خاکستر شد. بر اساس این روش‌ها، یک گرم از نمونه پودر شده از هر نمونه را با دقت ۰.۰۰۱/ وزن نموده و در بوتله‌ای با وزن معلوم درون آن قرار داده شد. در مدت زمان مشخص دمای کوره را از ۵۰۰ °C به ۷۰۰ °C افزایش میابد. پس از طی این مراحل بوتله را از آن خارج نموده و در دیسکاتور قرار داده شده تا خنک شود. سپس بوتله را وزن کرده و وزن بوتله و خاکستر به جای مانده بدست آورده شد. در نهایت با استفاده از رابطه زیر درصد خاکستر را محاسبه گردید:

$$\text{Ash (\% w/w)} = \left(\frac{A-B}{C} \right) \times 100 \quad \text{رابطه ۳-۱}$$

A: وزن بوتله و خاکستر

B: وزن بوتله

C: وزن نمونه

۳-۵ تجزیه شیمیایی نمونه‌های زغال سنگ و سنگ میزبان

حدود ۲ گرم از خاکستر ۷ لایه زغال سنگی برای تعیین عناصر اصلی (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na,) ، عناصر کمیاب (Ag, Ba, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr,) ، عناصر نادر خاکی (La, Ce, Pm, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,) و عناصر نادر تر (Ta, Th, Tl, U, V, W, Zn, Zr, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) با استفاده از دستگاه ICP-MS^۱ و درصد اکسیدهای اصلی (SiO₂,) با استفاده از دستگاه XRF^۲ (Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO, P₂O₅) در آزمایشگاه شرکت مواد معدنی کانساران بینالود تجزیه شده‌اند.

1: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
2: X-ray Fluorescence Spectroscopy

۳-۶ نحوه محاسبه ضریب تمرکز یا غنی شدگی عناصر در زغال سنگ

پس از اخذ داده‌های ژئوشیمیایی برای محاسبه ضریب تمرکز یا غنی شدگی (Concentration coefficient یا CC) عناصر مختلف از رابطه زیر استفاده شد (Finkelman, 1995):

$$\text{رابطه ۲-۳} \quad CC = \text{Average samples} / \text{World coal}$$

که در آن Average samples متوسط غلظت عنصر مورد نظر در نمونه زغال سنگ و world coal متوسط غلظت آن در زغال سنگ‌های جهانی است. برای مقایسه فراوانی عناصر نسبت به مقادیر مرجع از نمودارهای ستونی استفاده شد تا تصویر واضح‌تری از میزان غلظت عناصر موجود در لایه‌های زغال سنگ رضی بدست آید. همچنین برای به دست آوردن میزان تهی شدگی و غنی شدگی عناصر کمیاب خاکی و مقدار تفکیک عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین از نمودارهای عنکبوتی بهنجار شده نسبت به کندریت‌ها در نمونه‌های زغال سنگی و برای نمونه شیل نمودار بهنجار شده نسبت به پوسته قاره‌ای بالایی استفاده گردید.

۳-۷ نمونه‌برداری از رسوبات بستر رودخانه مجاور معدن رضی

به منظور بررسی تأثیر فعالیت‌های معدنکاری در منطقه رضی بر محیط بلافصل، از رودخانه مجاور معدن در

۷ ایستگاه نمونه‌برداری از رسوبات بستر صورت گرفت. این نمونه‌ها در طول کانال اصلی رودخانه و از محل ورود باطله‌های معدنی در نزدیکی تونل استخراج تا فاصله حدود ۲ کیلومتری از محل معدن برداشت گردیدند. عمق نمونه‌برداری نیز بسته به ضخامت رسوبات بین ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری انتخاب گردید. موقعیت نمونه‌های برداشت شده از رسوبات بستر رودخانه در شکل ۳-۱ آورده شده است.



شکل ۳-۱: موقعیت نمونه‌های برداشت شده از رسوبات بستر رودخانه مجاور معدن رضی

۳-۸ آماده‌سازی نمونه‌های رسوب در آزمایشگاه

پس از انجام نمونه‌برداری، نمونه‌های خاک به مدت ۳ روز در یک محیط بسته و به دور از آلودگی، خشک شدند. بعد از خشک شدن، ابتدا از الک ۲ میلی‌متر (الک مش شماره ۱۰) عبور داده شده و سپس بخشی از هر نمونه با استفاده از هاون دستی از جنس سرامیک پودر گردید و در نهایت نمونه‌ها از الک ۶۳ میکرون (مش شماره ۲۳۰) عبور داده شدند. میزان ۵۰ گرم از هر نمونه خاک عبور داده شده از الک‌ها، در کیسه‌های پلاستیکی مخصوص نگهداری و شماره‌گذاری گردید.

۳-۹ تعیین برخی پارامترهای کیفی نمونه‌های رسوب

۳-۹-۱ تعیین درصد رس، ماسه و گراول نمونه‌ها

جهت تعیین بافت رسوبات معمولاً از روش طبقه‌بندی فولک (Folk, 1980) استفاده می‌شود. در این روش اجزاء سازنده رسوب در سه دسته گراول، ماسه و گل قرار گرفته و نام رسوب بر اساس دو پارامتر یعنی مقدار گراول و همچنین نسبت ماسه به گل (۹:۱، ۱:۱، ۱:۹) تعیین می‌شود (موسوی حرمی، ۱۳۸۶).

در این پژوهش به منظور جدا کردن دانه‌های گراول از ماسه، از الک ۱۰ مش و جهت تفکیک انواع ذرات ماسه (خیلی درشت، درشت، متوسط، ریز و خیلی ریز) به ترتیب از الک‌های مش ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰، ۲۳۰ استفاده شد. به وسیله الک ۲۳۰ مش یا الک ۴ فی، ذرات ماسه از گل (سیلت + رس) جدا شده و ذراتی که از این الک عبور کرده در ظرف ته بسته به نام (Pan) جمع می‌شوند.

برای تعیین بافت نمونه‌های رسوب، ابتدا رسوباتی که در هوای آزمایشگاه خشک شدند را برای هر ایستگاه یکنواخت کرده و حدود ۵۰۰ گرم از آنها برای دانه‌بندی در نظر گرفته شد، سپس به مدت ۲۰ دقیقه سری الک‌های مورد اشاره بر روی دستگاه لرزاننده (Shaker) قرار داده شدند. بعد از گذشت این زمان و جدایش ذرات با اندازه‌های مختلف، الک‌ها خارج شده و ذرات ماسه‌ای روی هر الک وزن شد. به این ترتیب انواع ذرات ماسه‌ای تفکیک و وزن هر نوع ذره مشخص گردید و سپس با توجه به مثلث فولک (Folk, 1980)، بافت رسوبات مشخص شد.

۳-۹-۲ تعیین درصد رس نمونه‌های رسوب

جزء رسی رسوب یکی از مهم‌ترین عوامل در جذب و نگهداشت فلزات در رسوبات یا خاک‌ها است. از بهترین روش‌های که برای تعیین اندازه ذرات ریز (در حد سیلت و رس) به کار برده می‌شود آزمایش هیدرومتری است. در این روش توزیع اندازه ذرات بر اساس آهنگ رسوب‌گذاری در یک محلول و بر پایه

قانون استوک تعیین می‌شود. به طور خلاصه، در این روش، ابتدا مقدار نمونه که از الک ۲۰۰ مش عبور کرده است وزن شده، و به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس به نمونه‌ها محلول ۴ درصد هگزا متا فسفات که ماده‌ای پراکنده ساز است اضافه شده و پس از ۱۲ ساعت، نمونه به همزن منتقل و به مدت ۶۰ ثانیه مخلوط گردیدند. نمونه مخلوط شده را به استوانه مدرج منتقل کرده، به گونه‌ای که کاملاً وارد استوانه شده و ماده از دست نرود. سپس استوانه مدرج را تا نیمه از آب پر کرده و هیدرومتر درون آن قرار داده شد و در مرحله بعد استوانه مدرج با آب مقطر به حجم رسانده شد و استوانه مدرج به مدت ۶۰ ثانیه تکان داده شده و سپس در جای ثابت قرار می‌گیرد. پس از گذشت ۲۰ ثانیه هیدرومتر را به آرامی درون استوانه مدرج قرار داده و با گذشت زمان ۴۰ ثانیه قرائت اول (F_a)، با گذشت ۱ ساعت قرائت دوم (F_b) و با گذشت ۲ ساعت قرائت سوم (F_c) انجام شد. پس از هر قرائت هیدرومتر دما نیز باید برای تصحیح دما ثبت شود. پس از هر قرائت باید هیدرومتر خارج شده و با آب مقطر شسته شود. درصد ذرات دارای قطر ماسه، سیلت درشت، سیلت ریز و رس با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید. در این روابط A وزن نمونه برحسب گرم است.

رابطه ۳-۳

$$\% \text{ Sand} = 100 - F_a.A \times 100$$

$$\% \text{ Coarse silt} = F_a - F_b.A \times 100$$

$$\% \text{ Fine silt} = F_b - F_c.A \times 100$$

$$\% \text{ Clay} = F_c.A \times 100$$

برای تصحیح دما، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مبنا در نظر گرفته می‌شود. اختلاف دما اندازه‌گیری شده با این دما در عدد ۰/۳۶ ضرب می‌شود. اگر دما بالای ۲۰ درجه سانتی‌گراد باشد حاصل ضرب مذکور با علامت مثبت و در غیر این صورت با علامت منفی مشخص شده، و در محاسبات فوق در نظر گرفته می‌شود. با قرار دادن درصدهای حاصل شده از آزمایش الک و هیدرومتری در مثلث طبقه‌بندی فولک (Folk, 1980)، نام نمونه‌های رسوب تعیین گردید

۳-۹-۳ pH نمونه‌های رسوب

اندازه‌گیری pH نمونه‌های رسوب با استفاده از روش استاندارد ۹۰۴۵D سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA, 2004)، انجام شد. براساس این روش، ۲۰ گرم نمونه خاک (عبور کرده از الک ۲ میلی‌متر) را به یک بشر ۵۰ میلی‌متری منتقل کرده و به نسبت ۱:۱ یا ۱:۲ آب مقطر اضافه شد. بشرها به مدت ۵ دقیقه بر روی دستگاه همزن، قرار گرفته و سپس مخلوط آب و خاک به مدت ۱ ساعت به حالت سکون کنار گذاشته شد تا رس‌های معلق در محلول، ته‌نشین شوند. سپس pH عصاره تهیه شده توسط pH متر مدل YK2001-CT که از قبل کالیبره شده بود، اندازه‌گیری گردید (شکل ۳-۲، الف).

۳-۹-۴ اندازه‌گیری درصد ماده آلی نمونه‌های رسوب

در این مطالعه، جهت تعیین مقدار ماده آلی نمونه‌های رسوب، از روش دی کرومات پتاسیم استفاده شد. در این روش ابتدا مقدار ۱ گرم از نمونه خاک (عبور کرده از الک ۰/۵ میلی‌متر) به یک ظرف ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری، منتقل شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول دی کرومات پتاسیم ۱ نرمال اضافه و به آرامی تکان داده شد تا ذرات در محلول، پراکنده شوند. سپس ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ ۹۶ درصد، به محلول اضافه شده و به مدت ۱ دقیقه تکان داده شد تا خاک با مواد مخلوط گردد و سپس به مدت نیم ساعت کنار گذاشته شد. در مرحله بعد، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و بعد از سرد شدن ۱۰ قطره ارتوفنانترولین به محلول اضافه و با فروآمونیم سولفات ۰/۵ نرمال، تیتراژ گردید (شکل ۳-۲، ب). عمل تیتراسیون تا زمانی که رنگ محلول از سبز کدر به قرمز تغییر کند، ادامه می‌یابد (برای این سری خاک، دو نمونه شاهد تهیه شد). در نهایت با استفاده از رابطه ۳-۱، درصد کربن آلی در نمونه‌ها تعیین گردید:

$$\% \text{ OC} = M \times 0.39 \times [V1 - V2/S]$$

رابطه ۳-۴

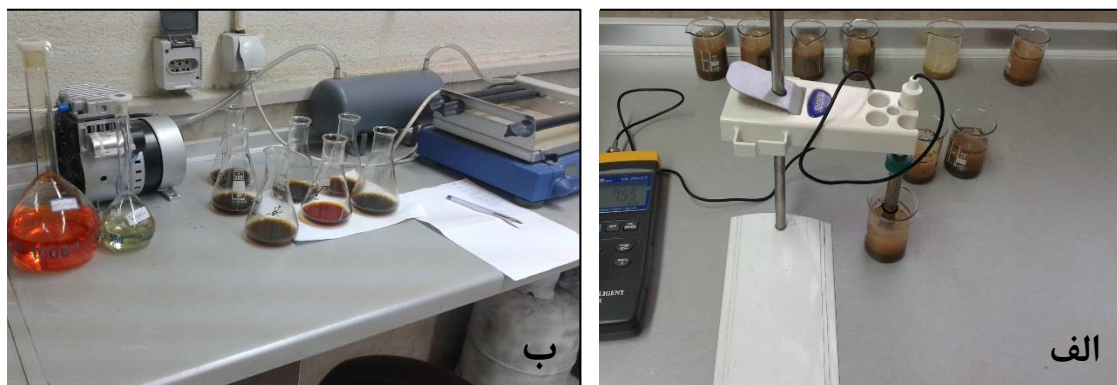
M: نرمالیه فروآمونیم سولفات

V1: فرو آمونیم سولفات مصرفی برای نمونه شاهد (ML)

V2: فرو آمونیوم سولفات مصرفی برای نمونه مجهول (ML)

S: وزن خاک خشک شده در هوای آزاد

در این روش ۷۷ درصد کربن آلی، اکسید می‌گردد. اعمال ضریب ۰/۳۹ در رابطه فوق، برای جبران کمبود ناشی از اکسیداسیون می‌باشد. مقدار ماده آلی خاک، با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$۱/۷۲ \times \text{درصد کربن آلی} = \text{درصد ماده آلی}$$


شکل ۳-۲: (الف) اندازه‌گیری pH و (ب) درصد ماده آلی نمونه‌های رسوب در آزمایشگاه

۳-۹-۵ تعیین غلظت کل فلزات سنگین در نمونه های رسوب

به منظور اندازه‌گیری غلظت کل برخی فلزات سنگین (Pb, Zn, Se, Ni, Cr, Cu)، نمونه‌های خاک پودر شده و عبور کرده از الک ۶۳ میکرون، به آزمایشگاه زراهما، ارسال گردیدند. در آزمایشگاه نمونه‌ها ابتدا در مخلوطی از ۴ اسید قوی ($HCl+HNO_3+HCl+HF$) هضم گردیده و سپس با کمک دستگاه ICP-OES مورد تجزیه قرار گرفتند.

۳-۱۰ شاخص‌های ژئوشیمیایی برای ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌های رسوب

۳-۱۰-۱ ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

بر اساس این ضریب، می‌توان مقدار یک عنصر را نسبت به مقدار طبیعی آن سنجید و برای ارزیابی میزان غنی‌شدگی فلزی یک عنصر در یک محیط، توسط محیطی دیگر، مورد استفاده قرار داد (Loska et al., 1995). در واقع محاسبه ضریب غنی‌شدگی، روشی مناسب برای ارزیابی غلظت عنصر مورد نظر در محیط، در مقایسه با غلظت همان عنصر، در شرایط طبیعی است. این ضریب از رابطه ۳-۲ محاسبه می‌شود (Loska et al., 1995):

$$EF = (C_{1Me+n} / C_{1n}) / (C_{2Me+n} / C_{2n}) \quad \text{رابطه ۳-۵}$$

در این رابطه EF، ضریب غنی‌شدگی، C_{1Me+n} ، غلظت فلز در محیط مورد نظر (نمونه رسوب)، C_{1n} ، غلظت عنصر مرجع در محیط مورد نظر (نمونه رسوب)، C_{2Me+n} ، غلظت همان فلز در محیط مرجع (پوسته زمین)، C_{2n} ، غلظت عنصر مرجع در محیط مرجع (پوسته زمین) است. عنصری به عنوان عنصر مرجع انتخاب می‌شود که در محیط مورد بررسی، روند تغییرات کمی داشته باشد (Loska et al., 1995). در این پژوهش، عنصر اسکاندیم به عنوان عنصر مرجع یا بهنجار کننده مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۳-۲، رده‌بندی شدت غنی‌شدگی را بر اساس مقادیر ضرایب آن، آورده شده است.

جدول ۳-۲: رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Chen et al., 2007)

فاکتور غنی‌شدگی (EF)	شدت غنی‌شدگی
کمتر از ۱	بدون غنی‌شدگی
۱ تا ۳	غنی‌شدگی اندک
۳ تا ۵	غنی‌شدگی متوسط
۵ تا ۱۰	غنی‌شدگی نسبتاً شدید
۱۰ تا ۲۵	غنی‌شدگی شدید
۲۵ تا ۵۰	غنی‌شدگی خیلی شدید
بیشتر از ۵۰	غنی‌شدگی بینهایت شدید

۳-۱۰-۲ شاخص زمین انباشت

شاخص زمین انباشت که توسط مولر در سال ۱۹۶۹ معرفی شده است، یکی دیگر از شاخص‌های کمی، به منظور تعیین شدت آلودگی رسوبات یک رودخانه است. این شاخص از رابطه ۳-۳ محاسبه می‌شود (Muller, 1969):

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 B_n} \right] \quad \text{رابطه ۳-۶}$$

که در آن I_{geo} ، شاخص زمین انباشت، C_n ، غلظت فلز در نمونه خاک یا رسوب، B_n ، غلظت فلز در ماده زمینه (میانگین شیل) است. ضریب ۱/۵، به عنوان ضریب تصحیح اثرات احتمالی ناشی از لیتولوژی‌های مختلف است. مولر بر اساس این شاخص، خاک‌ها را از نظر درجه آلودگی، به ۷ گروه طبقه‌بندی نمود (جدول ۳-۳).

جدول ۳-۳: میزان آلودگی رسوب بر اساس مقادیر شاخص زمین انباشت در طبقه‌بندی مولر (Muller, 1969)

محدوده I_{geo}	درجه آلودگی	شدت آلودگی
کمتر از ۰	۰	بدون آلودگی
۰ تا ۱	۱	بدون آلودگی تا آلودگی متوسط
۱ تا ۲	۲	آلودگی متوسط
۲ تا ۳	۳	آلودگی متوسط تا شدید
۳ تا ۴	۴	آلودگی شدید
۴ تا ۵	۵	آلودگی شدید تا بینهایت آلوده
بیشتر از ۵	۶	آلودگی بینهایت

فصل چهارم



ژئوشیمی و کانی شناسی زغال سنگ و اثرات

زیست محیطی معدنکاری



۴-۱ کلیات

زغال سنگ با ساختاری پیچیده و ناهمگن علاوه بر بخش آلی دارای بخش معدنی نیز هست (Dai et al., 2012). اگرچه بخش غیر آلی معمولاً بخش کوچکی از ترکیبات زغال سنگی را تشکیل می‌دهد، اما بیشتر مشکلات مربوط به معدنکاری زغال سنگ مربوط به این بخش است (Karayigit, 2015; Karayigit et al., 2017). مواد غیر آلی نیز همانند مواد آلی طی فرآیندهای انباشت و درجه زغال شدگی و همچنین تغییرات جریان‌های سیالات زیرزمینی و دیگر فرآیندهای دیاژنزی تشکیل می‌شوند (Lopez-Buendia et al., 2007; Wust et al., 2008; Ward, 2016). مطالعات اخیر نشان می‌دهد که بخش غیر آلی (معدنی) زغال سنگ، حاوی برخی از عناصر با ارزش مانند Al, Ga, Ge و REE هستند که از خاکستر حاصل از احتراق زغال سنگ‌ها قابل بازیابی هستند. برای مثال غنی‌شدگی Ge در خاکستر زغال سنگ حدود ۱۰ برابر بیشتر از خود زغال سنگ هست (یزدی، ۱۳۸۸). در مورد منشأ این عناصر تصور می‌شود که احتمالاً عناصر معدنی درون کانی‌های معدنی همراه زغال سنگ‌ها واقع شده‌اند. بیشتر این عناصر به احتمال زیاد در کانی‌های سیلیکاتی، به ویژه کانی‌های رسی که ۶۰-۷۰ درصد مواد معدنی همراه زغال سنگ‌ها را شامل می‌شوند، قرار دارند (Stach et al., 1982). برای استفاده از زغال سنگ باید تا یک مقدار مشخص ناخالصی‌ها (مواد معدنی) از آن جدا شوند، زیرا این ناخالصی‌ها می‌توانند در حین عملیات استخراج، آماده‌سازی، شستشو و فرآوری، حمل‌ونقل و احتراق از مواد دربرگیرنده خود جدا شده و با ورود به محیط، تولید آلودگی نماید. علاوه بر این بررسی میزان تمرکز عناصر کمیاب و کمیاب خاکی و چگونگی استحصال آن‌ها از نظر اقتصادی حائز اهمیت است، زیرا تعدادی عناصر فرعی با ارزش (Au, Ge, Ga, Nb, Zr, U, Re) به همراه عناصر نادر خاکی و عناصر گروه پلاتین در بعضی زغال سنگ‌ها غنی شده‌اند و می‌توانند از خاکستر زغال سنگ بازیابی بالقوه گردند (Huang et al., 2008; Dai et al., 2010). همچنین بررسی‌هایی که بر روی بخش آلی زغال سنگ‌های چین صورت گرفته نشان می‌دهد که مقدار عناصر نادر خاکی در این زغال سنگ‌ها می‌تواند از چندین ppm تا چند صد ppm تغییر کند (Eskenazy, 1987). به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که با وجود

داشتن منابع عظیم زغال سنگ در ایران، ما می توانیم به شرط انجام مطالعات مهمی نظیر آنالیزهای ژئوشیمیایی پیرامون حضور عناصری با ارزش اقتصادی در زغال سنگ به همراه بررسی های زیست محیطی استفاده از آن، این منابع ارزشمند را در صنایع مختلف استفاده کنیم.

۴-۲ ژئوشیمی عناصر اصلی

عناصر اصلی در زغال سنگ به ۱۰ عنصری محدود می شوند که به طور مرسوم در تجزیه های شیمیایی به صورت اکسید بیان می شوند مانند SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 , MnO و MgO (Rollinson, 1993). این عناصر که عمدتاً در ترکیبات معدنی زغال سنگ تشکیل می گردند، بر اساس نوع منشأ زغال سنگ و نوع رسوبات اطراف دارای غلظت و ترکیبات مختلفی هستند (Karayigit et al., 2000). از ژئوشیمی این عناصر به عنوان شاهدهی برای تغییرات کانی شناسی و بررسی همیافتی کانیای ها و عناصر استفاده می شود (Liu et al., 2001).

مقادیر عناصر اصلی لایه های زغال سنگی و شیل معدن رضی بر حسب درصد و کلارک زغال سنگ های جهان (Ketriss and Yudovich, 2009) در جدول ۴-۱ ارائه گردیده است. آنالیز نمونه های زغال سنگ بیانگر میزان بالای عناصر SiO_2 , Al_2O_3 و Fe_2O_3 نسبت به سایر اکسیدهای اصلی در لایه های زغال سنگی معدن رضی است. SiO_2 و Al_2O_3 اکسیدهای غالب تمامی لایه های زغال سنگی این منطقه هستند. میانگین غلظت SiO_2 در نمونه های زغال سنگ حدود ۱۱/۲۴ (wt%) و در نمونه شیل ۵۵/۷۳ (wt%) است. همچنین برخی اکسیدهای چون K_2O , MgO , TiO_2 , MnO در نمونه های زغال سنگ رضی نسبت به زغال سنگ های جهان غنی شدگی نشان می دهند (شکل ۴-۱).

