

مروری بر توزیع ژئوشیمیایی عناصر کمیاب و نادرخاکی در زغال‌سنگ‌ها، با نگرشی بر زغال‌سنگ‌های ایران

علی امامعلی‌پور^{۱*}، حسنیه نظری^۲ و مسعود اسمعیل‌زاده^۳

۱، ۲ و ۳- گروه مهندسی معدن، دانشگاه ارومیه، ارومیه

نویسنده مسئول: *a.imamalipour@urmia.ac.ir

نوع مقاله: مروری

دریافت: ۹۸/۸/۷ پذیرش: ۹۹/۱/۲۷

چکیده

در سال‌های اخیر بازیابی عناصر نادرخاکی (*REE*) از ذخایر زغال‌سنگ به عنوان محصول جانبی در بسیاری از کشورها می‌تواند به کاهش بحران مواد اولیه فعلی کمک کند. هدف از نگارش این مقاله مروری بر توزیع ژئوشیمیایی عناصر نادرخاکی در زغال‌سنگ‌ها، با نگرشی بر زغال‌سنگ‌های ایران است. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهند معمولاً مقدار عناصر نادرخاکی سنگین نسبت به عناصر نادرخاکی سبک در زغال‌سنگ‌ها نسبت به شیل‌ها و کندریت‌ها زیادتر است. نسبت *Ce/Yb* در شیل‌های معمولی ۴ تا ۶ و در زغال‌سنگ‌ها و شیل‌های زغالی این نسبت بین ۷ تا ۸ در تغییر است. چهار منشأ برای این غنی‌شدگی مطرح شده که عبارتند از: ۱- منشأ آلی، ۲- جذب سطحی توسط کانی‌های رسی موجود در حوزه‌های زغالی، ۳- منشأ معدنی و ۴- رسوب همراه با مواد آلی در حین تشکیل زغال. هم‌چنین مطالعات نشان داده است تمرکز عناصر نادرخاکی در خاکستر حاصل از احتراق زغال‌سنگ بیش‌تر از خود زغال‌سنگ است. استخراج این عناصر از خاکستر آسان‌تر از معدن‌کاری زغال‌سنگ است و این امر موجب کاهش چشمگیر مشکلات زیست‌محیطی ناشی از خاکسترهای حاصل از احتراق می‌شود. مطالعه زغال‌سنگ‌های البرز (مناطق کارمزد، لوشان و شاه‌رود) و ایران مرکزی (مناطق طبس، هشونی، پابدانای اصلی، چشمه پودنه و هجدک) نشان داد عیار عناصر نادرخاکی در زغال‌سنگ‌های ایران بیش‌تر از متوسط عیار این عناصر در پوسته فوقانی و زغال‌سنگ‌های چین و آمریکا است.

واژه‌های کلیدی: زغال‌سنگ، عناصر نادرخاکی، توزیع ژئوشیمیایی، زیست‌محیطی، ایران

۱- پیشگفتار

به ویژه در فناوری‌های جدید از جمله صنایع اتمی، ابررساناها، مواد اپتوالکترونیک، کاتالیست‌ها، متالورژی، شیمیایی، الکتریکی و مغناطیسی هستند (هندرسون، ۱۹۸۴). اولین پیشنهاد در مورد احتمال بازیابی عناصر نادرخاکی به عنوان محصول جانبی از ذخایر زغال، به ۲۰ سال پیش برمی‌گردد و زمان کشف لایه‌های زغال با مقدار بالای *REE* (۰/۲ تا ۰/۳ درصد) در خاکستر در یکی از حوزه‌های زغالی روسیه در سال‌های بعد چندین لایه زغال با مقدار *REE* مشابه و حتی بالاتر تا ۱ درصد در شش حوزه‌ی زغالی در آن ناحیه کشف شد (سریدین و کرمنتسکی، ۲۰۰۹). بازیابی *REE* به عنوان یک محصول جانبی از ذخایر زغال و معادن فعال در بسیاری از کشورها می‌تواند بحران مواد خام اولیه را کاهش دهد و نیز از نظر زیست‌محیطی زغال را به منابع *REE* برای دستیابی به انرژی پاک تبدیل کند (جانینگ و همکاران، ۲۰۰۴؛ سریدین و کرمنتسکی، ۲۰۰۹).