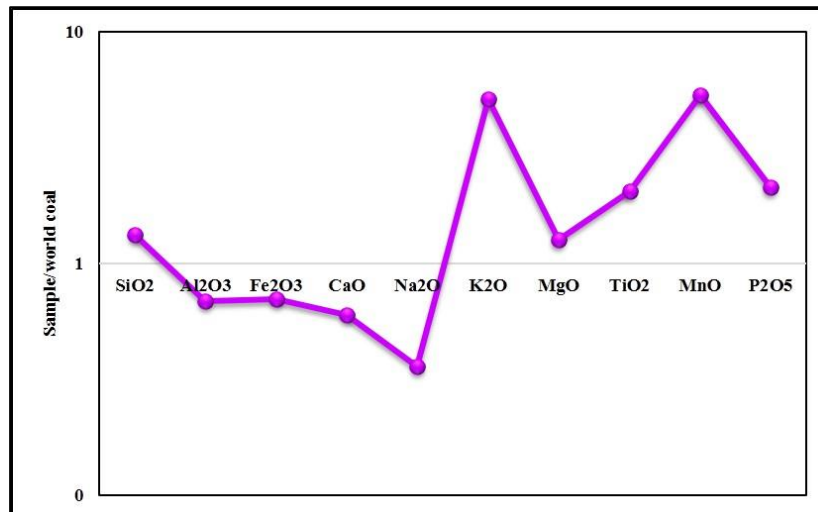
جدول ۴-۱: مقدار اکسیدهای اصلی (wt%) نمونه‌های زغال سنگی و شیل معدن رضی.

sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I
1	3.32	1.71	1.45	0.21	0.04	0.46	0.01	0.36	0.074	0.016	92.25
2	5.44	2.57	2.3	1	0.1	0.57	0.12	0.594	0.066	0.351	86.54
3	2.03	0.6	8.93	0.89	0.03	0.13	0.06	0.187	0.188	0.094	85.14
4	18.85	6.42	3.18	0.34	0.04	1.21	0.46	1.454	0.012	0.262	67.48
5	7.52	1.66	0.61	0.58	0.01	0.08	0.12	0.626	0.035	0.141	88.15
6	30.16	10.65	3.44	1.82	0.16	2.85	0.98	0.822	0.061	0.082	48.1
7	18.97	8.1	1.94	0.76	0.07	2.37	0.46	0.831	0.006	0.531	65.68
8	3.61	1.08	5.24	0.28	0.01	0.11	0.01	0.517	0.194	0.148	88.02
Coal Av*	11.24	4.10	3.39	0.74	0.06	0.97	0.28	0.67	0.08	0.20	77.67
Shale	55.73	18.53	5.38	0.41	0.17	3.58	1.64	0.967	0.01	0.242	12.67
World coal**	8.47	5.98	4.85	1.23	0.16	0.19	0.22	0.33	0.02	0.10	-
CC***	1.33	0.69	0.70	0.60	0.36	5.12	1.26	2.04	5.30	2.14	-

*Razi coal average

** Ketris and Yadovich, 2009

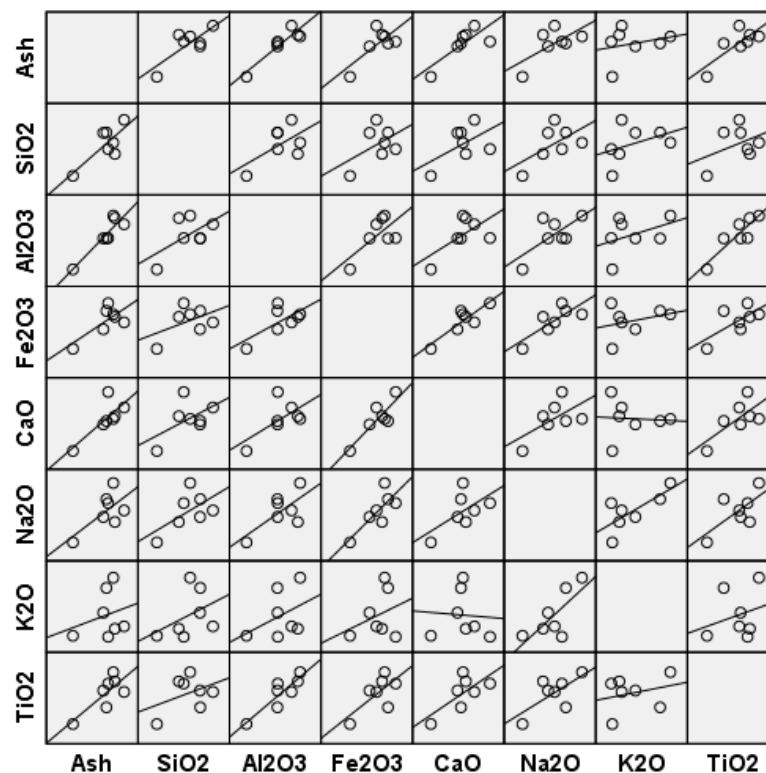
***Concentration coefficient



شکل ۴-۱: نمودار مقایسه‌ای میانگین اکسیدهای اصلی (بر حسب wt%) در نمونه‌های زغال سنگی معدن رضی با زغال سنگ‌های جهان.

از آنجا که اکسیدهای اصلی زغال سنگ بیشتر در بخش خاکستر زغال سنگ متمرکز می‌شوند لذا رابطه آماری آنها با یکدیگر با استفاده از روش همبستگی اسپیرمن مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴-۲ این رابطه در قالب ماتریس همبستگی آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود رابطه قوی بین درصد خاکستر (Ash yield) و اکثر اکسیدهای اصلی وجود دارد. از این میان رابطه بین درصد خاکستر با SiO₂ ($r=0.721$)، با Al₂O₃ ($r=0.841$)، با TiO₂ ($r=0.501$) و در صد K₂O ($r=0.691$) از همه قوی‌تر است. رابطه با اهمیت بین در صد SiO₂ و در صد Al₂O₃ را می‌توان به ترتیب به حضور کوارتز و کانی‌های آلومینو سیلیکاته (کانی‌های رسی) در نمونه‌های زغال سنگ نسبت داد. رابطه قوی بین K₂O و در صد خاکستر نیز احتمالاً به وجود کانی‌های رسی پتاسیم دار (چون ایلیت) مربوط می‌شود. وجود کانی آنتاز (TiO₂) در برخی نمونه‌های زغال سنگ می‌تواند رابطه قوی بین درصد خاکستر و در صد TiO₂ را توجیه نماید. CaO نیز رابطه نسبتاً قوی را با در صد خاکستر زغال سنگ نشان می‌دهد ($r=0.786$) که دلیل آن حضور کانی کلسیت و یا کانی‌های رسی کلسیم‌دار در نمونه‌های زغال سنگ است. رابطه به ذکر است که وجود کانی‌های فوق در مطالعات XRD بر روی نمونه‌های زغال سنگ به اثبات رسیده است. لازم به ذکر است که ارتباط مستقیمی میان مقادیر P₂O₅ و Fe₂O₃ با REE در محیط‌های رسوبی وجود دارد چرا که این عناصر قرابت ژئوشیمیایی تنگاتنگی در

فرایندهای رسوب گذاری و سنگ شدگی رسوبات نشان می دهند.



شکل ۴-۲: رابطه بین برخی اکسیدهای اصلی با درصد خاکستر زغال سنگ

۴-۳ ژئوشیمی عناصر کمیاب

عناصر کمیاب، عناصری هستند که دارای مقداری بین ۰/۱ تا ۱ درصد وزنی زغال سنگها هستند و مقدار آنها برحسب ppm یا یک بخش در میلیون گزارش می شود (Swaine, 1990). ژئوشیمی عناصر کمیاب و به ویژه عناصر نادر خاکی به علت آنکه از تحرک و ضریب تفکیک پایینی تحت شرایط مختلف زمین شناسی و رسوب شناسی برخوردار هستند، بهترین معرف و نشانگر ترکیب منشأ، موقعیت تکتونیکی و ابزاری قابل اعتماد در زمینه بررسی تکامل منشأ رسوبات هستند (Taylor and McLennan, 1985).

عناصر کمیاب در زغال سنگها به هر دو شکل آلی و غیر آلی حضور دارند و بیشتر این عناصر به طور همزمان در هر دو شکل رخ می دهند. سوختن زغال سنگ، فروشویی یا آبشویی باطله های زغال سنگ

همراه با عملیات معدنکاری باعث آزاد شدن این عناصر می‌شود که در صورت رها شدن در محیط می‌توانند باعث آلودگی بخ‌شهای مختلف محیط شوند (Swaine & Goodarzi, 1995; Finkelman & Gross, 1999). از این رو مطالعه سیستماتیک عناصر کمیاب دارای پتانسیل محیطی خطرناک در زغال‌سنگ‌ها برای بررسی و تعیین خطرات محیطی استفاده از زغال‌سنگ‌ها ضروری است. اثرات زیست‌محیطی عناصر کمیاب در ارتباط با تمرکز و نحوه رخداد این عناصر در زغال‌سنگ‌ها است (Finkelman, 1981).

مقادیر عناصر کمیاب خاکستر ۸ نمونه زغال سنگ و ۱ نمونه شیل دربرگیرنده لایه‌های زغال سنگ معدن رضی در جدول ۴-۲ و ضریب غنی‌شدگی این عناصر در نمونه‌های معدن رضی نسبت به مقادیر زغال سنگ‌های جهان (Ketris and Yudovich., 2009)، در جدول ۴-۳ ارائه گردیده است. همانطور که مشاهده می‌شود غلظت برخی عناصر کمیاب چون باریوم، مس، سلیسیم، توریوم، تیتانیوم، وانادیوم و تنگستن در نمونه‌های زغال سنگ رضی بالاتر از ۱۰۰ پی‌پی‌ام است در مقابل متوسط غلظت برخی از عناصر دیگر چون آرسنیک، بریلیوم، بیسموت، سزیوم، مولیبدن، آنتیموان، قلع و اورانیوم حتی کمتر از ۱۰ ppm است.

بر اساس نظریه دای و همکاران (Dai et al., 2012) غنی‌شدگی عناصر کمیاب در زغال سنگ‌ها به ۶ رده طبقه‌بندی می‌شود: غنی‌شدگی غیرمعمول ($CC > 100$)، غنی‌شدگی مهم ($10 < CC < 100$)، غنی‌شدگی ($5 < CC < 10$)، کمی غنی‌شدگی ($2 < CC < 5$)، نرمال ($0.5 < CC < 2$) و تهی‌شدگی ($CC < 0.5$)، نسبت غلظت عناصر کمیاب در نمونه‌های زغال‌سنگی در مقایسه با میانگین زغال‌سنگ‌های جهان (Ketris and Yudovich., 2009) با CC مشخص می‌شود.

در نمونه‌های زغال سنگ رضی، عناصر کمیاب Se, W و Ti با غنی‌شدگی غیرمعمول ($CC > 100$)، عناصر کمیاب Cu, Th غنی‌شدگی مهم ($10 < CC < 100$)، عناصر Pb, Hf, Co غنی‌شدگی نرمال ($5 < CC < 10$) و بقیه عناصر غنی‌شدگی کم ($2 < CC < 5$) و یا نزدیک ($0.5 < CC < 2$) به میانگین

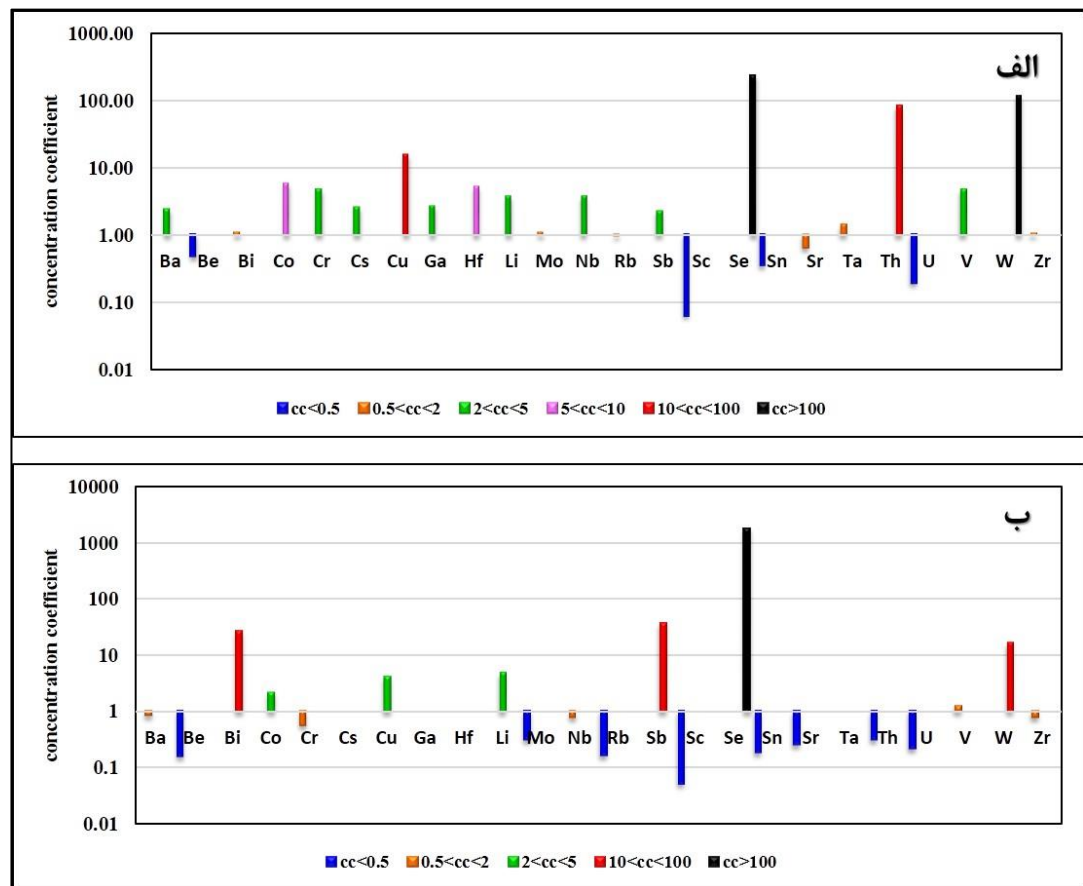
زغال سنگ‌های جهان (Ketriss and Yudovich., 2009) را نشان می‌دهند (شکل ۴-۳، الف). ضریب غنی‌شدگی نمونه شیل نیز نسبت به پوسته بالایی در شکل ۴-۳ نشان داده شده است، به استثنای عنصر Se با غنی‌شدگی غیرمعمول و عناصر Bi ، W, Sb با غنی‌شدگی نسبتاً بالا بقیه عناصر غنی‌شدگی مهمی را نشان نمی‌دهند.

جدول ۴-۲: مقدار عناصر کمیاب برحسب (ppm) در نمونه‌های زغال سنگ معدن رضی.

Element	Coal								Host rock (shale)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
As	1.8	2.6	2.8	7.6	0.6	3.8	4.4	1.5	6.3
Ba	135.5	411.2	228.9	478.1	139.5	469.7	651.4	288.8	485.4
Be	1.2	1.3	0.8	0.7	1.1	1	0.9	0.6	0.5
Bi	0.8	1.5	0.6	0.6	4.1	0.8	0.6	0.5	1.4
Co	35	74.1	9.7	46.4	4.5	24.9	16.5	58.9	35.6
Cr	114	23	72	262	44	34	21	48	38
Cs	1.5	2.6	2.8	3.4	2.5	1.5	2.4	5.6	4.2
Cu	212.1	422.6	117.8	267.9	266.4	237.5	319.9	133.2	157.7
Ga	15.65	14.35	15.47	16.58	15.24	12.35	16.95	15.24	12.22
Hf	5.6	6.47	5.85	4.36	6.58	4.25	8.88	6.57	9.35
Li	4.2	15.1	7.4	106.9	4.5	124.2	142.7	5.6	107.4
Mo	1	4.3	7.4	0.2	1.3	0.1	2.4	1.4	0.5
Nb	14.5	13.2	13.6	16.5	17.4	14.3	15.8	12.5	11.6
Ni	5.8	24.4	28.2	69.6	6.3	47.4	29.8	23.4	84
Pb	62	30	53	81	37	74	36	20.9	45
Rb	15.4	16.3	12.5	18.4	21.3	18.4	20.7	15.3	17.9
Sb	0.9	1.4	2.4	4.6	1.3	4.5	2	0.6	7.2
Sc	0.1	0.1	0.3	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.7
Se	285	120	30.57	447	253	236	741	274	248
Sn	0.6	0.3	0.5	0.4	0.6	0.8	0.3	0.5	0.6
Sr	24.6	56.6	68.5	45.8	84.6	95.6	74.2	68.4	88.2
Ta	0.45	0.36	0.42	0.33	0.58	0.34	0.26	0.63	0.55
Ti	2352	3742	1022	8139	3057	4941	48.17	3836	5240
Th	4.56	3.52	4.12	4.47	3.25	8.54	2.36	2025	3.39
U	0.15	0.14	0.5	0.42	0.36	0.38	0.55	0.47	0.59
V	114.6	28.2	84.1	375.6	42.5	115.1	206.8	69.4	165.9
W	118.4	94.5	179.9	79.6	188.4	43.5	80.1	116.4	20.8
Zn	12.6	86	33	102	11	158	69	66	107
Zr	13.7	13.3	11.9	126.2	21	62.5	23.1	17.1	131

جدول ۴-۳: مقایسه مقادیر عناصر کمیاب (ppm) موجود در نمونه‌های زغال سنگی معدن رضی و همچنین ضریب غنی شدگی (CC) آنها نسبت به کلارک زغال سنگ‌های جهان (Ketriss and Yadovich, 2009)

Element	Razi Coal (Average)	World Coal	CC
As	3.14	8.3	0.38
Ba	350.39	150.0	2.34
Be	0.95	2.0	0.48
Bi	1.19	1.1	1.08
Co	33.75	6.0	5.63
Cr	77.25	17.0	4.54
Cs	2.79	1.1	2.53
Cu	247.18	16.0	15.45
Ga	15.23	5.8	2.63
Hf	6.07	1.2	5.06
Li	51.33	14.0	3.67
Mo	2.26	2.1	1.08
Nb	14.73	4.0	3.68
Ni	29.36	17.0	1.73
Pb	49.24	9.0	5.47
Rb	17.29	18.0	0.96
Sb	2.21	1.0	2.21
Sc	0.24	3.7	0.06
Se	298.32	1.3	229.48
Sn	0.50	1.4	0.36
Sr	64.79	100.0	0.65
Ta	0.42	0.3	1.40
Ti	3597	800	4.49
Th	256.98	3.2	80.31
U	0.37	1.9	0.20
V	129.54	28.0	4.63
W	112.60	1.0	113.74
Zn	67.20	28.0	2.40
Zr	36.10	36.0	1.00

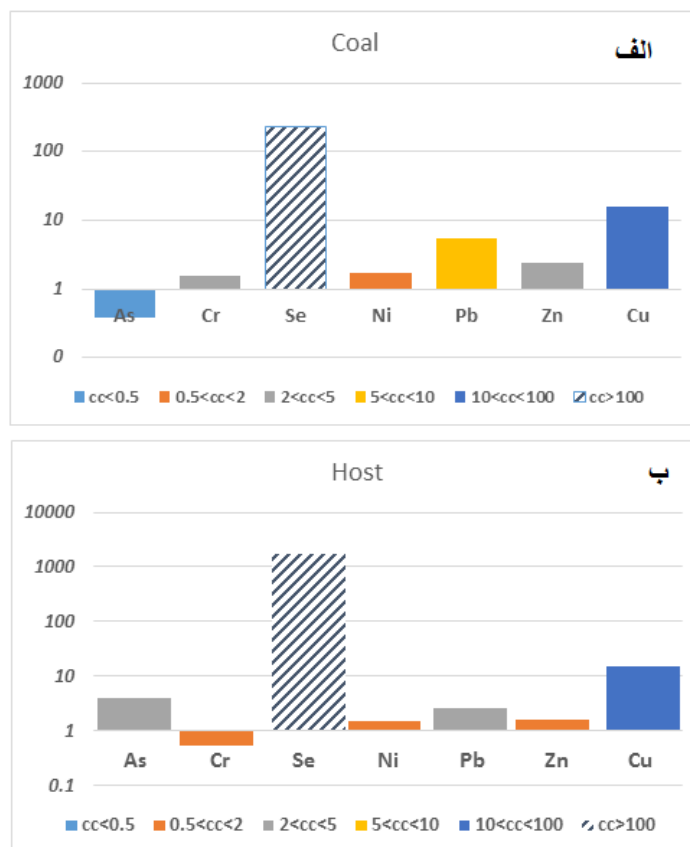


شکل ۴-۳: ضریب غنی‌شدگی (CC)، عناصر کمیاب در نمونه‌های زغال سنگ رضی (الف) و شیل میزبان (ب). (توضیح: میانگین غلظت عناصر کمیاب زغال‌سنگ‌های رضی به زغال‌سنگ‌های جهان و در نمودار (ب) میانگین غلظت عناصر کمیاب در شیل دربرگیرنده به پوسته قاره‌ای بالایی تقسیم شده است).

۴-۴ ژئوشیمی عناصر کمیاب دارای پتانسیل زیست محیطی خطرناک

برخی از عناصر کمیاب مانند As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn می‌توانند در جریان استخراج، آماده‌سازی و سوختن زغال سنگ سبب آلودگی‌های شدید محیط زیست شوند (Finkelman, 2002). فینکلمن (1995) در حدود ۲۵ عنصر کمیاب در زغال سنگ‌ها را تحت عنوان عناصر اولویت‌دار از نظر زیست‌محیطی معرفی نموده است. این عناصر شامل Zn, B, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, F, Pb, Hg, Mn, Ni, Mo, P, Se, Ag, Tl, Th, Sn, V, U, Sb, As, Ba, Be (Swaine, 1995) نیز عناصر کمیاب را در زغال سنگ به دو دسته عناصر با اهمیت زیست‌محیطی اولیه (مانند As, Pb, Cd, Ni, Cr) و عناصر با اهمیت زیست‌محیطی ثانویه (مانند Cu, U, Zn, V, Be, B) تقسیم‌بندی نمود. بر

اساس قانون هوای پاک آمریکا (Air clean Act) که در سال ۱۹۹۰ ارائه شده از میان عناصر دارای پتانسیل زیست محیطی خطرناک، فلزات و شبه فلزات (Se, Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Hg, Mn, Ni, Th و U جزو آلوده کننده های بالقوه خطرناک به شمار می آیند. در این پژوهش، علاوه بر بررسی عناصر کمیاب نهشته های زغال سنگی رضی، تمرکز و فراوانی ۷ فلز بالقوه سمی (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) در لایه های زغال سنگی و شیل رضی با مقادیر گزارش شده این فلزات در زغال سنگ های جهان (Ketris and Yudovich, 2009) مقایسه گردید. در شکل های ۴-۴ الف و ب غنی شدگی این فلزات بالقوه سمی در نمونه های زغال سنگ رضی و همچنین شیل میزبان آورده شده است. در زیر به تغییر غلظت هریک از این عناصر پرداخته می شود.



شکل ۴-۴: مقایسه میانگین عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک در لایه های زغال سنگی (الف) و شیل معدن رضی (ب) با زغال سنگ های جهان و پوسته بالایی.

- آرسنیک (As)

به طور کلی آرسنیک در زغال سنگ ها با پیریت همراه است و در زغال سنگ های بیتومینه با مواد آلی

مرتبط است. آرسنیک اغلب به صورت As^{+5} در زغال سنگها حضور دارد (Swaine, 1990). مقدار غلظت As در زغال سنگهای رضی در محدوده ppm ۱/۸ تا ۷/۶ قرار می گیرد و میانگین آن ppm ۳/۱۴ است که نسبت به زغال سنگهای جهان (۸/۳ ppm) مقدار کمی را نشان می دهد. در نمونه شیل میزبان غلظت این عنصر برابر با ppm ۶/۳ است که نسبت به مقدار پوسته بالایی (۱/۶ ppm)، ۳/۹۴ برابر غنی شدگی را نشان می دهد.

- کروم (Cr)

حالت رخداد کروم در زغال سنگها روشن نیست. به نظر می رسد کروم با مواد آلی به عنوان Cr^{+3} و بر اساس مطالعات دقیق بر روی زغال سنگهای آمریکا و کانادا به عنوان کرومیت در ارتباط باشد (Goodarzi and Swaine, 1993). کانی های رسی (ایلیت)، پیریت و هماتیت میزبان کروم در برخی زغال سنگها هستند. داده های اخیر نشان می دهند که کروم عمدتاً با کانی های رسی در بخش ارگانیک زغال سنگ و احتمالاً با پیریت و کربناتها در زغال سنگهای با پیریت بالا همراه است. مقدار کروم در نمونه های زغال سنگی رضی در محدوده ppm ۲۱ تا ۱۶۲ قرار می گیرد. مقدار میانگین این عنصر در نمونه های مورد مطالعه برابر با ppm ۷۷/۲۵ هست که نسبت به زغال سنگهای جهان ضریب غنی شدگی ۴/۵۴ را دارد. در نمونه شیل میزبان میانگین غلظت این عنصر برابر با ppm ۳۸ است و نسبت به مقدار پوسته بالایی غنی شدگی ۰/۵۵ را نشان می دهد.

- سeleniom (Se)

سeleniom در زغال سنگها بیشتر با کانی های نظیر پیریت، کلازتالیت (PbSe)، فروسلیت ($FeSe_2$) و گاهی به صورت سeleniom خاص مشاهده می شود. این عنصر می تواند جذب کانی های رسی و یا مواد آلی موجود در زغال سنگ شود (Finkelman, 1995). غلظت این شبه فلز در زغال سنگهای جهان حدود ۱/۳ میلی گرم بر کیلوگرم است در صورتی که غلظت این عنصر در زغال سنگهای رضی به طور

میانگین $298/32$ میلی گرم بر کیلوگرم است که حدود 200 برابر نسبت به زغال سنگ های جهانی غنی شدگی نشان می دهد. در نمونه شیل میزبان نیز غلظت Se بسیار بالاست و به حدود 248 میلی گرم به کیلوگرم می رسد که نسب به مقدار آن در پوسته بالایی ($0/1$ میلی گرم بر کیلوگرم) 1000 برابر غنی شده است.

- نیکل (Ni)

نیکل در زغال سنگ ها با سولفیدها و مواد آلی در ارتباط است (Goodarzi and Swaine, 1993). غلظت نیکل در لایه های زغال سنگ رضی در محدوده $5/8$ تا $47/4$ ppm است که نسبت به مقدار این عنصر در زغال سنگ های جهان (17 ppm) $1/73$ برابر غنی شدگی را نشان می دهد. غلظت نیکل در شیل رضی برابر با 84 ppm است که بیشتر از غلظت نیکل در مقدار پوسته بالایی (55 ppm) است.

- سرب (Pb)

سرب به طور کلی با مواد معدنی زغال سنگ به ویژه سولفیدها مانند گالن، پیریت، آلومینوسیلیکات ها و کربنات ها در ارتباط است. زغال سنگ های کم سولفور مقدار Pb کمی دارند. میانگین غلظت Pb در زغال سنگ های رضی برابر با $49/24$ ppm است که نسبت به زغال سنگ های جهان (9 ppm) غنی شدگی $5/47$ برابر را نشان می دهد. مقدار غلظت Pb شیل میزبان (45 ppm) در مقایسه با UC (17 ppm) بیشتر است.

- روی (Zn)

اعتقاد بر این است که حضور Zn مربوط به اسفالریت و پیریت موجود در زغال سنگ ها است. غلظت Zn در نمونه های مورد مطالعه برابر با 11 تا 158 ppm است که نسبت به زغال سنگ های جهان غنی شدگی نشان می دهد. مقدار روی در شیل رضی برابر با 107 ppm است و نسبت به UC غلظت بیشتری دارد.

- مس (Cu)

مس در زغال سنگ عمدتاً به صورت کانی کالکوپیریت و گاهی اوقات به صورت فازهای کربناته و یا آلی مشاهده می شود (Swaine, 1990). در نمونه های زغال سنگ رضی غلظت مس از ۱۱۷/۸ تا ۴۲۲/۶ میلی گرم بر کیلوگرم تغییر می کند و میانگین آن ۲۴۵/۱۷ میلی گرم بر کیلوگرم است که نسب به مقدار آن در زغال سنگ های جهان (۱۶ mg/kg) حدود ۱۶ برابر غنی شدگی نشان می دهد. در شیل میزبان نیز غلظت مس ۱۵۷ mg/kg است که نسبت به مقدار آن در پوسته بالایی (۳۹ میلی گرم بر کیلوگرم) دارای غنی شدگی است.

۴-۵ ژئوشیمی عناصر نادر خاکی

عناصر نادر خاکی (REE) دسته ای از عناصر با فراوانی کمتر از یک درصد هستند و در جدول تناوبی به گروه لانتانیدها معروف اند. عناصر نادر خاکی به دو گروه، عناصر نادر خاکی سبک (LREE) شامل؛ La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu و عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) شامل Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Yb, Tm تقسیم می شوند. عنصر Y نیز به واسطه رفتار ژئوشیمی مشابه با این عناصر در گروه لانتانیدها قرا می گیرد. سردین و دای (Seredin & Dai., 2012)، عناصر نادر خاکی و ایتريوم را به سه دسته عناصر نادر خاکی سبک (LREY) شامل عناصر La, Ce, Pr, Nd, Sm و عناصر نادر خاکی متوسط (MREY) که شامل عناصر Y, Gd, Tb, Dy, Eu و عناصر نادر خاکی سنگین (HREY) شامل عناصر Ho, Er, Tm, Yb و Lu تقسیم بندی می کنند که برای توصیف توزیع عناصر نادر خاکی در زغال سنگ این تقسیم بندی مناسب تر است.

21 Sc		Critical		Uncritical		Excessive								
39 Y														
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Light REE						Heavy REE								
Light REE					Medium REE (includes Y)				Heavy REE					
Note: Sc not included with REY grouping; Pm has no natural occurrences.														

شکل ۴-۵: جدول تناوبی عناصر که گروه لانتانیدها بر روی آن مشخص شده است.

به عقیده سردین و دای (Seredin & Dai., 2012)، ذخایر REE در شرایط زمین شناسی مختلف و مراحل مختلف شکل گیری و تکامل حوزه زغال و در اثر روندهای مختلف شکل دهنده کانه، تشکیل می شوند. ۴ نوع مختلف ژنتیکی از انباشت REE ها در زغال سنگ ها وجود دارد: (۱) نوع آبرفتی که ورود REE ها در اثر جریان آب های سطحی است. (۲) نوع توفی که مرتبط با سقوط و آب شویی خاکسترهای آتشفشانی اسیدی و قلیایی است. (۳) نوع نفوذی یا جریان یافته با آب زیرزمینی که به خصوص در زمین شناسی اورانیوم شناخته شده است. (۴) نوع گرمایی که با صعود آب های گرم عمیق مرتبط است. دو نوع کانه زایی اول در مرحله باتلاق توری تشکیل می شوند. نوع نفوذی اصولاً آپی ژنتیک است و نوع گرمایی می تواند در هر یک از فازهای گسترش و تکامل حوزه زغالی بوجود آید. در برخی از موارد زغال های با مقدار بالای REE ممکن است خاستگاه چند زایی و چند فازي داشته باشند.

مقادیر عناصر نادر خاکی موجود در نمونه های زغال سنگی و شیل معدن رضی در جدول ۴-۴ ارائه شده است.

جدول ۴-۴: مقادیر عناصر نادر خاکی (ppm) موجود در نمونه‌های معدن رضی.

Sample	Coal							Host rock	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
La	41.2	49.7	36.5	129.6	7.2	46.5	43.8	19.4	55.9
Ce	62.2	15.32	30.81	245.2	42.85	97.71	133.1	15.48	109.5
Pr	37.45	36.52	31.05	105.48	5.67	40.15	37.56	15.24	48.69
Nd	57.36	12.36	22.47	209.65	37.48	88.65	119.35	11.47	76.59
Sm	39.48	10.32	15.65	177.9	33.15	56.84	99.48	5.68	62.35
Eu	16.53	5.45	7.48	65.36	18.47	25.69	44.58	4.25	39.65
Gd	29.65	7.48	13.25	146.5	27.65	48.79	88.65	2.35	49.74
Tb	13.25	3.24	2.56	45.84	12.24	19.54	36.54	3.25	28.75
Dy	16.54	2.15	9.48	84.56	16.54	23.24	33.68	1.25	29.47
Ho	8.65	2.35	1.84	26.54	8.47	12.36	25.59	2.69	18.45
Er	12.35	1.24	5.54	36.68	8.47	16.54	19.54	0.65	13.58
Tm	3.65	1.24	0.84	18.74	6.68	8.59	20.33	1.24	14.49
Yb	6.54	0.38	2.58	11.24	0.84	6.95	9.58	0.25	2.35
Lu	1.25	0.74	0.63	6.35	1.42	8.49	9.64	3.25	4.55
ΣREE	346.1	148.49	180.6	1309.6	227.1	500.1	721.4	86.4	554.1
Y	3.92	5.71	4.37	23.32	3.99	12.04	20.58	9.77	18.95

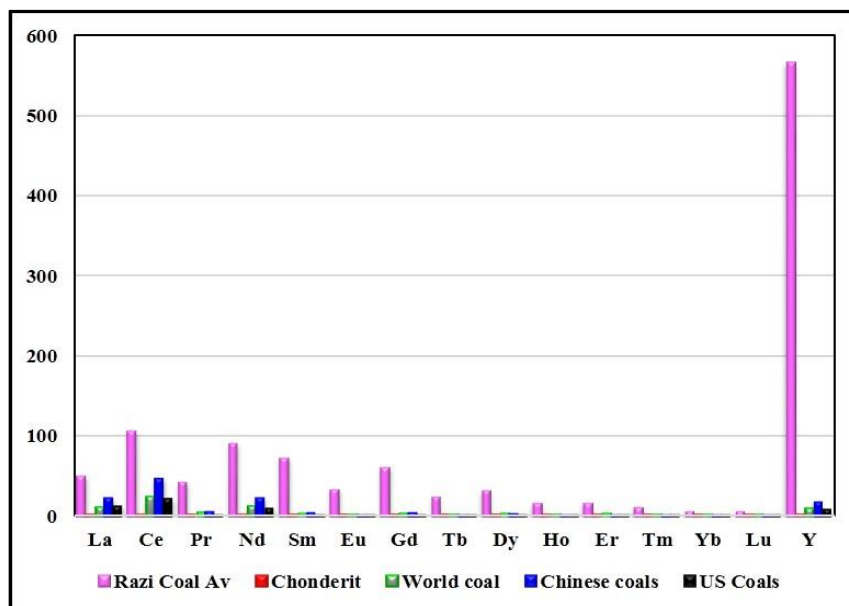
ضرایب غنی‌شدگی این عناصر نسبت به کندریت‌ها (McDonough and Sun, 1995)، کلارک زغال‌سنگ‌های جهان (Ketris and Yadovich, 2009)، زغال‌سنگ‌های چین (Dai et al, 2012) و زغال‌سنگ‌های آمریکا (Finkelman, 1993) در جدول ۴-۵ ارائه گردیده است.

مجموع عناصر نادر خاکی (ΣREE) موجود در نمونه‌های زغال‌سنگی معدن رضی از ۸۶/۴۵ ppm تا ۱۳۰۹/۶۴ ppm تغییر می‌کند (جدول ۴-۴). مقدار متوسط مجموع عناصر نادر خاکی در معدن رضی ۴۳۹/۹۹ ppm است که نسبت به کندریت‌ها (۲/۲۵ ppm) و کلارک زغال‌سنگ‌های جهان (۶۸/۵ ppm)، زغال‌سنگ‌های چین (۱۳۷/۹ ppm) و زغال‌سنگ‌های آمریکا (۶۲/۱ ppm) غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهد (شکل ۴-۶ و جدول ۴-۵).

جدول ۴-۵: مقایسه مقادیر عناصر نادر خاکی (ppm) در نمونه‌های زغال سنگ رضی با کندریت (McDonough and Sun, 1995)، کلارک زغال سنگ‌های جهان (Dai et al, 2012)، زغال سنگ‌های چین (Ketris and Yadovich, 2009) و زغال سنگ‌های آمریکا (Finkelman, 1993).

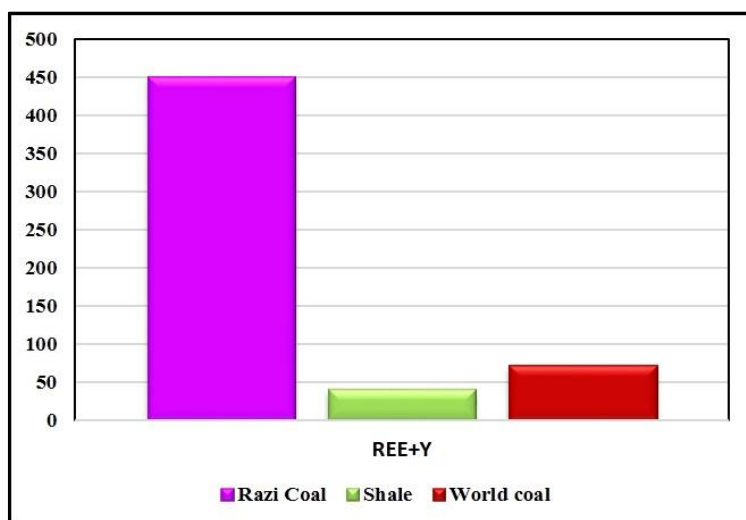
Sample	Razi Coal Av	Chonderit	CC	World Coal	CC	Chines e Coals	CC	US Coals	CC
La	50.4	0.24	210	11.0	4.6	22.5	2.2	12.0	4.2
Ce	107.3	0.61	176	23.0	4.7	46.7	2.3	21.0	5.1
Pr	42.1	0.09	468	3.4	12.4	6.4	6.6	2.4	17.6
Nd	90.5	0.46	197	12.0	7.5	22.3	4.1	9.5	9.5
Sm	72.6	0.15	484	2.2	33.0	4.1	17.8	1.7	42.7
Eu	33.0	0.06	550	0.4	76.7	0.8	39.3	0.4	82.5
Gd	60.6	0.2	303	2.7	22.4	4.7	13.0	1.8	33.7
Tb	24.4	0.04	609	0.3	78.6	0.6	39.3	0.3	81.2
Dy	31.5	0.25	126	2.1	15.0	3.7	8.4	1.9	16.6
Ho	15.7	0.05	314	0.5	29.0	1.0	16.3	0.4	44.8
Er	15.9	0.16	99	1.9	8.4	1.8	8.9	1.0	15.9
Tm	11.7	0.02	584	0.3	37.7	0.6	18.2	0.2	77.9
Yb	5.2	0.17	31	1.0	5.2	2.1	2.5	1.0	5.5
Lu	5.6	0.02	281	0.2	28.1	0.4	14.8	0.1	40.1
Y	566.5	1.57	361	8.4	67.4	18.2	31.1	8.5	66.6

عنصر Y در نمونه‌های مورد مطالعه دارای گستره فراوانی ppm ۱/۲۵ تا ppm ۲۰/۵۸ و مقدار متوسط ppm ۹/۴۳ است. این عنصر دارای ضریب غنی‌شدگی بالاتری نسبت به زغال سنگ‌های جهان (۸/۲۲) است. مجموع مقادیر متوسط عناصر نادر خاکی با عنصر Y (REY) در شکل ۴-۷ نشان داده شده است که مقدار آن برای نمونه‌های مورد مطالعه ppm ۴۵۰/۴۵ است که این مقدار نسبت به مقدار (REY) زغال سنگ‌های جهان (۵۹/۶) و زغال سنگ‌های چین (۱۲۰) به ترتیب ۷/۵ و ۳/۷ برابر بیشتر است. پژوهشگران معتقدند که توده‌های نفوذی می‌توانند سبب غنی‌شدگی REE در زغال سنگ‌ها شوند (Huang et al., 2008). این توده‌های نفوذی سبب تجزیه گرمایی کانی‌ها و ماسرال‌ها و ورود REE از دایک‌ها به داخل زغال سنگ یا بلعکس شوند (Zheng et al., 2007).



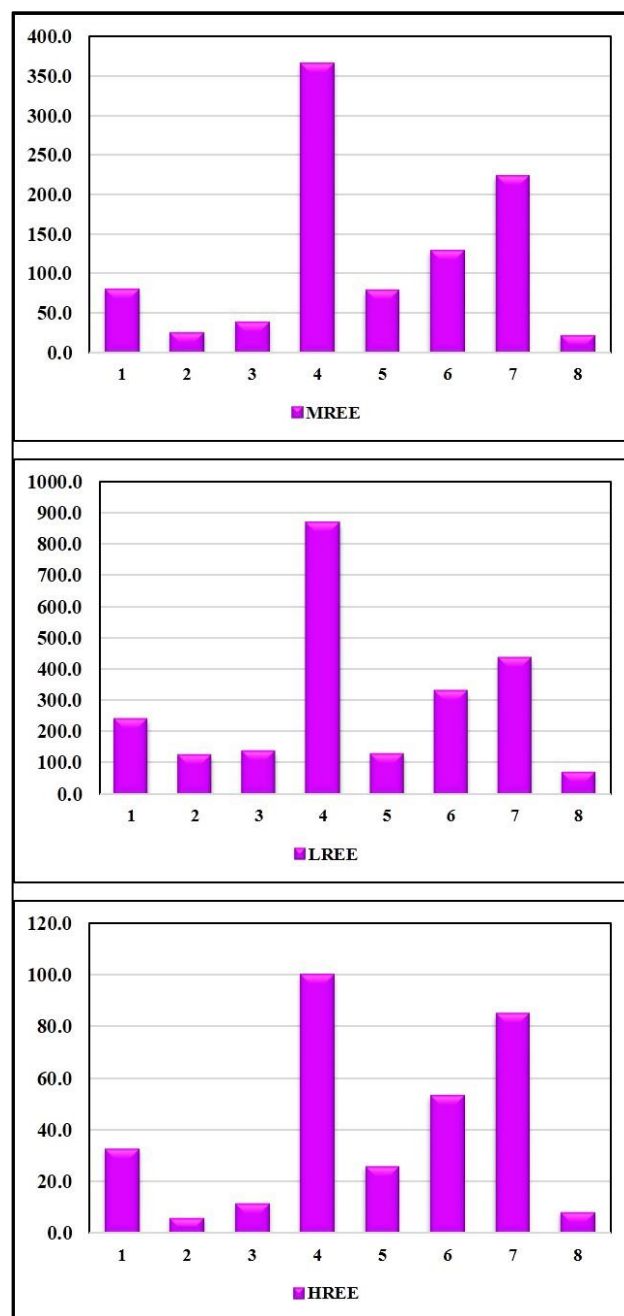
شکل ۴-۶: نمودار مقایسه ای مقادیر عناصر نادر خاکی (بر حسب ppm) در نمونه‌های زغال سنگ رضی با کندریت، کلارک زغال سنگ‌های جهان، زغال سنگ‌های چین و زغال سنگ‌های آمریکا.

با توجه به حضور تعدادی سیل و دایک در منطقه قشلاق می‌توان احتمال داد که آن‌ها نیز در تمرکز و غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی در زغال سنگ‌های مورد مطالعه دخالت داشته‌اند. مقدار متوسط عناصر نادر خاکی (REY) موجود در نمونه شیل در برگیرنده زغال سنگ‌ها برابر با ۱۹/۲ ppm است که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۷: نمودار مقایسه ای مقادیر REY در نمونه‌های زغال و شیل معدن رضی با کلارک زغال سنگ‌های جهان.

در لایه‌های زغال‌سنگی، میزان LREE, MREE, HREE برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان دهنده غلظت بالای LREE است. LREE ها دارای گستره فراوانی ۶۷/۲۷ ppm تا ۸۶۷/۸۳ ppm هستند که نمونه شماره ۴ با غلظت ۸۶۷/۸۳ ppm دارای بالاترین میزان LREE است (شکل ۴-۸). مجموع LREE, MREE, HREE در نمونه شیل به ترتیب برابر با (۳۵۳/۰۳، ۱۶۶/۵۶، ۵۳/۴۲) است.



شکل ۴-۸: مقایسه مقادیر LREE, MREE, HREE موجود در نمونه‌های معدن رضی.

۴-۶ پارامترهای ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی

پارامترهای ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۴-۶ ارائه گردیده است. در محاسبه این پارامترها از مقادیر بهنجار شده عناصر نسبت به مقادیر کندریت‌ها که توسط مک دوناف و سان (McDonough & Sun., 1995) ارائه شده، استفاده گردید. در شکل ۴-۹ نیز نمودار عنکبوتی این بهنجار شدگی نشان داده شده است (شایان ذکر است که برای نمونه شیل از مقادیر عناصر نادر خاکی در پوسته قارایی بالایی برای بهنجار کردن استفاده شده است).

جدول ۴-۶: پارامترهای ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در لایه‌های زغال سنگ معدن رضی و مقایسه آن‌ها با پارامترهای ژئوشیمیایی کلارک زغال سنگ‌های جهان و زغال سنگ‌های چین.