امروزه اکتشاف عناصر نادرخاکی به عنوان منابع و اولویت‌های راهبردی مورد تاکید قرار گرفته است که از جایگاه ویژه در صنایع پیشرفته و هوشمند برخوردار است (مای فیلد و لويس، ۲۰۱۳). عدد اتمی عناصر نادرخاکی (*REE*) شامل ۱۵ عنصر لانتانیدی بین ۵۷ تا ۷۱ است. عناصر نادرخاکی به دو گروه سبک (*LREE*) و سنگین (*HREE*) تقسیم می‌شوند. عناصر سبک شامل ۷ عنصر اول (با عدد اتمی ۵۷ تا ۶۳) است که با لانتانیم شروع شده و به گادولینیوم ختم می‌شود و به گروه سریم موسومند. عناصر سنگین از تریبوم (با عدد اتمی ۶۵) تا لوتیتیم (با عدد اتمی ۷۱) ادامه دارد، به علاوه اسکاندیم و ایتیریم نیز در این گروه قرار دارند. برخی تقسیم‌بندی‌ها یک گروه سوم شامل عناصر نادرخاکی متوسط (*MREE*) تعریف کرده‌اند که شامل عناصر پرومیتیم تا هولمیوم هستند. این عناصر دارای کاربردهای تکنولوژیکی وسیع

وقفه‌ی زمانی بر روی آن قرار گرفته‌اند. از جمله واحدهای سنگی غالب در سازند شمشک، می‌توان به ماسه‌سنگ، شیل، سیلت‌استون، گل‌سنگ و زغال‌سنگ اشاره کرد. مطالعات گسترده‌ای در مورد عناصر نادر خاکی در زغال سنگ‌ها توسط (شهرآز و کوهساری، ۱۳۹۲؛ طاهری و همکاران، ۱۳۹۳؛ علی ملایی و امین‌زاده، ۱۳۹۸؛ سلیمانی مارشک و تقی‌پور، ۱۳۹۴؛ اسکینازی، ۱۹۹۹؛ گوردال، ۲۰۱۱؛ مور و اسمعیلی، ۲۰۱۲؛ سردین و دای، ۲۰۱۲؛ مای‌فیلد و لویس، ۲۰۱۳) انجام شده است. هدف از نگارش این مقاله، مروری بر توزیع ژئوشیمیایی عناصر کمیاب و نادرخاکی در زغال‌سنگ‌ها، با نگرشی بر زغال‌سنگ‌های ایران برای علاقه‌مندان است.

در مورد ژئوشیمی عناصر موجود در زغال‌سنگ‌های ایران، مطالعات گسترده‌ای توسط (کبیرزاده، ۱۳۷۰؛ رضوی ارمغانی و معین‌السادات، ۱۳۷۲؛ گودرزی و صانعی، ۲۰۰۶) در حوزه البرز صورت گرفته است. مناطق زغال‌خیز البرز به سه بخش غربی، مرکزی و شرقی تقسیم شده است که با وجود ویژگی‌های نسبتاً یکسان و مشابه، دارای تفاوت‌های اندک و جزئی نیز هستند. به طور کلی، منطقه‌ی زغال‌دار البرز شامل رسوبات دلتایی و باتلاقی آب شیرین مربوط به اواسط دوره‌های تریاس و ژوراسیک می‌باشد که با یک وقفه‌ی زمانی بر روی سازند الیکا قرار گرفته است. واحدهای در برگیرنده‌ی سازند شمشک (سازند فوقانی) نیز سنگ‌آهک‌های ژوراسیک بالایی، تحت عنوان سازند دلیچای و لار (کرتاسه) هستند که بدون

جدول ۱. فراوانی عناصر نادرخاکی و عدد اتمی آن‌ها در پوسته فوقانی و کندریت (یعقوب‌پور، ۱۳۸۰)

عناصر	نشانه	عدد اتمی	فراوانی در پوسته فوقانی (گرم در تن)	فراوانی در کندریت (گرم در تن)
ایتیریم	Y	۳۹	۲۲	-
لانتانیم	La	۵۷	۳۰	۰/۳۴
سریوم	Ce	۵۸	۶۴	۰/۹۱
پراسئودیمیوم	Pr	۵۹	۷/۱	۰/۱۲۱
نئودیمیوم	Nd	۶۰	۲۶	۰/۶۴
پرومتیوم	Pm	۶۱	-	-
ساماریوم	Sm	۶۲	۴/۵	۰/۱۹۵
اروپیم	Eu	۶۳	۰/۸۸	۰/۰۷۳
گادولینیوم	Gd	۶۴	۳/۸	۰/۲۶
تربیوم	Tb	۶۵	۰/۶۴	۰/۰۴۷
دیسپروسیوم	Dy	۶۶	۳/۵	۰/۳
هولمیوم	Ho	۶۷	۰/۸	۰/۰۷۸
اریبوم	Er	۶۸	۲/۳	۰/۲
تولیوم	Tm	۶۹	۰/۳۳	۰/۰۳۲
یتربیوم	Yb	۷۰	۲/۲	۰/۲۲
لوتتیوم	Lu	۷۱	۰/۳۲	۰/۰۳۴