Sample	REE	REY	LREE	HREE	L/H	(La/Lu) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Lu) _N	Eu _N /Eu* _N	Ce _N /Ce* _N
1	346.1	350.0	254.2	91.88	2.77	0.35	0.16	2.00	2.53	0.29
2	148.5	154.2	129.7	18.82	6.89	0.72	0.72	0.85	3.39	0.07
3	180.7	185.1	144.0	36.72	3.92	0.62	0.35	1.77	5.47	0.17
4	1309.6	1333.0	933.2	376.45	2.48	0.22	0.11	1.94	2.83	0.40
5	227.1	231.1	144.8	82.31	1.76	0.05	0.03	1.64	3.08	1.29
6	500.0	512.1	355.5	144.5	2.46	0.06	0.12	0.48	2.67	0.42
7	721.4	742.0	477.9	243.55	1.96	0.05	0.07	0.77	2.49	0.62
8	86.5	96.2	71.5	14.93	4.79	0.06	0.51	0.06	2.74	0.17
World coal	59.5	67.9	52.0	15.96	3.26	0.59	0.83	1.14	1.96	1.96
Chinese coals	116.7	134.9	102.8	32.1	3.20	0.63	0.83	1.03	1.89	1.95

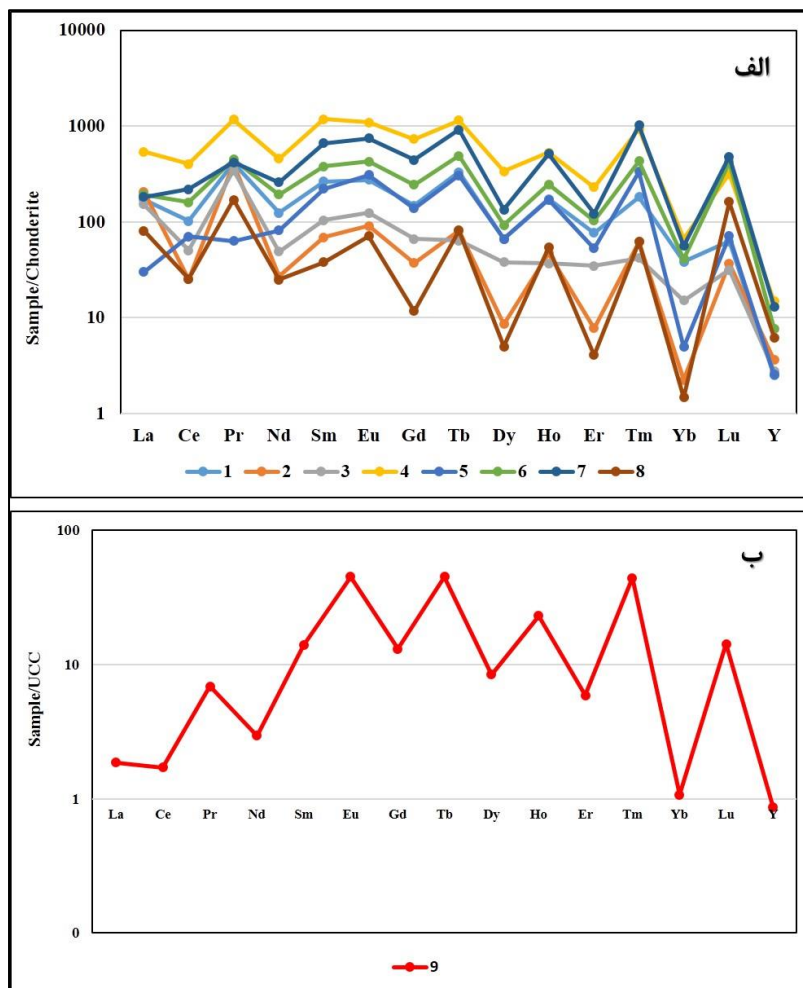
نسبت‌های Eu_N/Eu_N^* ، Ce_N/Ce_N^* و Gd_N/Gd_N^* به ترتیب برای مشخص کردن آنومالی‌های Ce ، Eu و Gd از دیگر عناصر REY استفاده می‌شوند.

$$1- Eu_N/Eu_N^* = Eu_N / (0.067Sm_N + 0.33 Tb_N)$$

$$2- Ce_N/Ce_N^* = Ce_N / (0.5La_N + 0.5Pr_N)$$

الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده برای نمونه‌های مورد مطالعه زغال سنگی نشان می‌دهد که عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی غنی‌شدگی و عناصر Gd ، Dy ، Er ، Yb تهی‌شدگی نسبت به بقیه عناصر نشان می‌دهند. در نمونه شیل نیز عناصر MREE (Eu ، Gd ، Tb ، Dy) و

(Y) نسبت به دیگر عناصر نادر خاکی غنی‌شدگی نشان می‌دهد.



شکل ۴-۹: الگوی توزیع بهنجار شده برای عناصر نادر خاکی نمونه‌های مورد مطالعه معدن رضی. الف) الگوی مربوط به لایه‌های زغال سنگ (بهنجار شده نسبت به کندریت؛ ب) الگوی مربوط به لایه شیل (بهنجار شده نسبت به UCC).

مقدار متوسط LREE/HREE در نمونه‌های زغال‌سنگی مورد مطالعه ۳/۳۷ ppm و در نمونه شیل برابر با ۲/۴۳ ppm است که این مقدار بیانگر بالاتر بودن شدت تفریق عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین بوده و شاهدهی بر غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه است. عناصر نادر خاکی سنگین (HREE)، معمولاً تحرک بیشتری نسبت به LREE دارد. زغال سنگ‌ها معمولاً غنی‌شدگی بالایی از عناصر نادر خاکی سنگین نشان می‌دهند چرا که HREE ها با مواد آلی زغال سنگ کمپلکس‌های شیمیایی قوی‌تر

تشکیل می‌دهند. با این حال غنی‌شدگی زغال سنگ‌های رضی از LREE ها نشان‌دهنده ورود اجزایی با منشأ غیر آلی (مانند قطعات آواری ناشی از هوازدگی سنگهای آذرین) به داخل حوضه زغالی و یا توزیع مجدد این عناصر در حین تشکیل زغال سنگ است.

سایر پارامترهای محاسبه شده نظیر $(La/Lu)_N$ و $(La/Sm)_N$ که به ترتیب دارای مقادیر ۰/۰۵ تا ۰/۷۲ و ۰/۰۳ تا ۰/۷۲ می‌باشند، نیز غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک را نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه تأیید می‌نماید. مقادیر میانگین برای پارامترهای $(La/Yb)_N$ و $(La/Sm)_N$ نسبت به کلارک زغال سنگ‌های جهان بیشتر و در مقایسه با زغال سنگ‌های چین مقدار کمتری را نشان می‌دهند (جدول ۴-۶).

مقادیر Ce_N/Ce_N^* نمونه‌های زغال‌سنگی مورد مطالعه، از ۰/۰۷ تا ۱/۲۹ تغییر می‌کند. مقادیر Ce_N/Ce_N^* کمتر از یک نشان‌دهنده آنومالی منفی برای Ce است. از میان ۸ نمونه مورد مطالعه تنها نمونه شماره ۵ مقدار Ce_N/Ce_N^* بالای یک دارد و بقیه نمونه‌ها کمتر از یک هستند. آنومالی منفی Ce نشان‌دهنده تشکیل زغال سنگ در یک محیط دریاچه‌ای با آب شیرین است (Gob et al., 2013). با این حال در برخی مطالعات آنومالی منفی Ce را به وجود توالیه‌های آهکی و حتی وجود دایکهای بازالتی نسبت می‌دهند.

مقادیر Eu_N/Eu_N^* برای تمامی نمونه‌های زغال‌سنگی مورد مطالعه، بالای یک می‌باشد که این امر مؤید آنومالی مثبت Eu در نمونه‌های مورد مطالعه است. این رخداد در منحنی‌های بهنجار شده عناصر نادر خاکی در برابر کندریت‌ها نیز قابل مشاهده است که نشان از تفریق گسترده در میان عناصر نادر خاکی سبک است. بر طبق نظر سایکا (Saikia et al., 2015) وجود آنومالی مثبت Eu در زغال سنگ نشان‌دهنده شرایط احیایی و فوگاسیته کم اکسیژن در حین ته‌نشینی زغال سنگ است.

۴-۷ ضریب همبستگی عناصر

شناخت ارتباط و همبستگی ژنتیکی متقابل موجود بین عناصر مختلف و همچنین تعیین آفینیت می-تواند در تفسیر صحیح یافته‌های ژئوشیمیایی آن‌ها در همبستگی استفاده می‌شود. برای به دست آوردن ضرایب همبستگی از دو روش ضریب همبستگی پیرسون (داده‌های نرمال) و ضریب همبستگی اسپیرمن (داده‌های غیر نرمال) استفاده می‌شود. ضریب همبستگی بین دو عدد ۱- و ۱+ متغیر است. وجود همبستگی مثبت بیشتر از ۰/۵ + نشان‌دهنده خروج یا ورود همزمان دو عنصر از یک محیط و یا معرف منشأ یا یک آفینیت یکسان دو عنصر است. همبستگی منفی بیشتر از ۰/۵ - نشان‌دهنده ارتباط معکوس این دو عنصر با یکدیگر است. در این مطالعه محاسبه ضرایب همبستگی عناصر (به روش اسپیرمن) با استفاده از نرم‌افزار SPSS بر روی داده‌های عناصر اصلی، کمیاب و نادر خاکی نمونه‌های معدن رضی صورت گرفت. برای نمایش گرافیکی این همبستگی‌ها از نمودار خوشه‌ای (شاخ درختی) استفاده گردید.

بر اساس همبستگی و نمودار خوشه‌ای بدست آمده، عناصر نادر خاکی، عناصر اصلی و عناصر کمیاب در ۴ گروه تجمعی مجزا A, B, C, D قرار می‌گیرند (شکل ۴-۱۰).

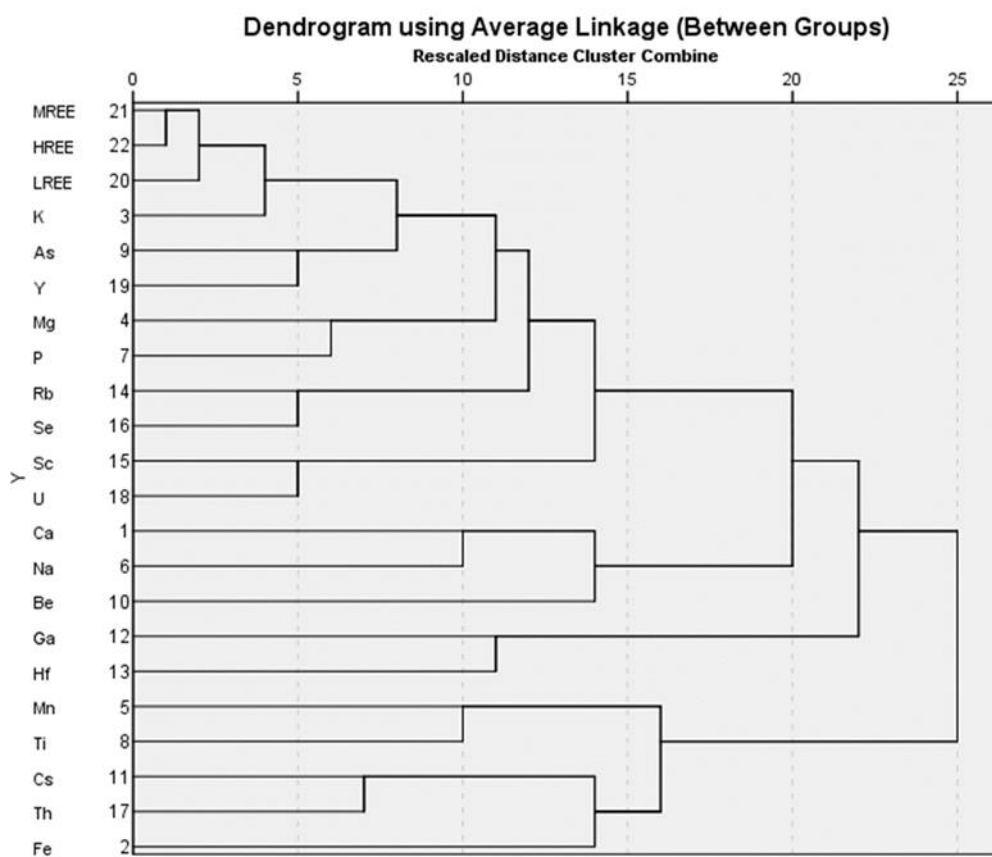
گروه A: عناصر نادر خاکی (REE) با عناصر موجود در این گروه که شامل Sc, Se, Pb, P, Mg, Y, As, K و U می‌باشند دارای رابطه مثبت هستند. و با عناصر K (۰/۹)، Y (۰/۷)، Se (۰/۶) دارای ضریب همبستگی قوی هستند. عنصر P معمولاً تمایل به مواد آلی و عنصر Se در بیشتر زغال‌سنگ‌ها با مواد آلی و به میزان کمتر با پیریت و گالن مرتبط است (Finkelman, 1994; Dai et al., 2006).

گروه B: عناصر Ca, Na, Be در این گروه قرار گرفته‌اند. عناصر نادر خاکی با Na همبستگی مثبت ضعیف و با عناصر Ca و Be ضریب همبستگی منفی دارند. ضریب همبستگی مثبتی نیز بین عنصر Ca با Mg و P وجود دارد که عامل آن را می‌توان کانی‌های کربناته کلسیت و دولومیت که با نتایج XRD همخوانی دارند، دانست. از طرف دیگر این عناصر اجزای اصلی کانی‌های فسفات هستند و معمولاً تمایل

به مواد آلی دارند در نتیجه کانی‌های فسفات‌ها با منشأ آلی را می‌توان منبعی برای عنصر Ca و P دانست (ربانی، ۱۳۹۱).

گروه C: عناصر نادر خاکی با عناصر موجود در این گروه که شامل Hf و Ga همبستگی مثبت ولی ضعیف را نشان می‌دهد.

گروه D: همه عناصر موجود در این گروه Fe, Th, Cs, Ti, Mn با عناصر نادر خاکی ضریب همبستگی خیلی ضعیف دارند به طوری که می‌توان گفت رابطه‌ای میان آن‌ها وجود ندارد.



شکل ۴-۱: دیاگرام خوشه‌ای عناصر اصلی، عناصر کمیاب و نادر خاکی (LREE, MREE, HREE) در نمونه‌های زغال سنگ معدن رضی.

Ca	1																							
Fe	0.0	1																						
K	0.0	0.2	1																					
Mg	0.7	0.0	0.5	1																				
Mn	0.0	0.3	-0.5	-0.6	1																			
Na	0.5	0.3	0.5	0.6	-0.4	1																		
P	0.4	0.1	0.1	0.7	-0.6	0.1	1																	
Ti	-0.1	0.0	-0.3	-0.1	0.5	-0.2	-0.3	1																
As	0.1	0.6	0.6	0.6	-0.5	0.7	0.5	-0.1	1															
Be	0.3	-0.6	-0.3	0.0	-0.1	0.4	-0.3	0.0	-0.3	1														
Cs	-0.3	0.3	-0.4	-0.2	0.2	-0.7	0.4	0.1	-0.1	-0.8	1													
Ga	-0.6	-0.1	0.1	-0.3	-0.4	-0.4	0.2	-0.5	0.1	-0.3	0.4	1												
Hf	-0.1	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2	-0.3	0.3	-0.8	-0.3	0.1	0.2	0.5	1											
Rb	0.1	-0.7	0.3	0.6	-0.8	0.1	0.5	-0.2	0.0	0.2	-0.2	0.1	0.2	1										
Sc	0.3	0.3	0.6	0.6	-0.1	0.1	0.4	0.1	0.4	-0.6	0.1	-0.2	-0.5	0.1	1									
Se	-0.4	-0.4	0.5	0.3	-0.7	0.0	0.3	-0.2	0.2	-0.1	0.0	0.3	0.2	0.8	0.0	1								
Th	-0.3	0.4	-0.2	-0.4	0.5	-0.5	-0.1	0.3	-0.2	-0.6	0.7	-0.1	0.0	-0.3	0.0	0.1	1							
U	0.2	0.2	0.5	0.4	-0.2	-0.2	0.5	-0.4	0.2	-0.8	0.4	0.2	0.1	0.1	0.8	0.1	0.2	1						
Y	0.0	0.3	0.6	0.7	-0.7	0.3	0.7	-0.2	0.7	-0.5	0.2	0.2	-0.1	0.4	0.5	0.6	0.1	0.5	1					
LREE	0.0	0.1	0.8	0.6	-0.8	0.5	0.3	-0.1	0.8	0.0	-0.4	0.2	-0.4	0.4	0.4	0.5	-0.5	0.2	0.7	1				
MREE	0.0	-0.2	0.8	0.6	-0.8	0.3	0.3	-0.2	0.5	-0.1	-0.3	0.3	-0.3	0.6	0.5	0.6	-0.5	0.3	0.7	0.9	1			
HREE	-0.1	-0.2	0.9	0.6	-0.8	0.3	0.2	-0.2	0.5	-0.1	-0.4	0.2	-0.2	0.6	0.5	0.7	-0.4	0.3	0.6	0.9	0.9	1		
	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Ti	As	Be	Cs	Ga	Hf	Rb	Sc	Se	Th	U	Y	LREE	MREE	HREE		

شکل ۴-۱۱: ضرایب همبستگی بدست آمده بین عناصر اصلی، کمیاب و نادر خاکی در لایه های زغالسنگی معدن رضی.

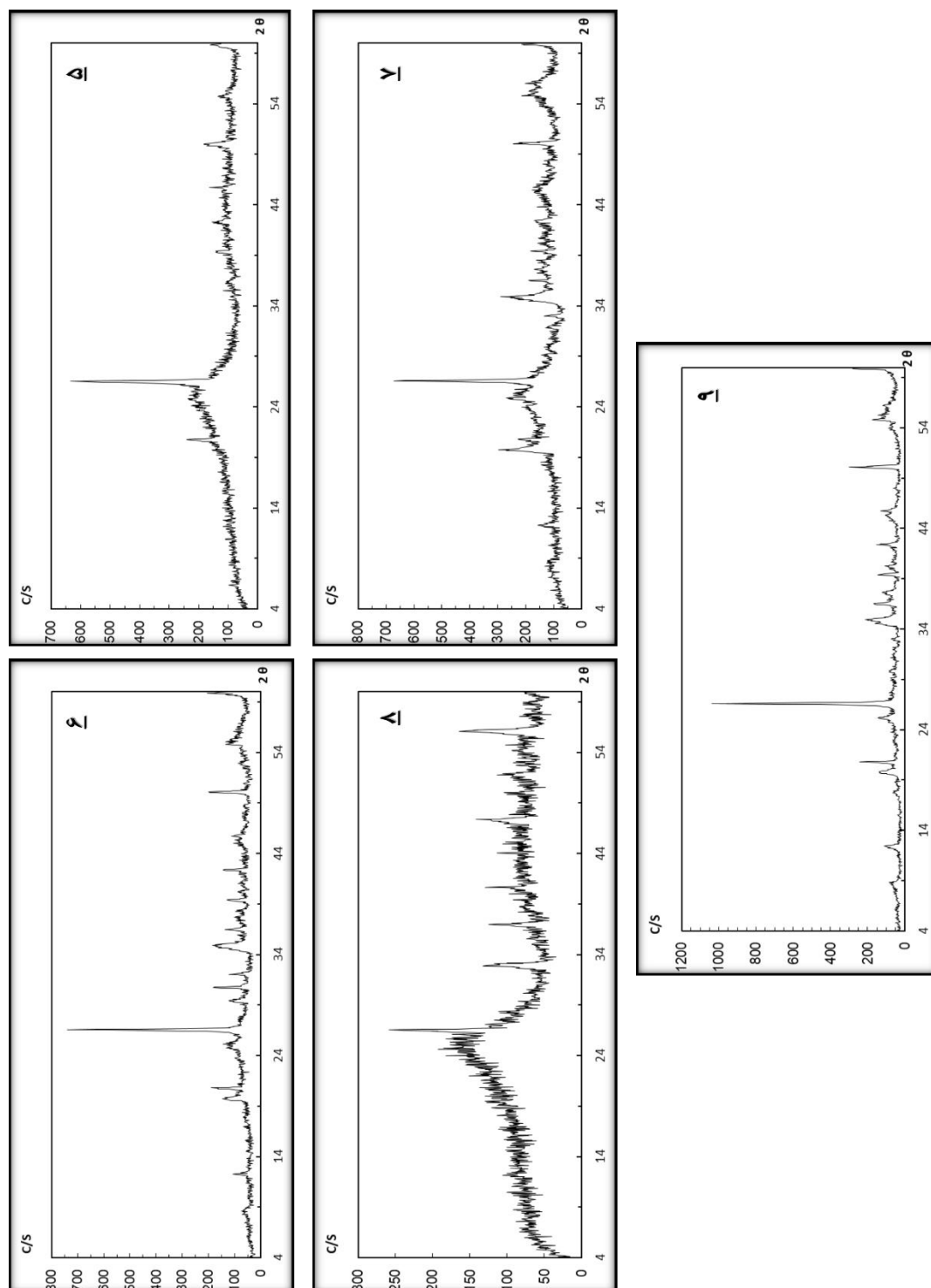
۴-۸ پتروگرافی غیر آلی - آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

همانطور که قبلاً گفته شد گرچه زغال سنگ به طور عمده از مواد آلی تشکیل شده است، اما اجزای معدنی موجود در زغال سنگ نیز، از نظر کاربرد زغال سنگ و همچنین اثرات زیست محیطی آن حائز اهمیت هستند. کانی شناسی غیر آلی یا معدنی زغال سنگ تابع محیط تشکیل و فرایندهایی است که در حین یا پس از تشکیل زغال سنگ بر آن اثر می گذارند. مهم ترین اجزا معدنی در زغال سنگ، کانی های اپی ژنتیکی هستند که در شکاف و شکستگی های پس از تشکیل زغال سنگ رسوب کرده اند. این مواد معدنی عبارت اند از سولفیدها، کربنات ها و کائولینیت. اینها کانی های رایج در زغال سنگ در ابعاد جزئی هستند. با این وجود، مواد معدنی سولفیدی می توانند تأثیر عمیقی بر کاربرد پذیری و اثرات زیست محیطی زغال سنگ داشته باشند، زیرا حاوی عناصر کمیاب خطرناک هستند. بیش از ۱۰۰ کانی معدنی در زغال سنگ شناسایی شده اند. با این حال، تنها تعداد کمی از آنها در اکثر نمونه های زغال سنگ رایج هستند.

ماهیت کانی های معدنی موجود در زغال سنگ را می توان با استفاده از روش آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار داد. این روش شناسایی برای کانی های رسی که به سختی توسط سایر روش ها قابل تشخیص هستند مهم است (Ward, 2001). از این روش برای تعیین کانی ها در نمونه های معدن رضی استفاده شد که نتایج آن در جدول ۴-۷ و شکل ۴-۱۲ آورده شده است. نتایج این آنالیز نشان دهنده حضور کانی های کوارتز، مسکوویت، ایلیت، کائولینیت، اناتاز و پیریت در نمونه های زغال سنگ معدن رضی و در نمونه شیل سنگ میزبان نیز نشان دهنده حضور کانی های مسکوویت، ایلیت، آلبیت و پیریت است.

جدول ۴-۷: کانی‌های مشاهده شده در لایه‌های زغال سنگی و شیل معدن رضی بر اساس آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD).

کانی‌های مشاهده شده	نمونه‌ها
کوارتز	۵
کوارتز، مسکوویت، ایلیت، کائولینیت، آنکريت، کلسیت، سیدریت	۶
کوارتز، مسکوویت، ایلیت، کائولینیت	۷
پیریت، کوارتز، ، آنتاز	۸
کوارتز، مسکوویت، ایلیت، کائولینیت ، آلبیت، پیریت	۹



شکل ۴-۱۲: نمودارهای پراش اشعه ایکس (XRD) زغال سنگ و شیل لایه‌های زغال سنگی معدن رضی.

کوارتز و کانی‌های رسی در همه نمونه‌های مورد مطالعه مشاهده گردید که مبین فراوانی این کانی‌ها در زغال‌سنگ‌های رضی است. کانی‌های کربناته چون کلسیت؛ سیدریت و آنکريت نیز در برخی نمونه‌های مورد مطالعه مشاهده گردید که نشان‌دهنده ورود فازهای کربناته در پس از تشکیل زغال‌سنگ است. کانی پیریت به عنوان مهم‌ترین کانی زیست‌محیطی و سولفیدی فقط در برخی نمونه‌های زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه مشاهده گردید که بیانگر فراوانی نسبتاً کم این کانی در زغال‌سنگ‌های معدن رضی است.

۹-۴ پتروگرافی آلی

زغال سنگ دارای ترکیب پیچیده‌ای است، به همین دلیل کانی شناسی زغال سنگ تنها منحصر به مطالعه اجزای آلی (ماسرال‌ها) نمی‌شود. لذا در این مطالعه بررسی کانی شناسی زغال سنگ در دو بخش؛ الف) پتروگرافی آلی، ب) پتروگرافی غیر آلی ارائه شده است. بررسی پتروگرافی و کانی‌شناسی زغال سنگ‌ها مانند دیگر سنگ‌های رسوبی با استفاده از روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد. کانی‌های موجود در زغال سنگ توسط میکروسکوپ‌های نوری معمولی، ریز سنج یونی یا میکروپروب و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) قابل شناسایی هستند. ماسرال‌های موجود در زغال‌سنگ‌ها توسط میکروسکوپ‌های نوری معمولی و پلاریزان مطالعه می‌شوند. در بررسی حاضر برای مطالعه اجزای زغال سنگ و آنالیز ماسرال‌ها از مقاطع صیقلی استفاده شده است.

۹-۴-۱ پتروگرافی آلی نمونه‌های زغال سنگ معدن رضی

در این مطالعه ارزیابی اجزای آلی زغال‌سنگ‌ها توسط میکروسکوپ انعکاسی Leica-DM4500 P LED با عدسی‌هایی با بزرگ‌نمایی ۱۰ و ۲۰ در نور سفید انجام شده است. مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهد که هر سه گروه ماسرالی ویتترینیت، اینترتینیت و لیپتینیت در لایه‌های زغال سنگ معدن رضی حضور دارند. در جدول ۴-۸ نتایج انعکاس ویتترینیت (RO %) در لایه‌های زغال سنگ رضی ارائه شده است.

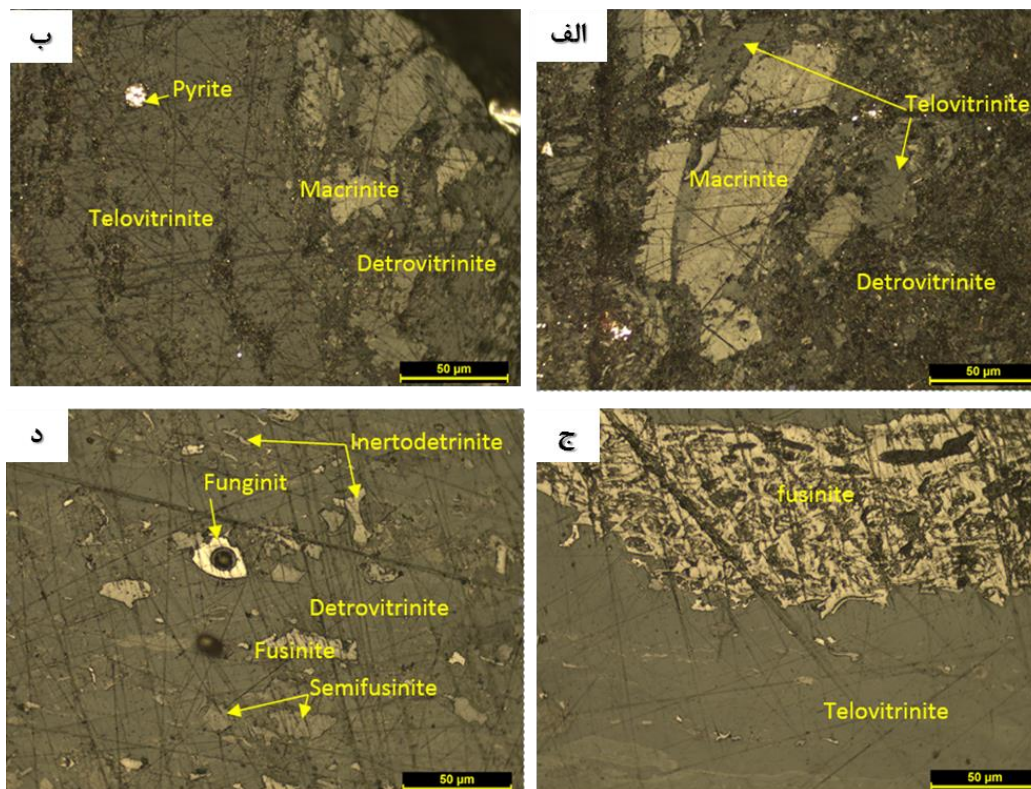
جدول ۴-۸: نتایج انعکاس ویتترینیت (RO %) در نمونه های مورد مطالعه.

No	Number of Reading	Vitrinite Reflectance (%)		
		Min.	Max.	Mean
1	110	0.948	1.164	1.081
2	106	0.869	1.172	1.061
3	117	0.957	1.193	1.101
4	100	0.843	1.192	0.996
5	104	0.885	1.211	1.117
6	112	0.913	1.287	1.145
7	114	0.808	1.158	1.035
8	120	0.889	1.126	1.027

۴-۹-۱-۱- گروه ویتترینیت

نتایج آنالیز پتروگرافی نشان می دهد که ویتترینیت گروه ماسرالی غالب در همه لایه های زغال سنگی معدن رضی بوده و شامل ماسرال های تلوویتترینیت (کولوتلینیت و تلینیت)، ژلوویتترینیت (کورپوژلینیت) و دتروویتترینیت (کالودترینیت) اشاره نمود.

کالوتلینیت ماسرال ویتترینیتی غالب بصورت یک زمینه خال دار و یکنواخت و باندهای نازک و ضخیم خاکستری رنگ در اتصال با دیگر اجزای زغال سنگ (ماسرال و مواد معدنی) و با بازتاب نوری بیشتر از ماسرال ویتترینیتی همراه در این زغال سنگها مشاهده می شود. کورپوژلینیت نیز به مقدار بسیار ناچیز در نمونه های مورد مطالعه دیده می شود. این ماسرال اغلب حفرات سلولی فوزینیت و سمی فوزینیت را پر می کند.



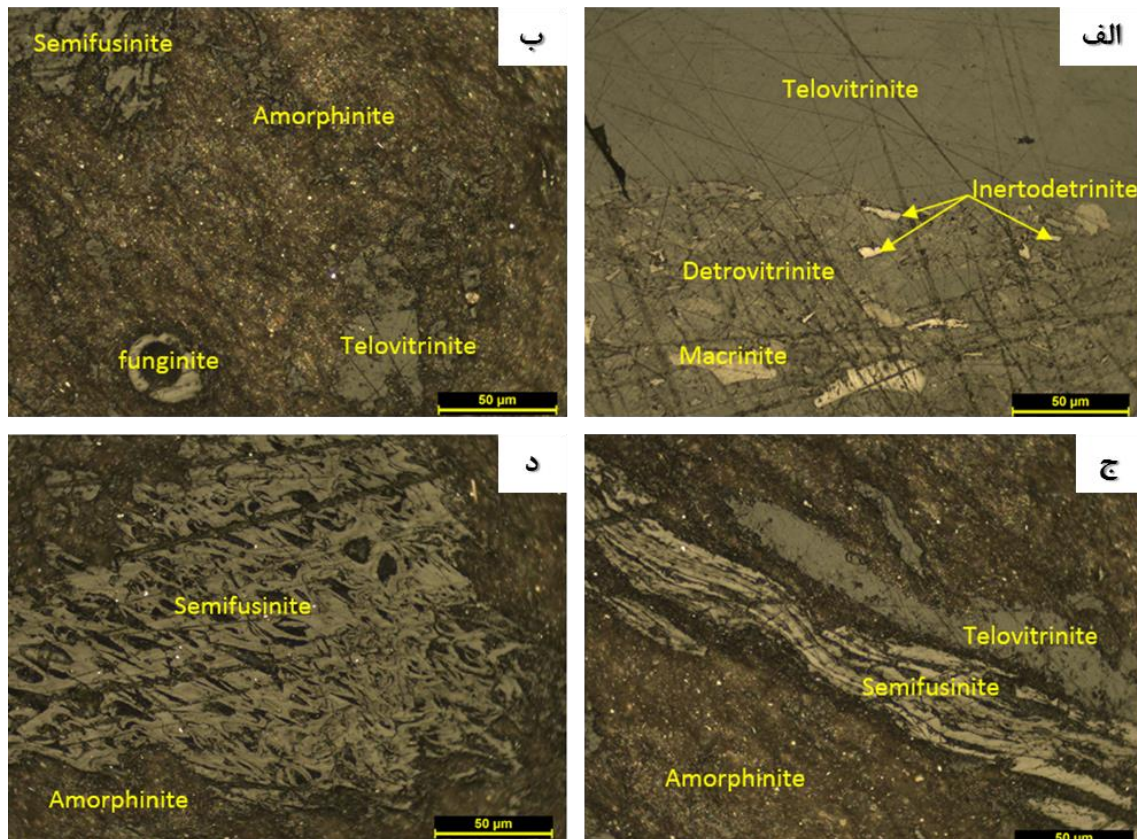
شکل ۴-۱۳: تصاویر میکروسکوپی ماسرال‌های گروه ویتترینیت لایه‌های زغال‌سنگی معدن رضی در نور سفید با استفاده از بزرگنمایی ۱۰ و ۲۰. الف) تلوویتترینیت که زمینه‌ای برای ماسرال‌های گروه اینترتینیت است. ب) کانی پیریت که در زمینه تلوویتترینیت همراه با ماسرال‌های اینترتینیت. ج) تلوویتترینیت که حفرات سلولی فوزینیت را پر کرده است. د) فانگینیت در زمینه ویتترینیتی.

۴-۹-۱-۲ گروه اینترتینیت

تمامی ماسرال‌های خانواده اینترتینیت در لایه‌های زغال‌سنگی رضی قابل مشاهده است. فوزینیت به صورت دیواره‌هایی با ساختار سلولی خوب حفظ شده و حفرات سلولی در این نمونه‌ها قابل مشاهده است. سمی فوزینیت (Semi-fusinite) نیز به میزان قابل توجهی در نمونه‌ها دیده می‌شود. این ماسرال‌ها به صورت دیواره‌های سلولی خوب تا نیمه حفظ شده و حفرات سلولی دیده می‌شود. سمی فوزینیت و فوزینیت به ترتیب فراوان‌ترین ماسرال‌های اینترتینیتی در نمونه‌های زغال‌سنگی معدن رضی هستند و بصورت لنزها و نوارهای دوکی شکل طویل دیده می‌شوند.

ماکرنیت بصورت یک زمینه فشرده بی‌شکل، باندها و لنزهای فاقد ساختمان سلولی دیده می‌شود. این ماسرال دارای رنگ خاکستری روشن تا سفید و در مواردی نیز به صورت قطعات مجزای بزرگ فاقد

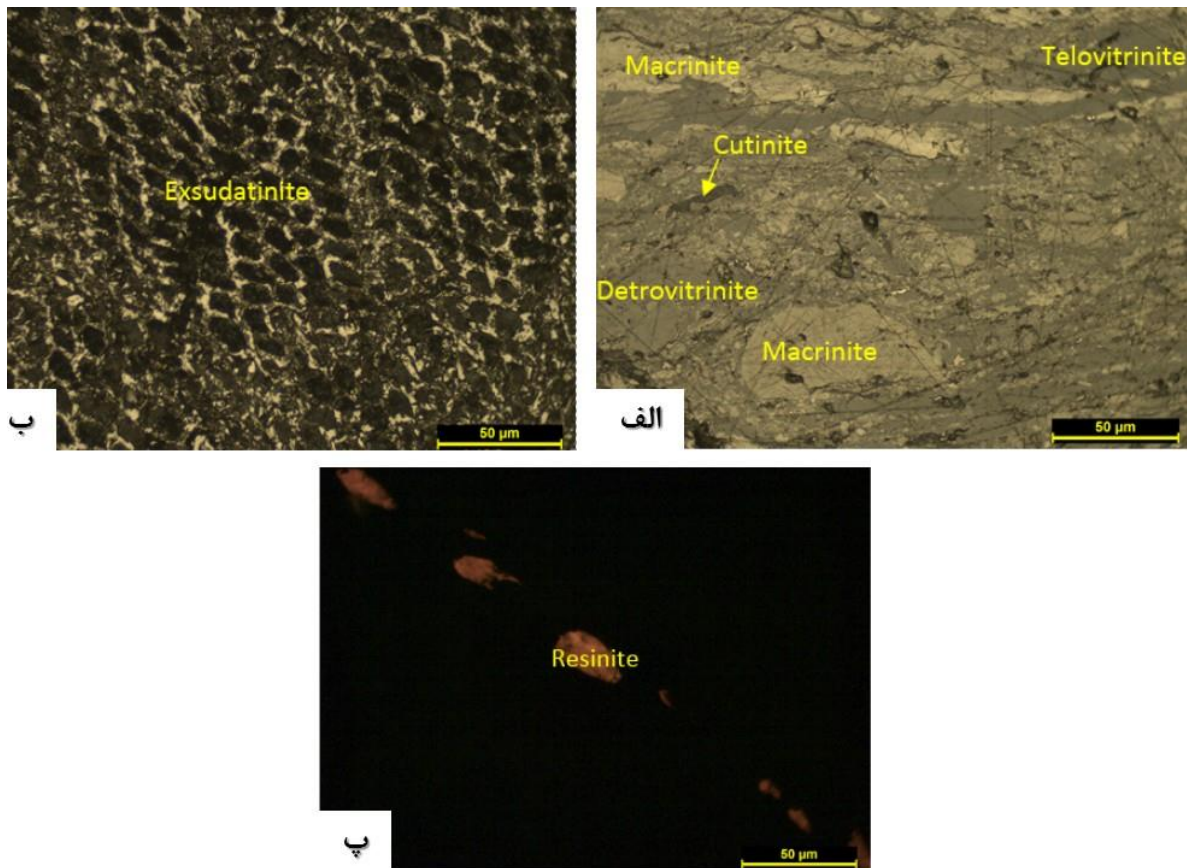
ساختمان سلولی با برجستگی بالا دیده می‌شود. ماسرال اینرتودترینیت نیز بصورت ذرات منفرد زاویه‌دار و پراکنده در زمینه ویتترینیت خاکستری دیده می‌شود.



شکل ۴-۱۴: تصاویر میکروسکوپی ماسرال‌های گروه اینرتینیت در نور سفید با استفاده از بزرگنمایی‌های ۱۰ و ۲۰. (الف) اینرتودترینیت در زمینه‌ای از تلوویتترینیت خاکستری. (ب) سمی فوزینیت و فانگینیت به همراه تلوویتترینیت. (ج) نوار طولی از سمی فوزینیت که رزینیت حفرات آن را پر کرده است. به همراه ماسرال تلوویتترینیت. (د) ماسرال سمی فوزینیت با دیواره‌های سلولی نیمه حفظ شده و برجستگی بالا.

۳-۱-۹-۴ گروه لیپتینیت

گروه ماسرالی لیپتینیت دارای کمترین فراوانی در میان سه گروه ماسرالی است. فقط در نمونه شماره ۳ ماسرال‌های کوتینیت، رزینیت و اگزوداتینیت از این گروه ماسرالی قابل مشاهده است. فراوانی این ماسرال‌ها در تمامی لایه‌های زغال سنگی بسیار کم است. ماسرال کوتینیت بصورت اجسام متراکم و با برجستگی بالا در نور سفید به رنگ خاکستری تیره تا سیاه و در نور فلورسانس به رنگ زرد دیده می‌شود. اگزوداتینیت نیز بصورت ماسرال ثانویه پر کننده منافذ و حفرات سلولی دیده می‌شود.



شکل ۴-۱۵: تصاویر میکروسکوپی ماسرال‌های لیپتینیتی لایه‌های زغال‌سنگی معدن رضی در نور سفید. الف) ماسرال کوتینیت با دیواره ضخیم در زمینه‌ای از تلوویتترینیت. ب) ماسرال اگزوداتینیت بصورت پرکننده منافذ و حفرات سلولی در زمینه تلوویتترینیت. پ) ماسرال رزینیت تخم مرغی شکل و بصورت پرکننده حفرات سلولی.

۴-۱۰ اثرات زیست محیطی معدنکاری زغال سنگ در منطقه رضی

در این پژوهش به منظور ارزیابی اثرات زیست محیطی معدنکاری در منطقه معدنی رضی بر محیط اطراف، از رسوبات بستر رودخانه مجاور معدن نمونه‌برداری شده و غلظت برخی فلزات سنگین به همراه خواص فیزیکوشیمیایی رسوبات اندازه‌گیری شد و در نهایت با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی شدت آلودگی فلزات در این رسوبات مورد ارزیابی قرار گرفت. در زیر به نتایج حاصل از این ارزیابی اشاره می‌شود:

۴-۱۱ بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوب

رفتار عناصر در رسوب معمولاً توسط ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی رسوب کنترل می‌شود. برخی از مهم‌ترین پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب، در جدول ۴-۹ آورده شده است.

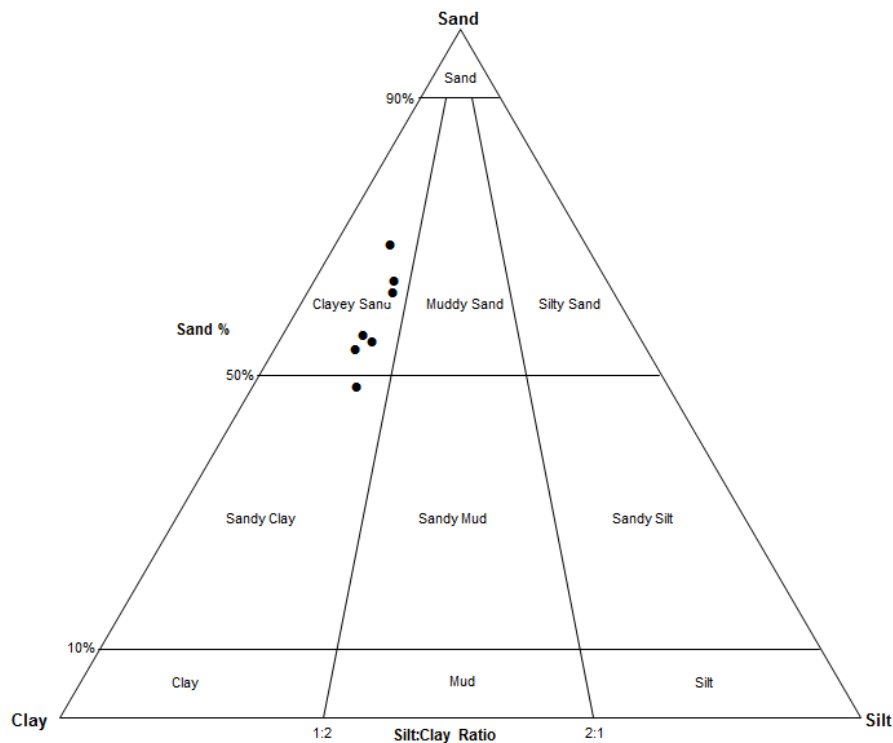
جدول ۴-۹: پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب

شماره نمونه	pH	دانه سنجی			ماده آلی (%)
		ماسه (%)	رس (%)	سیلت (%)	
۱	۷/۲۸	۵۵	۳۲	۱۳	۳/۳۶
۲	۸/۳۵	۴۶	۴۵	۹	۷/۱۱
۳	۸/۰۷	۶۲	۲۳	۱۵	۵/۱۰
۴	۸/۳۵	۵۳	۴۲	۵	۶/۰۵
۵	۸/۲۳	۷۱	۱۹	۱۰	۱۰/۲۵
۶	۸/۴۹	۶۶	۱۷	۱۷	۶/۱۱
۷	۷/۷۹	۵۸	۳۸	۴	۹/۳۲
بیشینه	۸/۴۹	۷۱	۴۵	۱۵	۱۰/۲۵
کمینه	۷/۷۹	۴۶	۱۷	۴	۳/۳۶
میانگین	۸/۰۱	۵۸/۷۱	۳۰/۸۵	۱۰/۴۹	۶/۱۲

۴-۱۱-۱ بافت نمونه‌های رسوب

یکی از پارامترهای مهم در انباشت و تمرکز فلزات در رسوبات بافت آن است. بافت رسوب نقش به سزایی در کنترل زیست دسترس‌پذیری، تمرکز و سمیت فلزات سنگین در رسوب ایفا می‌کند (Lin et al., 2008)، چرا که دارای نسبت سطح به حجم بالای برای جذب فلزات هستند. در این مطالعه برای طبقه‌بندی بافت رسوب از مثلث فولک (Folk, 1980) استفاده گردید (شکل ۴-۱ ب). رسوبات مورد مطالعه از نظر بافتی بیشتر از ذراتی در حد رس و ماسه تشکیل شده‌اند که از فرسایش بستر شیلی و ماسه‌سنگی (سازند شمشک) و همچنین زمین‌های جنگلی اطراف ناشی شده‌اند. با توجه به مثلث

طبقه‌بندی فولک (شکل ۴-۱۶) همه نمونه‌های رسوب (به غیر از یک نمونه) دارای بافت ماسه‌ای رسی (Clayey sand) هستند.

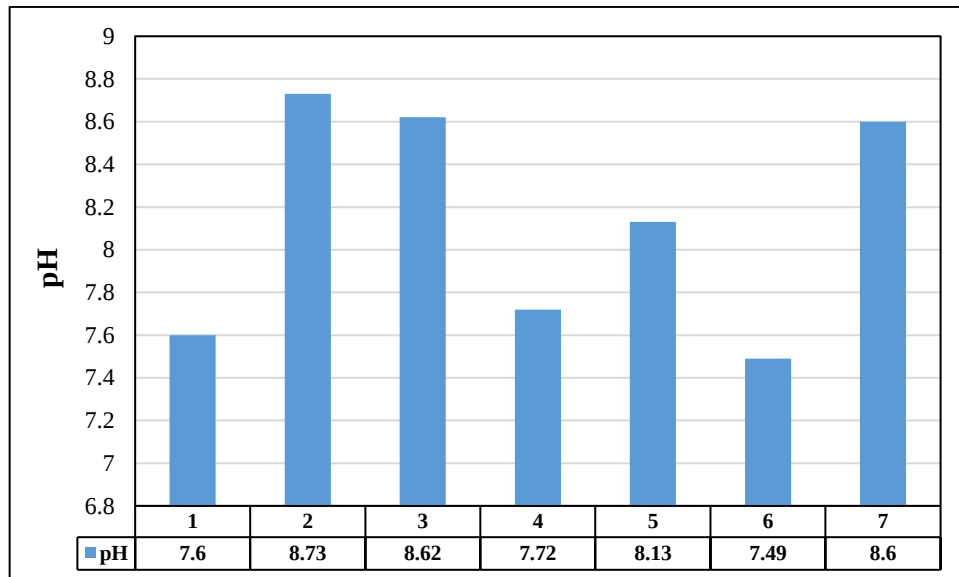


شکل ۴-۱۶: بافت نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بر اساس طبقه‌بندی فولک (Folk, 1980)

۴-۱۱-۲ pH نمونه‌های رسوب

pH و به عبارتی غلظت یون هیدروژن، از عوامل مؤثر بر تمرکز فلزات و پراکندگی فلزات در رسوبات است (Salomons, 1995). در شرایط pH اسیدی، معمولاً تحرک‌پذیری فلزات در رسوب، افزایش یافته و کمتر جذب اجزای رسوب می‌شوند و برعکس در شرایط قلیایی بیشتر فلزات تمایل به جذب و ته‌نشینی دارند. بر اساس نتایج بدست آمده، pH نمونه‌های رسوب مورد مطالعه از ۷/۴۹ تا ۸/۶۰ تغییر می‌کند (شکل ۴-۱۷). بر این اساس نمونه‌های مورد مطالعه در رده رسوبات نسبتاً قلیایی تا خنثی قرار می‌گیرند. با توجه به عدم وجود پیریت در باطله‌های معدن رضی و پتانسیل کم آنها برای تولید ذهاب اسیدی این pH قلیایی تا خنثی قابل توجیه به نظر می‌رسد. مطالعات اردجانی و همکاران (Doulati Ardejani et al., 2013) بر روی پتانسیل تولید ذهاب اسیدی باطله‌های معدن رضی نیز نشان داد که باطله‌ها

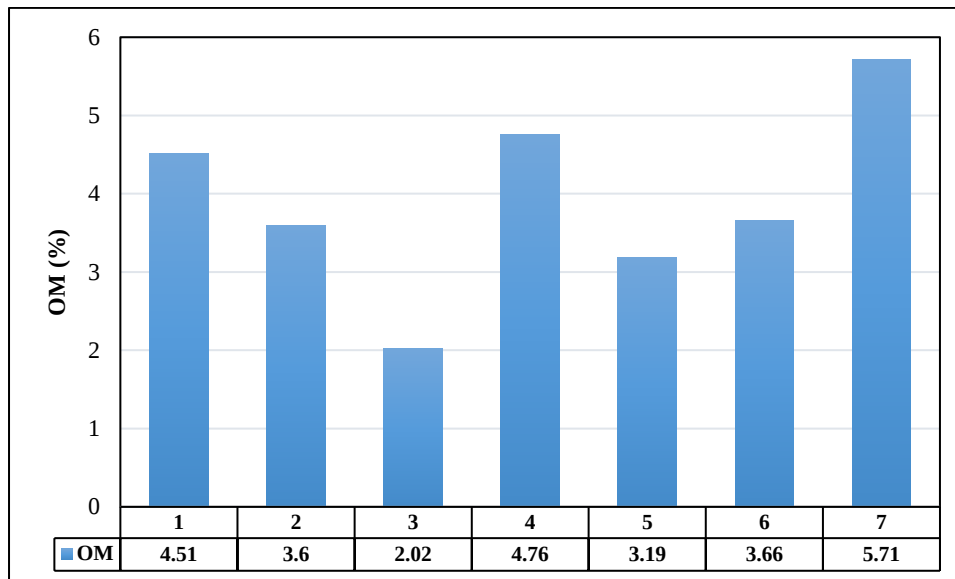
پتانسیل تولید اسید نداشته و آب خروجی از این باطله‌ها به دلیل وجود کم پیریت دارای خاصیت قلیایی هستند.



شکل ۴-۱۷: تغییر مقادیر pH در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

۴-۱۱-۳ درصد ماده آلی نمونه‌های رسوب

ماده آلی رسوب، از عوامل مهم در جذب فلزات سنگین در رسوبات است (Sherene, 2010). با توجه به جدول ۵-۱ میزان ماده آلی نمونه‌های رسوب از ۱/۲۶ تا ۳/۷۱ درصد (میانگین ۲/۲۴ درصد) تغییر می‌کند (شکل ۴-۱۸). بیشترین میزان ماده آلی مربوط به نمونه ۷ و کمترین آن متعلق به نمونه شماره ۳ است. بازه تغییرات ماده آلی در رسوبات اگرچه اندک است اما به طور کلی میزان ماده آلی در رسوبات مورد مطالعه نسبت به سایر رسوبات رودخانه ایی بالاتر است که دلیل آن اقلیم جنگلی و نیمه جنگلی منطقه اولنگ است. ضمن آنکه تخلیه باطله‌های زغال سنگ در ایستگاه‌های ۷ و ۴ باعث افزایش نسبی ماده آلی در رسوبات شده است.



شکل ۴-۱۸: تغییر میزان ماده آلی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

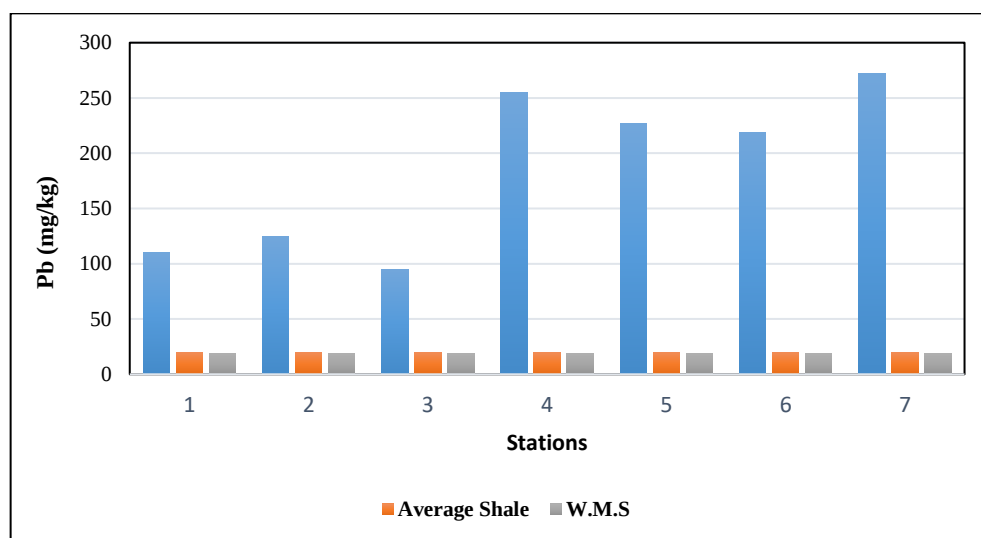
۴-۱۱-۴ تغییرات غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب

در جدول (۴-۲) غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده سرب، آرسینک، روی، مس، کروم و نیکل آورده شده است. غلظت فلزات سنگین در رسوبات مورد مطالعه، با غلظت میانگین جهانی رسوبات (World Mean Sediments, WMS) (Bowen, 1979) و همچنین با شیل میانگین (Turekian and Wedepohl, 1961) مقایسه شده است.

- سرب (Pb)

سرب به عنوان یکی از آلاینده‌های مهم فلزی از منابع مختلف طبیعی و یا انسان‌زاد وارد محیط‌های آبگین و رسوبات می‌شود. زغال‌سنگ‌ها و شیل‌های زغالی می‌توانند تا بیش از ۸۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب در ترکیب خود سرب داشته باشند. سرب ممکن است با هر دو بخش ارگانیک و غیر ارگانیک زغال‌سنگ همراه باشد. کانی گالن به مهم‌ترین شکل غیرآلی سرب در زغال‌سنگ‌ها است. با توجه به شکل (۴-۱۹)، غلظت سرب در رسوبات مورد مطالعه از ۷۱/۸۵ تا ۲۷۵/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. میانگین سرب در این نمونه‌های نزدیک حدود ۱۳۸/۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است که این غلظت از میانگین غلظت آن در رسوبات جهانی و همچنین شیل میانگین بیشتر است (شکل ۴-۱۹). بالاترین غلظت سرب

در ایستگاه‌های شماره ۴ و ۷ که محل تخلیه مستقیم باطله‌ها و زغال سنگ‌های دپو شده معدن رضی است مشاهده می‌شود. همانطور که قبلاً گفته شد، غلظت سرب در زغال سنگ‌های رضی ۲۰ تا ۸۱ میلی گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند که نسبت به زغال سنگ‌های جهانی ۵ برابر غنی‌شدگی نشان می‌دهد. بنابراین انباشت این زغال سنگ‌ها و آبشویی یا هوازدهی آن‌ها می‌تواند باعث بالا رفتن غلظت سرب در رسوبات مورد مطالعه شده باشد. ضمن آنکه سنگ بستر شیلی رودخانه نیز می‌تواند منشأ دیگر سرب در رسوبات مورد مطالعه باشد.

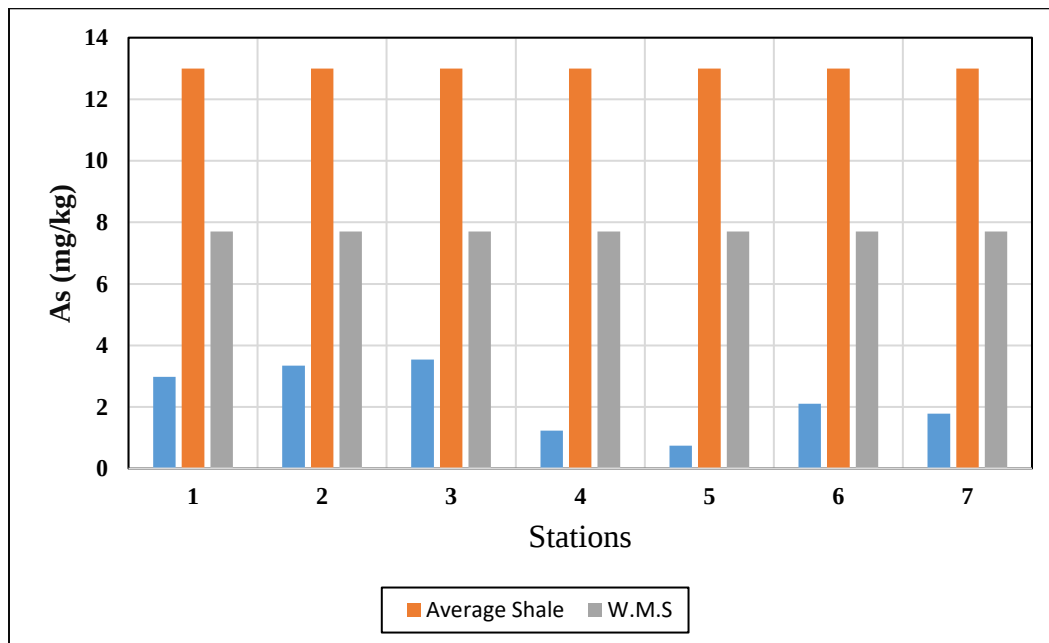


شکل ۴-۱۹: روند تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

- آرسنیک (As)

آرسینک شبه فلزی است که به طور گسترده در محیط زیست توزیع شده و غلظت آن در پوسته زمین از ۲/۵ تا ۵ mg/kg تغییر می‌کند (Praveena et al, 2010). در زغال سنگ‌هایی که حاوی پیریت فراوان هستند آرسنیک ممکن است به همراه پیریت (و به صورت آرسنوپیریت) یافت شود (Finkelman, 1994). در رسوبات مورد مطالعه غلظت آرسنیک بین ۰/۷۴ تا ۳/۵۴ میلی گرم بر کیلوگرم و میانگین آن حدود ۲/۲۴ میلی گرم بر کیلوگرم است (شکل ۴-۲۰). غلظت As در نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از میانگین رسوبات و همچنین شیل میانگین است. در بین نمونه‌های مورد مطالعه غلظت این شبه فلز بازه

گسترده ایی را در بر نمی گیرد و غلظت آن در همه ایستگاه های مورد مطالعه تقریباً مشابه یکدیگر است. بر این اساس منشأ آرسنیک در نمونه های رسوب را می توان طبیعی و با هواز دگی سنگ بستر شیلی مرتبط دانست. میانگین غلظت آرسنیک در زغال سنگ های جهانی حدود $8/3$ میلی گرم بر کیلوگرم است در صورتی که غلظت آن در زغال سنگ های رضی از این مقدار کمتر و در حد $3/8$ mg/kg است.

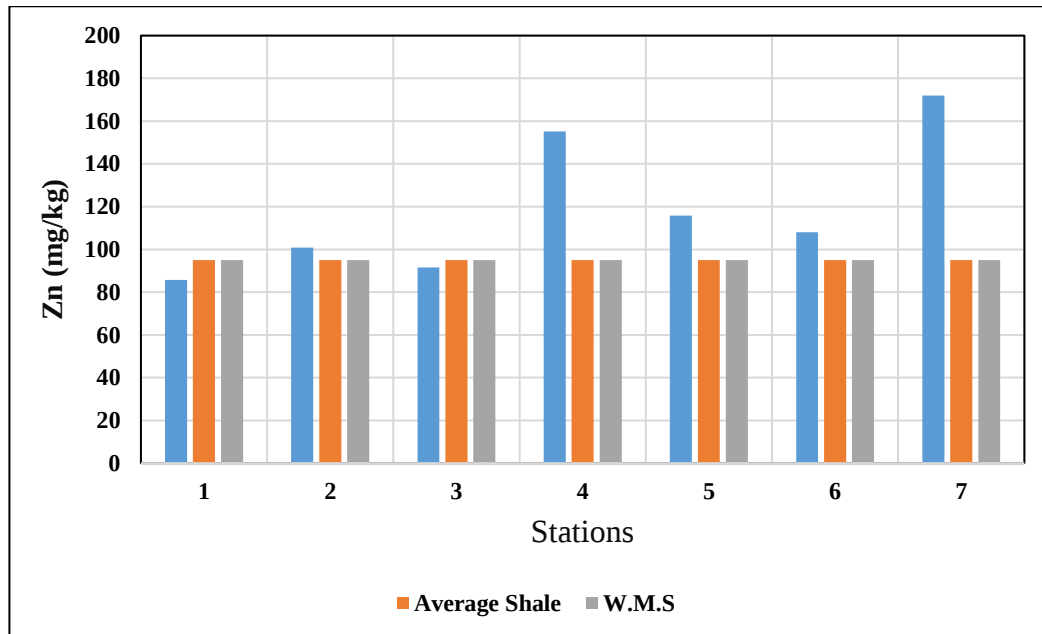


شکل ۴-۲۰: روند تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه های رسوب مورد مطالعه

- روی (Zn)

غلظت روی در پوسته زمین از $50 - 80$ mg/kg تغییر می کند (Bowen, 1979). این فلز در زغال سنگ معمولاً به صورت اسفالریت و یا در پیوند با کانی های رسی و کربناته دیده می شود (Finkelman, 1997). غلظت روی در زغال سنگ های جهانی ممکن است به بیش از 20000 میلی گرم بر کیلوگرم برسد. در نمونه های رسوب مورد مطالعه غلظت فلز روی از $106/7$ تا $185/1$ میلی گرم بر کیلوگرم تغییر می کند که میانگین آن از غلظت رسوبات جهانی و همچنین شیل میانگین بیشتر است. با توجه به شکل (۴-۲۱) غلظت این فلز در ایستگاه های ۴ و ۷ از سایر نقاط بیشتر است که این افزایش می تواند به تخلیه

باطله‌های زغال سنگ در این دو ایستگاه مربوط باشد. در سایر نقاط نیز غلظت Zn قابل مقایسه با غلظت آن در شیل است که نشان‌دهنده منشأ گرفتن از سنگ بستر شیلی (سازند شمشک) است.



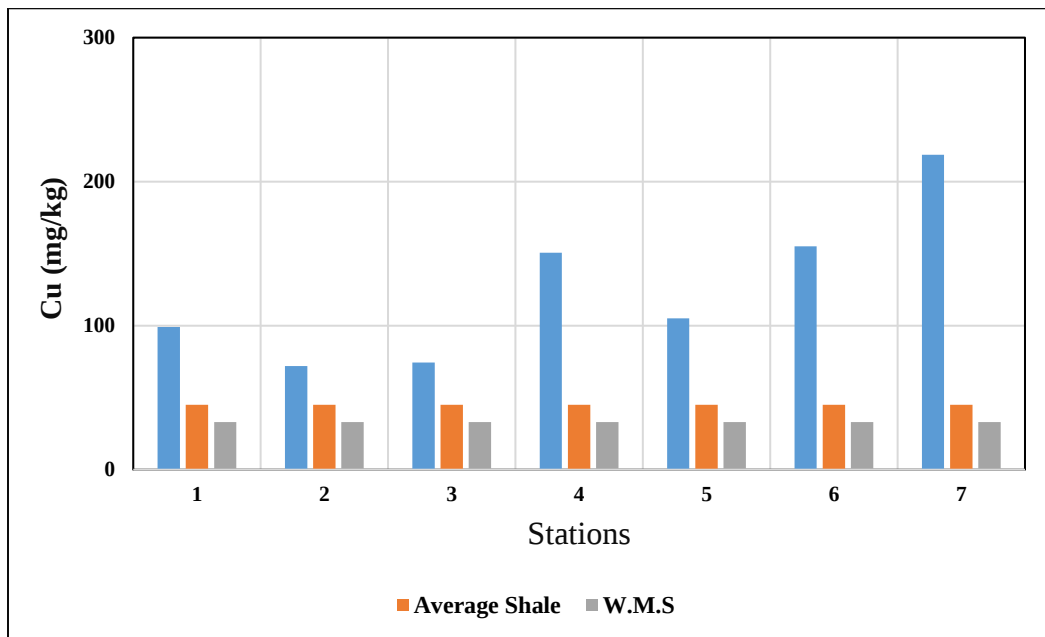
شکل ۴-۲۱: روند تغییرات غلظت روی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

- مس (Cu)

در پوسته بالایی زمین غلظت مس از ۷۵ - ۲۵ mg/kg تغییر می‌کند (Brown, 1979). در زغال سنگ‌های جهانی غلظت میانگین مس حدود ۱۶ میلی گرم بر کیلوگرم است در صورتی که در زغال سنگ‌های معدن رضی میانگین آن به بیش از ۲۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم می‌رسد. بنابراین زغال سنگ‌های رضی به نوعی دچار غنی‌شدگی نسبت به فلز مس شده‌اند. در زغال سنگ مس معمولاً به صورت کالکوپیریت و یا به صورت کمپلکس‌های ارگانومتالیک با مواد آلی یافت می‌شود (Orem and Finkelman, 2003).

با توجه به شکل (۴-۲۲)، غلظت مس در نمونه‌های رسوب از ۷۱/۸۸ تا ۲۱۸/۷۵ میلی گرم بر کیلوگرم متغیر است. میانگین غلظت مس در نمونه‌های مورد مطالعه حدود ۱۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم است که از میانگین جهانی رسوبات و همچنین شیل میانگین بیشتر است. غلظت این فلز مجدداً در دو ایستگاه

۴ و ۷ به طور نسبی از سایر نمونه‌ها بیشتر است. تخلیه و آبشویی باطله‌های معدنی و دپوهای زغال سنگ (با توجه به آب‌وهوای جنگلی منطقه) باعث انحلال و شستشوی این فلز از داخل آنها شده است. در سایر نقاط نمونه‌برداری غلظت فلز مس از میانگین آن در شیل بیشتر است.



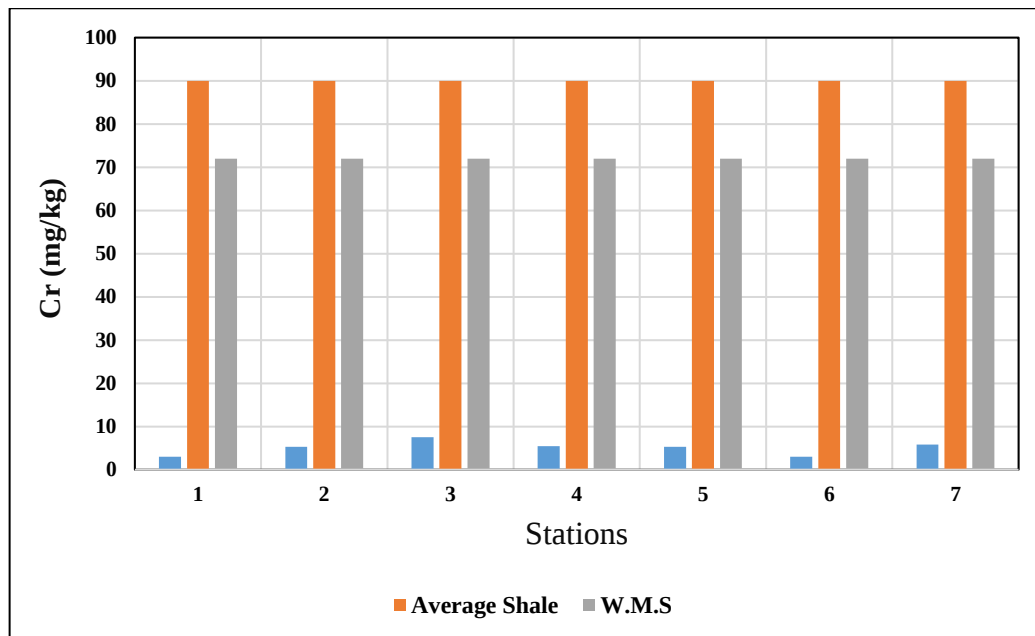
شکل ۴-۲۲: روند تغییرات غلظت مس در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

- کروم (Cr)

در پوسته زمین، میانگین غلظت کروم حدود 126 mg/kg است (Bowen, 1979). در زغال سنگ‌ها معمولاً مقدار کروم بسیار پایین است و به ندرت فاز اختصاصی خود را تشکیل می‌دهد. کروم در زغال سنگ‌ها و شیل‌ها بیشتر به صورت کمپلکس‌های آلی و یا به صورت جذب شده بر روی ذرات دانه‌ریز (کانی‌های رسی) یافت می‌شود.

در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه غلظت کروم بین $3/01$ تا $7/51$ میلی گرم بر کیلوگرم (میانگین $5/01$ میلی گرم بر کیلوگرم) تغییر می‌کند (شکل ۴-۲۳) که این مقدار از میانگین آن در شیل میانگین و همچنین رسوبات جهانی کمتر است. بازه تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های رسوب بسیار اندک است و حتی مقدار آن در نمونه شماره ۱ و ۷ نیز نسبتاً پایین است. اگرچه غلظت کروم در زغال سنگ‌های رضی بیشتر از زغال سنگ‌های جهانی است اما رخداد احتمالی آن به صورت فازهای مقاوم در برابر هوازدگی

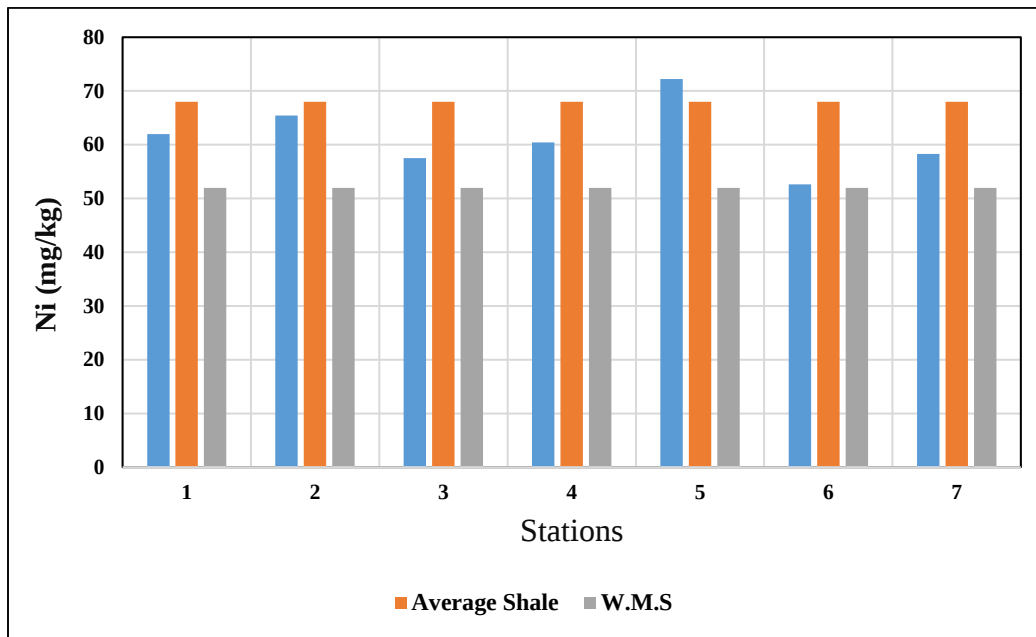
باعث شده است که این فلز دچار هوازدگی یا آبشویی نشود و به همین علت غلظت آن در رسوبات رودخانه ایی نیز پایین است.



شکل ۴-۲۳: روند تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

- نیکل (Ni)

متوسط غلظت نیکل در پوسته زمین حدود 20 mg/kg است (Brown, 1979). در زغال سنگ‌های جهانی مقدار نیکل معمولاً کمتر از 20 میلی گرم بر کیلوگرم است و اگر در مقادیر بالا یافت شود عمدتاً به همراه ترکیبات آلی و به مقدار کمی به همراه کانی‌های سولفیدی (مانند پیریت، اسفالریت و گالن دیده می‌شود (Finkelman, 1997). غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب مجاور معدن رضی از $64/52$ تا $72/24$ میلی گرم بر کیلوگرم (میانگین $53/85$ میلی گرم در کیلوگرم) تغییر می‌کند (شکل ۴-۲۴). مقایسه غلظت نیکل با غلظت این عنصر در میانگین جهانی رسوبات (52 kg/mg) نشان‌دهنده این است که غلظت نیکل در همه نقاط نمونه‌برداری کمی بیشتر از غلظت میانگین جهانی رسوبات و در حد شیل میانگین است. با توجه به روند یکنواخت و بازه کم غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب می‌توان منشأ آن طبیعی و به هوازدگی شیل‌های بستر رودخانه نسب داد.

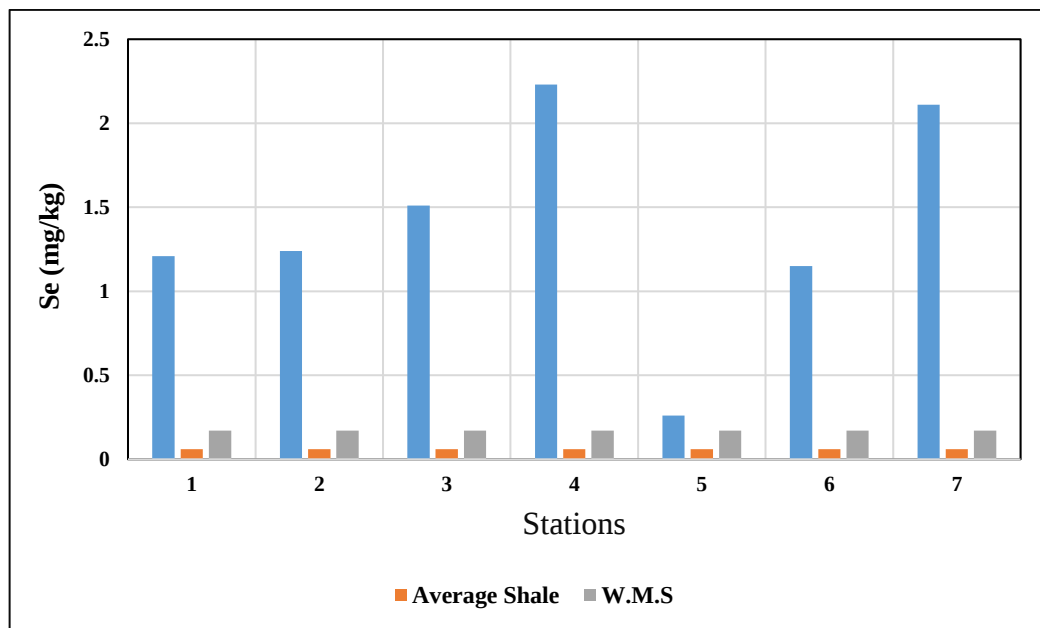


شکل ۴-۲۴: روند تغییرات غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

- سلیوم (Se)

سلیوم شبه‌فلزی است که در مقادیر اندک آلاینده‌های به حساب نمی‌آید اما در مقادیر بالا این فلز همچون سایر فلزات سنگین سمی بوده و آلاینده در نظر گرفته می‌شود. زغال سنگ و معادن آن می‌توانند یکی از منابع بالقوه ورود سلیوم به محیط پیرامونی باشند. این فلز در زغال سنگ به صورت جانشینی ایزومورفی در داخل کانی‌های سولفیدی مانند پیریت و یا به صورت کمپلکس‌های ارگانو متالیک یافت می‌شود (Orem and Finkelman, 2003).

در پوسته زمین و رسوبات جهانی مقدار میانگین سلیوم به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۴۲ میلی گرم بر کیلوگرم است (Wedepohl, 1969). در رسوبات منطقه رضی غلظت این شبه‌فلز از ۰/۵۱ تا ۴/۲۳ میلی گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (شکل ۴-۲۵) که نسب به مقادیر آن در شیل و رسوبات میانگین بیشتر است. غلظت سلیوم مجدداً در دو ایستگاه شماره ۴ و ۷ به شکل قابل توجهی از سایر ایستگاه‌ها بالاتر است. با توجه به تخلیه مستقیم باطله‌های معدن و همچنین وجود دپوی زغال سنگ در مجاور این دو ایستگاه منشأ Se در این دو ایستگاه را می‌توان به فروشست این فلز از باطله‌های زغال سنگ نسبت داد.



شکل ۴-۲۵: روند تغییرات غلظت سلیوم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

۴-۱۲ ارزیابی آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی

به منظور تعیین درجه و شدت آلودگی رسوبات مورد مطالعه از شاخص‌های ژئوشیمیایی ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor) و ضریب زمین انباشت (Geo-accumulation index) استفاده گردید، که در زیر به شرح آنها پرداخته می‌شود.

۴-۱۲-۱ ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

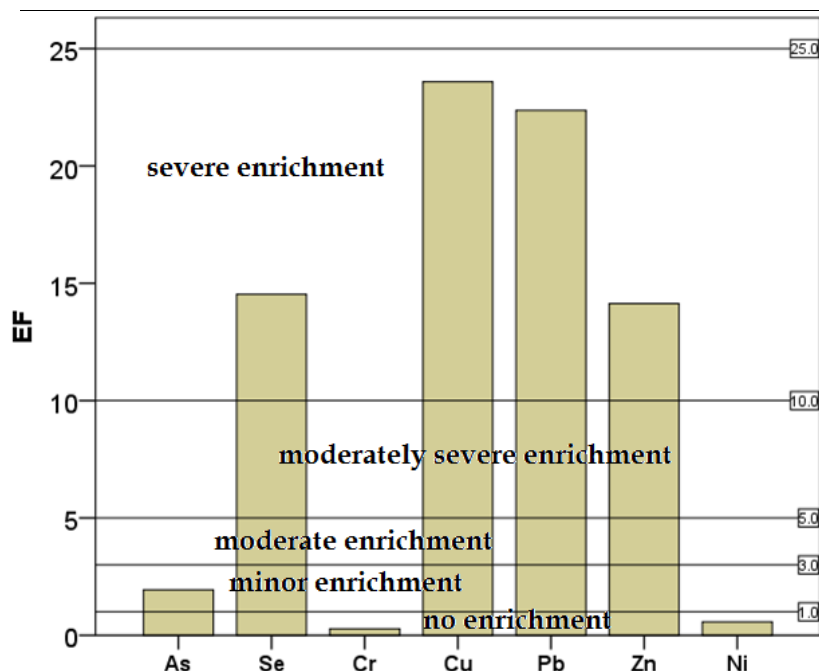
در محاسبه ضریب غنی‌شدگی از غلظت میانگین عناصر در پوسته بالائی (Bowen, 1979) استفاده گردید و عنصر اسکاندیم (Sc) به عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد. ضریب غنی‌شدگی فلزات مورد مطالعه در جدول (۴-۱۰) و نمودار آن در شکل (۴-۲۶) آورده شده است.

با توجه به جدول (۴-۱۰) ضریب غنی‌شدگی برای شبه‌فلز آرسنیک از ۰/۶۴ تا ۳/۰۶ تغییر می‌کند و از این نظر این عنصر در رده‌های غنی‌شدگی کم قرار می‌گیرد. کمترین میزان غنی‌شدگی مربوط به ایستگاه ۵ است که در رده بدون غنی‌شدگی قرار دارد که می‌تواند دلیلی بر منشأ عمدتاً غیرطبیعی آرسنیک رسوبات مورد مطالعه باشد. بیشترین ضریب غنی‌شدگی عنصر سلیوم در ایستگاه‌های ۷ و ۴

در رده غنی‌شدگی شدید قرار می‌گیرد که می‌تواند به منشأ عمدتاً غیرطبیعی کادمیم در این نقاط مربوط باشد. کادمیم در سایر نقاط غنی‌شدگی نسبتاً شدید نشان می‌دهد. ضریب غنی‌شدگی برای عنصر کروم از ۰/۱۴ تا ۰/۵۳ تغییر می‌کند و از این نظر در رده‌های غنی‌شدگی اندک تا بدون غنی‌شدگی قرار می‌گیرد. ضریب غنی‌شدگی برای فلز مس نیز از ۱۳/۵۶ تا ۴۱/۲۷ متغیر است. این فلز در ایستگاه‌های ۴ و ۷ از لحاظ غنی‌شدگی در رده شدید قرار دارد.

جدول ۴-۱۰: مقادیر ضریب غنی‌شدگی برای فلزات در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

Station	As	Se	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni
1	2.58	13.99	0.14	18.70	32.52	10.07	0.58
2	2.89	12.8	0.53	13.56	14.719	14.03	0.61
3	3.06	15.58	0.35	14.05	18.29	15.23	0.54
4	1.06	23.01	0.25	28.44	30.02	17.47	0.56
5	0.64	2.68	0.24	19.82	26.74	13.94	0.68
6	1.82	11.87	0.14	29.26	25.80	11.97	0.49
7	1.54	21.78	0.27	41.27	8.47	16.21	0.54



شکل ۴-۲۶: میانگین ضریب غنی‌شدگی برای فلزات مختلف در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

برای فلز سرب و روی نیز ضریب غنی‌شدگی نشان‌دهنده غنی‌شدگی شدید تا متوسط شدید است. بالاترین ضرایب غنی‌شدگی برای این دو فلز در دو ایستگاه ۴ و ۷ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بالا رفتن غیرطبیعی این دو فلز در اثر تخلیه باطله‌های معدنی است.

به‌طور کلی مقایسه میانگین ضرایب غنی‌شدگی نشان می‌دهد که برای فلزات مختلف میزان غنی‌شدگی از ۰/۲۱ تا ۴۱/۲۷ تغییر می‌کند. در این میان ضریب غنی‌شدگی کروم، نیکل و آرسنیک در محدوده غنی‌شدگی اندک تا متوسط قرار می‌گیرد. برای چهار فلز دیگر یعنی سرب، روی و سلیوم و مس ضریب غنی‌شدگی در رده خیلی شدید است. در چارچوب داده‌های موجود می‌توان منشأ احتمالی فلزات کروم، نیکل و آرسنیک در نمونه‌های رسوب را عمدتاً طبیعی و منشأ فلزات دیگر را عوامل انسان‌زاد مرتبط با فعالیت معدنکاری دانست.

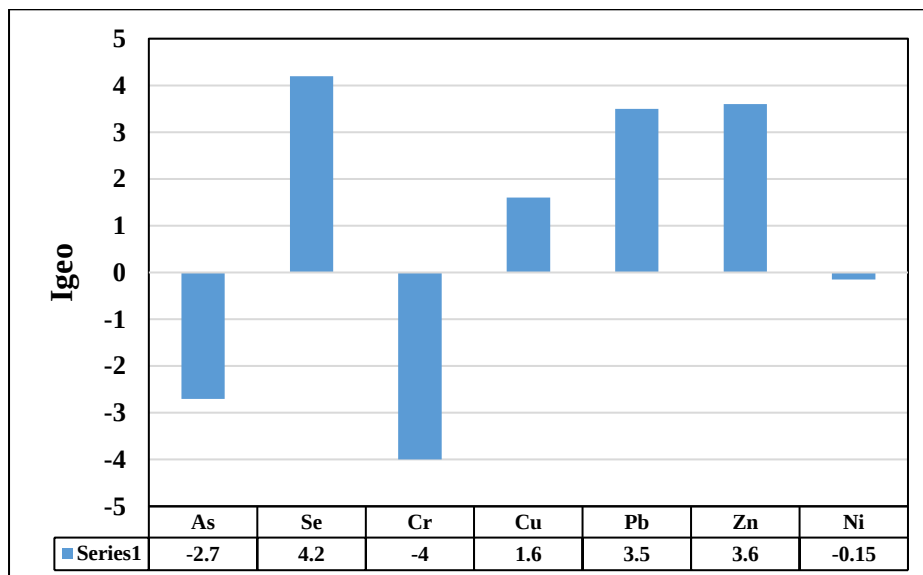
۴-۱۲-۲ ضریب زمین‌انباشت (Geo-accumulation index)

به منظور محاسبه شاخص زمین‌انباشت از غلظت میانگین فلزات در شیل و از معادله (۳-۶) استفاده شد (جدول ۴-۱۱) و نمودار تغییرات آن رسم گردید (شکل ۴-۲۷). شبه‌فلز آرسنیک در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری دارای شاخص زمین‌انباشت منفی است، دو فلز کروم و نیکل نیز تقریباً در همه ایستگاه‌ها دارای شاخص زمین‌انباشت منفی و یا نزدیک به صفر هستند. این امر نشان می‌دهد که نمونه‌های رسوب مورد مطالعه نسبت به این سه فلز غیرآلوده هستند. شاخص زمین‌انباشت فلز روی در ۷ ایستگاه مورد مطالعه مثبت بدست آمد و مقادیر آن از ۲/۶۳ تا ۴/۸۵ تغییر می‌کند با توجه به رده‌بندی زمین‌انباشت که توسط مولر (Muller, 1969) ارائه شده است رسوبات مورد مطالعه نسبت به فلز روی در وضعیت آلودگی متوسط تا شدید قرار می‌گیرد. برای فلز سرب نیز همین وضعیت وجود دارد و بالاترین مقادیر Igeo در ایستگاه‌های شماره ۷ و ۴ مشاهده می‌شود که مبین آلودگی شدید در این دو نقطه و آلودگی متوسط در سایر نقاط نمونه‌برداری است. برای دو فلز سلیوم و مس مقادیر زمین‌انباشت از ۲/۱۱ تا ۵/۲۱ (برای Se) و ۰/۶۷ تا ۳/۷۴ (برای Cu) تغییر می‌کند. این مقادیر نشان‌دهنده

آلودگی شدید برای سلیوم و آلودگی متوسط تا شدید برای فلز مس در بیشتر ایستگاه‌های نمونه‌برداری است. این مسئله بیانگر انباشت این فلزات در اثر تخلیه باطله‌های معدنی زغال سنگ بویژه در دو ایستگاه ۴ و ۷ است. با توجه به میانگین مقادیر Igeo بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که رسوبات مورد مطالعه به طور کلی نسبت به سه فلز آرسنیک، نیکل و کروم در شرایط غیرآلوده و نسبت به چهار فلز سلیوم، سرب، روی و مس در شرایط آلودگی متوسط تا شدیدی قرار دارند.

جدول ۴-۱: ضریب زمین انباشت فلزات برای نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

Station	As	Se	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni
1	-2.12	4.33	-4.89	1.13	3.78	3.16	-0.13
2	-1.96	4.36	-2.99	0.67	2.64	3.64	-0.05
3	-1.87	4.65	-3.58	0.72	2.95	2.76	-0.24
4	-3.40	5.21	-4.04	3.74	3.66	4.96	-0.17
5	-4.13	2.11	-4.09	1.22	3.50	2.63	0.08
6	-2.63	4.26	-4.90	1.78	3.45	3.41	-0.36
7	-2.86	5.13	-3.95	2.28	4.84	4.85	-0.22



شکل ۴-۲۷: میانگین ضریب زمین انباشت برای فلزات مختلف در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

فصل پنجم



نتیجہ گیری و پیشہادہا



۵-۱ نتیجه گیری

در این فصل مطالب گفته شده در فصول گذشته جمع بندی شده و نتایج حاصل از آزمایشات و اندازه گیری هایی انجام گرفته در این پژوهش به صورت خلاصه مورد اشاره قرار می گیرد. در انتها نیز پیشنهادهایی برای مطالعات آتی و تکمیلی ارائه خواهد شد.

- مطالعات پتروگرافی آلی انجام گرفته بر رویی نمونه های زغال سنگ معدن رضی نشان دهنده حضور هر سه گروه ماسرالی در لایه های زغال سنگی اثبات شده است. ویتترینیت با فراوانی بالا گروه ماسرالی غالب در میان سایر گروه ها بوده و شامل ماسرال های کالودترینیت، کالوتلینیت و کورپوژلینیت است. این زغال سنگ ها به واسطه فراوانی گروه ماسرالی ویتترینیت از خاصیت کک شوندگی خوبی برخوردار هستند. گروه اینترتینیت از لحاظ مقدار دارای گستره کمتری بوده و شامل ماسرال های فوزینیت، سمی فوزینیت، فانگینیت و ماکرینیت است. ماسرال های فوزینیت و سمی فوزینیت فراوان ترین ماسرال های این گروه هستند. ماکرینیت در نمونه های مورد مطالعه بسیار اندک دیده می شود. کمترین درصد حجمی متعلق به گروه ماسرالی لیپتینیت شامل ماسرال های کوتینیت، رزینیت و اگزوداتینیت می باشد.

- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه زغال سنگ نشان دهنده حضور کانی های کوارتز، مسکوویت، ایلیت، کائولینیت و پیریت در لایه های زغال سنگی معدن رضی هست که بیشترین حضور در طیف های XRD متعلق به کوارتز و کانی های رسی بوده که بیانگر فراوانی این کانی ها در زغال سنگ رضی است. حضور کانی های سیدریت و آنکرتیت در برخی از نمونه ها نشانگر ورود فاز کربناته بعد از ته نشست لایه های زغال سنگی است. در نمونه شیل در برگیرنده لایه های زغال سنگ کانی های مسکوویت، ایلیت، آناتاز، آلبیت و پیریت مشاهده شده است. پیریت نیز به عنوان مهم ترین کانی زیست محیطی فراوانی نسبتاً کمی دارد.

- آنالیز نمونه های زغال سنگ رضی بیانگر میزان بالای اکسیدهای اصلی SiO_2 و Al_2O_3 , Fe_2O_3 نسبت

به سایر اکسیدها در لایه‌های زغال‌سنگی است. عناصر TiO_2 , MgO , K_2O , CaO از فراوانی متوسطی در زغال‌سنگ‌ها برخوردار هستند و کمترین فراوانی نیز متعلق به عناصر Na_2O , MnO و P_2O_5 است. اکسیدهای اصلی SiO_2 و Al_2O_3 , K_2O با درصد خاکستر (% Ash) رابطه مثبت قوی دارند که می‌تواند به دلیل حضور کوارتز و کانی‌های رسی و احتمال وجود کانی‌های رسی پتاسیم دار مانند ایلیت باشد. که در مطالعات XRD به اثبات رسیده است. همچنین ارتباط مستقیمی میان مقادیر Fe_2O_3 و P_2O_5 با REE در محیط‌های رسوبی وجود دارد زیرا این عناصر قرابت ژئوشیمیایی تنگاتنگی در فرایندهای رسوب‌گذاری و سنگ‌شدگی رسوبات نشان می‌دهند.

- غلظت عناصر کمیاب Ba, Cu, Se, Th, Ti, V, W در نمونه‌های زغال‌سنگ رضی بالاتر از ppm ۱۰۰ و در مقابل غلظت عناصر As, Be, Cs, Mo, Sb, Sn, U حتی از ppm ۱۰ هم کمتر است. بر اساس تقسیم‌بندی دای و همکاران (۲۰۱۲)، عناصر کمیاب Se, W و Th, Cu در لایه‌های زغال‌سنگی به ترتیب غنی‌شدگی غیرمعمول و مهم و عناصر کمیاب Pb, Hf, Co دارای غنی‌شدگی نرمال هستند. در مقایسه با زغال‌سنگ‌های جهان ضریب غنی‌شدگی این عناصر از ۰/۲ تا ۲۲۹/۴۸ تغییر می‌کند. در نمونه شیل؛ ضریب غنی‌شدگی نسبت به UC از ۰/۰۵ تا ۱۷۷/۴۳ متغیر بوده که بیشترین غنی‌شدگی مربوط به عنصر Se است.

- عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک شامل As, Cr, Cu, Se, Ni, Pb, Zn در لایه‌های زغال‌سنگی معدن رضی نسبت به کلارک زغال‌سنگ‌های جهان دارای غنی‌شدگی بالا می‌باشند. از بین این عناصر تنها As نسبت به زغال‌سنگ‌های جهان ضریب غنی‌شدگی کمتر از یک دارد و سایر عناصر نسبت به این زغال‌سنگ‌ها غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهند.

در نمونه شیل معدن رضی، به استثنای عنصر Se با غنی‌شدگی غیرمعمول، بقیه عناصر غنی‌شدگی در حد زمینه مرجع را نشان می‌دهند.

- مقدار متوسط مجموع عناصر نادر خاکی $\sum REE$ در معدن رضی ۴۳۹/۹۹ ppm است که این مقدار

خیلی بیشتر از مجموع فراوانی عناصر نادر خاکی در کندریت‌ها ($2/25 \text{ ppm}$)، کلارک زغال سنگ‌های جهان ($68/5 \text{ ppm}$)، زغال سنگ‌های چین ($137/9 \text{ ppm}$) و زغال سنگ‌های آمریکا ($62/1 \text{ ppm}$) است.

- الگوی توزیع عناصر نادر خاکی بهنجار شده نسبت به کندریت‌ها برای نمونه‌های زغال سنگی مورد مطالعه بیانگر غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک (LREE) نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) است. غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک نشان‌دهنده تشکیل زغال سنگ‌ها در یک محیط آب شیرین مانند محیط‌های دریاچه ایی است.

- پارامترهای محاسبه شده $(La/Lu)_N$ ، $(La/Sm)_N$ و $(Gd/Lu)_N$ غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سبک را نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه تأیید می‌نماید. عناصر Eu دارای آنومالی مثبت در زغال سنگ‌های مورد مطالعه است که نشان می‌دهد که زغال سنگ‌ها در یک محیط احیایی با فوگاسیته پایین اکسیژن ته‌نشین شده‌اند.

- تحلیل خوشه‌ای داده‌های ژئوشیمیایی زغال سنگ‌های رضی، همبستگی مثبت قوی REE را با عناصر $Ca, Na, Be, Y, K, Sc, Pb, P, Mg, U, As$ و همبستگی مثبت متوسط REE را با عناصر Mn, Ti, Cs, Th, Fe نشان می‌دهد.

- نتایج حاصل از اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب برداشت شده از رودخانه مجاور معدن نشان می‌دهد که pH این نمونه‌ها از $7/49$ تا $8/60$ تغییر می‌کند. این pH قلیایی به دلیل وجود مقدار کم پیریت در زغال سنگ‌ها و همچنین وجود فازهای کربناته در زغال سنگ‌ها است.

- بازه تغییرات ماده آلی در رسوبات اگرچه اندک است اما به طور کلی میزان ماده آلی در رسوبات مورد مطالعه نسبت به سایر رسوبات رودخانه‌ایی بالاتر است که دلیل آن اقلیم جنگلی و نیمه جنگلی منطقه اولنگ است.

- بررسی غنی‌شدگی و غلظت شش فلز بالقوه سمی (As, Cr, Se, Ni, Pb, Zn) در نمونه‌های رسوب

مورد مطالعه نشان داد که میانگین ضرایب غنی‌شدگی برای این فلزات از ۰/۲۱ تا ۴۱/۲۷ تغییر می‌کند. در این میان ضریب غنی‌شدگی کروم، نیکل و آرسنیک در محدوده غنی‌شدگی اندک تا متوسط قرار می‌گیرد. برای چهار فلز دیگر یعنی سرب، روی و سلیوم و مس ضریب غنی‌شدگی در رده خیلی شدید است. در چارچوب داده‌های موجود می‌توان منشأ احتمالی فلزات کروم، نیکل و آرسنیک در نمونه‌های رسوب را عمدتاً طبیعی و منشأ فلزات دیگر را عوامل انسان‌زاد مرتبط با فعالیت معدنکاری دانست.

- بر اساس محاسبه شاخص زمین‌انباشت نمونه‌های رسوب می‌توان نتیجه گرفت که رسوبات مورد مطالعه به طور کلی نسبت به سه فلز آرسنیک، نیکل و کروم در شرایط غیر آلوده و نسبت به چهار فلز سلیوم، سرب، روی و مس در شرایط آلودگی متوسط تا شدیدی قرار دارند.

۵-۲ پیشنهادها

- با توجه به غلظت بالای برخی عناصر کمیاب در زغال‌سنگ‌های رضی پیشنهاد می‌شود بررسی جامع‌تر و کامل‌تری بر روی ژئوشیمی این عناصر در همه لایه‌های زغالی معدن و همچنین در خاکستر زغال‌سنگ صورت پذیرد.

- نوع، ترکیب شیمیایی و مورفولوژی کانی‌های موجود در زغال‌سنگ از طریق مطالعات پیشرفته از قبیل مطالعات میکروسکوپ روبشی (SEM) و تجزیه شیمیایی به روش ریزکاوا الکترونی (EPMA) تعیین شود.

- محیط نهشت زغال‌سنگ‌های معدن رضی، با انجام مطالعات ایزوتوپی کربن و گوگرد بر روی نمونه‌های زغال‌سنگی منطقه مورد بررسی قرار گیرد.

- پیشنهاد می‌شود اثر معدنکاری زغال‌سنگ بر سلامتی افراد شاغل در معدن و همچنین اثرات آن بر اکوسیستم جنگل و آلودگی خاک‌های منطقه (از نظر آلودگی فلزات سنگین) مورد ارزیابی قرار گیرد.



منابع



منابع فارسی

۱. اصائلو، ح. (۱۳۷۸). مهندسی زغال سنگ. انتشارات ناقوس. صفحه ۲، ۳۲.
۲. افتخار نژاد، ج.، ۱۳۵۹ - تفکیک بخش‌های مختلف ایران از نظر وضع ساختمانی در ارتباط با حوزه‌های رسوبی، نشریه انجمن نفت، شماره ۸۲.
۳. آقا نباتی، سید علی (۱۳۸۳). زمین‌شناسی ایران. چاپ اول. انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
۴. جعفریان، م. ب. (۱۳۸۳). شرح حاشیه نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ خوش ییلاق، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور.
۵. خسرو تهرانی، خ. (۱۳۶۷). کلیاتی درباره چینه‌شناسی ایران و مقاطع تیپ تشکیلات. انتشارات دانشگاه تهران، ۳۴۲ ص.
۶. ربانی. ط.، (۱۳۹۱)، پتروگرافی، سنگ شناسی، ژئوشیمی و محیط دیرینه معادن زغال سنگ قشلاق، البرز شرقی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه دامغان، ۱۴۰ صفحه.
۷. رضایی، ب. (۱۳۸۰). تکنولوژی زغال شویی. چاپ اول. انتشارات جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
۸. رجب زاده، م. قربانی، ز. جلالی فرد، م (۱۳۹۴). ژئوشیمی و ارزیابی فراوری عناصر رسمی در زغال سنگ پروده، طبس. مجله علوم زمین، دوره ۲۴، شماره ۹۶، تابستان ۱۳۹۴، صفحه ۱۷۷-۱۸۸.
۹. زهراب، الف. (۱۳۸۳). نقشه زمین شناسی ۲/۱۰۰۰۰۰ خوش ییلاق، وزارت صنایع و معادن، سازمان زمین‌شناسی و اکتشاف معدنی کشور.
۱۰. سلیمانی مارشک، ز. (۱۳۸۹). بررسی پتروگرافی، سنگ شناسی و ژئوشیمی معادن زغال سنگ منطقه اولنگ، استان گلستان. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه دامغان، ۱۶۰ صفحه.
۱۱. شرکت زغال سنگ البرز شرقی (۱۳۶۴). نتایج اکتشافات تفصیلی بخش زغال دار رضی،

منطقه اولنگ. شاهرود.

۱۲. شمعیان، غ. حسینی اشلقی، ف (۱۳۹۴). کانی شناسی و ژئوشیمی زغال سنگهای ژوراسیک معدن قشلاق، البرز شرقی. مجله زمین شناسی اقتصادی، جلد ۷، شماره ۲، صص ۱۷-۲۴.

۱۳. کنگی، ع.، (۱۳۸۶). تکامل درزه‌ها در رسوبات گروه شمشک (منطقه معدنی طزره)، فصل‌نامه زمین‌شناسی کاربردی، شماره ۲.

۱۴. معین السادات س. ح. رضوی ارمغانی م. ب (۱۳۷۲). زمین‌شناسی ایران - زغال سنگ. انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۲۸۶ص.

۱۵. ناوی، پ. یزدی، م. اسماعیل پور، ر. خاک زاد، ا. (۱۳۸۹). ترکیب و کیفیت زغال سنگ های لایچ، البرز مرکزی، ایران. مجله علوم زمین : زمستان ۱۳۸۹، دوره ۲۰، شماره ۷۸؛ از صفحه ۱۱۱ تا صفحه ۱۱۶.

۱۶. نبوی، م. ح. و (۱۳۵۹)، دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ص ۱۰۹.

۱۷. یزدی، محمد. (۱۳۸۲). زغال سنگ (از منشأ تا اثرات زیست‌محیطی). چاپ دوم. انتشارات جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه شهید بهشتی.

منابع لاتین

18. Balat, M. (2008). Future energy. The future of clean coal, Elsevier.
19. Berberian, F. and Berberian, M. (1981) Tectono-Plutonic Episodes in Iran. In: Gupta, H.K. and Delany, F.M., Eds., Zagros-Hindu Kush-Himalaya Geodynamic Evolution, Geodynamics Series, Vol. 3, American Geophysical Union, Washington DC, 5-32.
20. Bowen H.J.M. (1979). Environmental Chemistry of the Element. Academic, London, New York, Toronto, pp. 333.
21. Chen, S., Zhou, Q.X., Sun, L., Sun, T.H., and Chao, L (2007) Speciation of cadmium and lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol.78, pp.184-187.
22. Dai, S., Ren, D., Chou, C. L., Finkelman, R. B., Seredin, V. V., and Zhou, Y. 2012.
23. Dai, S., Ren, D., Chou, C.L., Finkelman, R.B., Seredin, V.V., Zhou, Y., 2012b. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. Int. J. Coal Geol. 94, 3–21.
24. Dai, S., Wang, X., Seredin, V.V., Hower, J.C., Ward, C.R., O'Keefe, J.M.K., Huang, W., Li, T., Li, X., Liu, H., Xue, W., Zhao, L., 2012a. Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: new data and genetic implications. Int. J. Coal Geol. 90-91, 72–99.
25. Dai, S., Zhou, Y., Zhang, M., Wang, J., Song, X., Jiang, Y., Luo, Y., Song, Z., Yang, Z., and Ren, D. 2010. A new type of Nb (Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-Beraing strata, eastern Yunnan, southwestern China: possible economic significance and genetic implications. International Journal of Coal Geology, Vol. 83, pp. 55-63.
26. Dai, S.F., Ren, D.Y., Li, S.S., 2006. Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Junger, Inner Mongolia, North China. Chinese Science Bulletin 51, 2243-2252.
27. Doulati-Ardejani, F., Jodeiri Shokri, B., Bagheri, M., Soleimani, E. (2010).

- Investigation of pyrite oxidation and acid mine drainage characterization associated with Razi active coal mine and coal washing waste dumps in the Azad shahr–Ramian region, northeast Iran. *Environmental Earth Science*, Vol. 61, pp.1547-1560.
28. Eskenazy, G. M. 1999. Aspects of the geochemistry of rare elements in coal: an experimental approach. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 38, pp. 285-295.
 29. Finkelman, R. B. & Gross, M. K. P., 1999- The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology* 40: 91–101.
 30. Finkelman, R. B. 1993. Trace and minor elements in Coal. *Organic geochemistry* (Engel, M. H., Macko, S. A., eds.), Plenum Press. New York, pp. 593-607.
 31. Finkelman, R. B. 1995. Modes of occurrence of environmentally sensitive trace elements in coal, *Environmental aspect of trace elements in coal* (Swaine, D. J., Goodarzi, F., eds.), Kluwer Press, Dordrecht, Chapter 3, 24-50.
 32. Finkelman RB. In: Swaine DJ. Goodarzi F. 1995. editors. *Environmental aspects of trace elements in coal*. vol. 3. Dordercht: Kluwer Academic Publisher. p. 24.
 33. Finkelman, R. B., 1981- Modes of occurrence of trace elements in coal. U.S. Geological Survey Open-File Report, pp. 81-99.
 34. Finkelman, R. B., Orem, W., Castranova, V., Tatu, C. A., Belkin, H. B., Zheng, B., Lerch, H. E., Maharaj, S. V., and Bates, A. L. 2002. Health impact of coal and coal use: possible solutions. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 50, pp. 425-443.
 35. Folk R.L. (1980). The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature, *Journal of Geology*., Vol. 62, No. 4, pp. 344-359.
 36. Geochemistry of trace elements in chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 94, pp. 3-21.
 37. Ghasemi-Nejad, E., Agha-Nabati, A., Dabiri, O., 2004. Last Triassic dinoflagellate cysts from the base of the Shemshak group in north of Alborz mountain Iran. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 132, 207-217.

38. Goodarzi F. Swaine D., 1993. Chalcophilic elements in western Canadian coals. *International Journal of Coal Geology*, 24:281.
39. Goodarzi, F. (1988). Elemental distribution in coal seams at the fording coal mineT British Columbia, Canada. *Chemical Geology*, Vol. 68, pp. 129-154.
40. Grainger, L. and Gibson, J. (1981). *Coal Utilization-Technologym Economics and Policy*, Graham & Trotman, London.
41. Gürdal, G., 2011. Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coals (Miocene), Çanakkale-Turkey. *Int. J. Coal Geol.* 87, 157–173.
42. Huang, W., Wan, H., Du, G., Sun, L., Ma, Y., Tang, X., Wu, W., and Qin, S. 2008. Research on element geochemical characteristics of coal-Ge deposit in Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China. *Earth Science Frontiers*, Vol. 15, pp. 56-64.
43. Huang, W., Wan, H., Du, G., Sun, L., Ma, Y., Tang, X., Wu, W., and Qin, S. 2008. Research on element geochemical characteristics of coal-Ge deposit in Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China. *Earth Science Frontiers*, Vol. 15, pp. 56-64.
44. International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), (1998). The new vitrinite classification (ICCP System 1994), *Fuel*, Vol. 7, pp. 349-358.
45. International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), (2001). The new inertinite classification (ICCP System 1994), *Fuel*, Vol. 80, pp. 459-471.
46. International Committee for Coal Petrology (ICCP), (1963). *International handbook of coal petrology*, 2nd ed., CNRS (Paris.(
47. International Committee for Coal Petrology (ICCP), (1971). *International handbook of coal petrology*, 1st supplement to 2nd ed, CNRS (Paris.(
48. International Committee for Coal Petrology (ICCP), (1975). *International handbook of coal petrology*, 2nd supplement to 2nd ed., CNRS (Paris.(
49. Karayigit A. L., Gayer R.A., Querol X., and Onacak T. 2000. Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired plants. *International Journal of Voal Geology*, Vol. 44, No. 2. Pp. 169-184.
50. Karayığit, A.I., Littke, R., Querol, X., Jones, T., Oskay, R.G., Christanis, K., 2017b. The Miocene coal seams in the Soma Basin (W. Turkey): insights from

- coal petrography, mineralogy and geochemistry. *Int. J. Coal Geol.* 173, 110–128.
51. Ketris, M. P. and Yudovich, Ya. E. 2009. Estimations of Clarks for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 78, pp. 135-148.
 52. Kural O., 1994. Coal (Resources, Properties, Utilization, Pollution). *International Journal of Coal Geology* 70, pp. 184-192.
 53. Li, J., Zhuang, X., Querol, X., Font, O. (2012). Environmental geochemistry of the feed coals and their combustion by-products from two coal-fired power plants in Xinjiang Province, Northwest China. *Fuel*, Vol. 95, pp. 446-456.
 54. Lin C, He M, Zhou Y, Guo W, Yang Z. (2008). Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. *Environmental Monitoring Assessment*;137:329–42.
 55. Liu, D., Yang, Q., Tang, D., Kang, X., and Huang, W. 2001. Geochemistry of sulfur and elements in coals from the Antalibao surface mine, Pingshuo, Shanxi Province, China. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 46, pp. 51-64.
 56. Liu, G., Zheng, L., Qi, C., Zhang, Y.(2007). Environmental geochemistry and health of fluorine in Chinese coals. *Environmental Geology*, Vol. 52, pp.1307-1313.
 57. López-Buendía, A.M., Whateley, M.K.G., Bastida, J., Urquiola, M.M., 2007. Origins of mineral matter in peat marsh and peat bog deposits, Spain. *Int. J. Coal Geol.* 71, 246–262.
 58. McDonough W. F and Sun S. 1995. The composition of the Earth Chemical of Asian Earth Sciences, Vol. 31, pp. 301-314.
 59. McDonough W. F and Sun S. 1995. The composition of the Earth Chemical of Asian Earth Sciences, Vol. 31, pp. 301-314.
 60. Melendez, R. B. 2001. The characterisation and combustion of South American coals. PhD Thesis, University of Nottingham.
 61. Merritt, R. D. (1986). On the petrology of banded bituminous coals. *Fuel*, Vol, 14, pp. 4-13.
 62. Melegy, A., and Salman, S. (2009). Petrological and Environmental Geochemical Studies on the Aban-doned Maghara Coal Mine. *GeoLines*, Vol. 22. pp.1-17.

63. Mi, J., Zhang, S., Hu, G., He, K., 2010. Geochemistry of coal-measure source rocks and natural gases in deep formations in Songliao Basin, NE China. *International Journal of Coal Geology*, v.84, p. 276–285.
64. Mishra, V.K., Upadhyaya, A. R., Pandey,S.K., Tripathi. 2007. Heavy metal pollution
65. Moore, F., Esmaeili, A., 2012. Mineralogy and geochemistry of the coals from the Karmozd and Kiasar coal mines, Mazandaran province. *Iran. Int. J. Coal Geol.* 96-97,21-29.
66. Murray, R. W., Buchholtz, T., Brink, M. R., Jones, D. L., Gerlach, D. C. and Russ, G. P. (1990).
67. Orem, W.H. and Finkelman, R.B. (Editors), 2003. Coal formation and geochemistry. *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*, 7. Elsevier-Pergamon, Oxford, 191-222 pp.
68. Praveena S, Ahmed A, Radojevic M, Abdullah M, Aris A. (2007). Factor-cluster analysis and enrichment study of mangrove sediments—an example from Mengkabong Sabah. *Malays J Anal Sci*;2:421–30.
69. Rollinson, H. R., 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific and Technical, New York. 352 pp.
70. Salomons, W., & Forstner, U. (1984). *Metals in hydrocycle*. New York: Springer, Berlin Heidelberg, 349 pp.
71. Saikia, B.K., Ward, C.R., Oliveira, M.L.S., Hower, J.C., Leao, F.D., Johnston, M.N., Bryan, A.O., Sharma, A., Baruah, B.P., Silva, L.F.O., 2015. Geochemistry and nano-mineralogy of feed coals, mine overburden, and coal-derived fly ashes from Assam (North-east India): a multi-faceted analytical approach. *Int. J. Coal Geol.* 137, 19–37.
72. Scott, A. C., 2002. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? *International Journal of Coal Geology*, v.50, p. 119-134.
73. Seredin, V.V., Dai, S., 2012. Coal deposits as a potential alternative source for lanthanides and yttrium. *International. Journal of Coal.* 94, 67-93.
74. Seyed-Emami, K., Fursich, F. T., Wilmsen, M., Cecca, F., Majidfard, M. R., Schairer, G. and Shekarifard, A. (2006). Stratigraphy and ammonite fauna of the upper Shemshak Formation (Toarcian-Aalenian) at Tazareh, eastern Alborz, Iran.

- Journal of Asian Earth Sciences, Vol. 2, pp. 259-275.
75. Singh, P.K., Rajak, P.K., Singh, M.P., Naik, A.S. (2015). Environmental Geochemistry of Selected Elements in Lignite from Barsingsar and Gurha Mines of Rajasthan, Western India. Journal of Geological Society of India, Vol. 86, pp.22-32.
 76. Spears, D. A. and Zheng, Y. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK Coals. International Journal of Coal Geology, Vol. 38, pp. 161-179.
 77. Stach, E., Mackowsky, M. Th., Teichmuller, M., Taylor, G. H., Chandra, D. and Teichmuller, R. (1982). Stachs textbook of coal petrology. Gebruder Borntraeger, Berlin, 535 P.
 78. Stampfli. G. 1987. Etude geologique generale de Elbourz oriental au S de Gonbad-e-Qabus. Iran N-E. PhD thesis. Universite de Geneve. induced due to coal mining effluent on surrounding aquatic ecosystem and its management through naturally occurring aquatic macrophytes. Bi
 79. Stocklin, J. (1968) Structural History and Tectonic of Iran: A Review. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, USA, 52, 1229-1258.
 80. Stopes, M. C. (1935). On the petrology of banded bituminous coals. Fuel, Vol, 14, pp. 4-13.
 81. Suarez-Ruiz, I, Flores D, Mendona Filho, J. G, and Hackley, P.C., 2012. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, Geological applications, International Journal of Coal Geology, v. 99, p. 54-112.
 82. Sutcu, E.C., Karayigit, A.I., 2015. Mineral matter, major and trace element content of the Afşin–Elbistan coals, Kahramanmaraş, Turkey. Int. J. Coal Geol. 144-145, 111–129. Karayığit, A.I., Bircan, C., Mastalerz, M., Oskay, R.G., Querol, X., Lieberman, N.R., Türkmen, İ., 2017a. Coal characteristics, elemental composition and modes of occurrence of some elements in the İsaalan coal (Balıkesir, NW Turkey). Int. J. Coal Geol. 172, 43–59.
 83. Swaine, D. J. & Goodarzi, F., 1995- Environmental aspect of trace elements in coal. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands. 312 P.
 84. Swaine, D. J. 1990. Trace Elements in Coal. Butterworth and Co. Publ., 278 p.
 85. Sykorova, I., Pickel, W,m., Christianis, K., Wolf, M., Taylor, G. H. and Flores,

- D. (2005).
86. Sykorova, I., Pickel, W., Christianis, K., Wolf, M., Taylor, G. H. and Flores, D. (2005). Classification of huminite (ICCP System 1994). International Journal of Coal Geology, Vol. 62, pp. 85-105.
 87. Taylor SR, McLennan SM. 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell scientific publications, Oxford, pp 312.
 88. Ward, C. R., Taylor, J. C., Matulis, C. E., and Dale, L. S (2001). Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interactive Rietveld-based X-ray diffraction. International Journal of Coal Geology, No. 46, pp. 67-82
 89. Ward, C.R. 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. International Journal of Coal Geology, No. 50, pp. 135-168.
 90. Ward, C.R., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. Int. J. Coal Geol. 50, 135–168.
 91. Ward, C.R., 2016. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review. Int. J. Coal Geol. 165, 1–27.
 92. Ward, C.R., 2016. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review. Int. J. Coal Geol. 165, 1–27.
 93. Wilkins, R. W. T. and George, S. C. 2002. Coal as a source rock for oil: a review. International Journal of Coal Geology, v.50, p. 317-361.
 94. Wüst, R., Bustin, R.M., Ross, J., 2008. Neo-mineral formation during artificial coalification of low-ash - mineral free-peat material from tropical Malaysia-potential explanation for low ash coals. Int. J. Coal Geol. 74, 114–122.
 95. Zheng, L., Liu, G., Chou, C. L., Qi, C., and Zhang, Y. (2007). "Geochemistry of rare earth elements in Permian coals from the Huaibei Coalfield, China." Journal of Asian Earth Sciences, Vol. 31, pp. 167–176.

Abstract

Coal mining is one of the sources of heavy metal inputs, rare earth elements and non-metallic elements inside the environment that can lead to contamination of various parts of the environment. The present project is aimed at investigating the geochemistry and organic and inorganic petrography of Razi Mining Coal (Golestan Province). The environmental impacts of mining in this area were also assessed on the quality of the adjacent river sediments. According to organic petrography studies of coal macerals, all three maceral groups, namely high concentration vitrinite (including Telovitrinite, Collotelinite), Inertinite group (including Fusinite, Semifusinite, Macrinite and Funginite) and the Liptinite group (including Cutinite and Resinite) are presence in these coal. For inorganic petrography and based on X-ray diffraction analysis, the presence of kaolinite, quartz, siderite, dolomite, calcite, and pyrite minerals has been proven in these samples. The enrichment coefficient of rare elements from Razi coal relative to the world coals are 17.1. Among the rare elements with potentially hazardous environments (As, Cr, Cu, Se, Ni, Pb, Zn), only arsenic has less than one enrichment factor than world coal and the other elements are high enriched. The mean value of $\sum \text{REE}$ in Razi coal is 439.99 ppm, which is more than $\sum \text{REE}$ in chondrite (25.2 ppm), world coals clark (68 ppm), China coals (138 ppm) and American coals (62 ppm).this enrichment is highlighted for Tb, Ho and Eu elements. The cluster analysis of the geochemical data of Razi coal shows a strong positive correlation between REE and As. U, Mg, P, Pb, Sc, K, Y, Se and its high negative correlation with Fe, Th, Cs, Ti and Mn. The results of river sedimentation study showed that sediment samples had the most enrichment factors for Zn, Pb, Se and Cu, and the least enrichment for Cr, Ni and As metals. pH for the sediments samples are alkanity and their texture is clayey to sandy and the amount of organic matter is relatively high in them. Based on the accumulation was found that selenium, lead, zinc and copper in moderate to severe pollution and metals arsenic, nickel and chromium are in a non-polluting.

Keywords: Geochemistry, Coal mining, Coal Ash, Pollution, Razi coal mine.



Shahrood University Technology

Faculty of Earth Sciences

M.Sc. Thesis in Geochemistry

Environmental geochemistry of Coal seams in Razi Mine
(Ramian Region, Golestan Province)

By: Dina Ghorbani

Supervisor:

Dr. Afshin Gheshlaghi

January 2019