۲- روش، بحث و بررسی

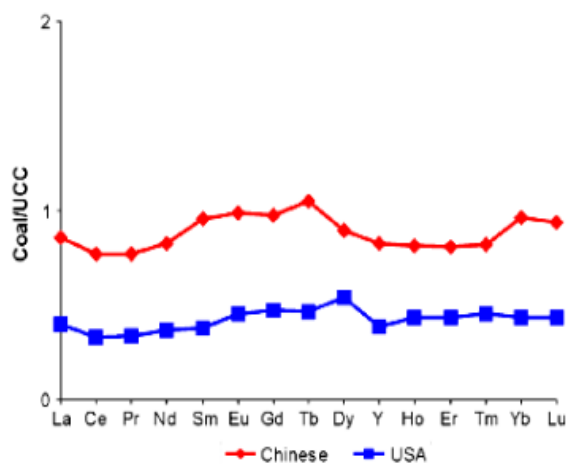
۲-۱- میانگین عناصر نادرخاکی در زغال‌های جهان و ایران

مقدار متوسط عناصر نادرخاکی (REE) در زغال‌های جهان بر پایه‌ی محاسبه میانگین جداگانه La و Y حدود ۶۸/۵ گرم بر تن برآورد شده یعنی حدود ۲/۵ برابر کمتر از مقدار آن در سنگ‌های پوسته‌ی قاره‌ای فوقانی (UCC) است. میانگین REE زغال‌های آمریکا ۶۲/۱ گرم بر تن و نزدیک به مقدار

آن در زغال‌های جهان است. مقدار متوسط REE محتوی زغال‌های چین ۱۳۷/۹ گرم بر تن و ۲ برابر بیش از معیار آن در زغال‌های جهان است. نمودار توزیع REE برای هر دو زغال چین و آمریکا مشابه نمودار توزیع میانگین REE در UCC است (شکل ۱). میانگین REE در خاکسترهای زغال چین ۴۰۴ گرم بر تن و آمریکا ۵۱۷ گرم بر تن و تقریباً ۳ برابر بیش‌تر از مقدار آن در UCC است (فینکلمن، ۱۹۹۳؛ باو و ژاو، ۲۰۰۸).

علت دارا بودن تنوع منابع حاوی REE و حجم زیاد تولید جایگاه ویژه‌ای دارد اما روسیه در زمینه استخراج عناصر کمیاب از زغال‌سنگ‌ها پیشگام است (قلی‌پور و همکاران، ۱۳۸۸). با بررسی معادن زیراب، گاجره، گلندرود و شمشک مشاهده می‌شود که عناصر REE در زغال‌سنگ عمدتاً همراه کانی‌های رسی و آذرآواری یافت می‌شوند. میزان اسیدپتیه محیط تشکیل زغال‌سنگ نیز بر غلظت REE آن تأثیرگذار است. نتایج حاصل از آنالیز REE (جدول ۲) نشان می‌دهد حداکثر غلظت REE (mg/kg) ۸۹ (مربوط به خاکستر معدن زیراب می‌باشد. میزان REE در زغال‌سنگ‌های معدن گاجره (۳۰ mg/kg)، گلندرود (۱۸ mg/kg) و شمشک (۹ mg/kg) کاهش یافته است (گودرزی و صانعی، ۲۰۰۶).

میزان ذخایر زغال‌سنگ‌های ایران ۳/۸ میلیارد تن است که در ۵ حوزه‌ی زغالی با سن تریاس- ژوراسیک قرار گرفته است. هریک از این نواحی به حوزه‌های کوچک‌تری تقسیم می‌شود. در ناحیه‌ی البرز، حوزه‌های زغالی البرز غربی، البرز مرکزی و البرز شرقی جدا از یکدیگر قرار دارند (شهرزاد و کوهساری، ۱۳۹۲). بیش از ۵۰ معدن زغال‌سنگ در این حوزه‌ها فعال‌اند. مطالعه زغال‌سنگ‌های البرز (کارمزد، لوشان و شاهرود) و ایران مرکزی (طیس، هسونی، پابدانای اصلی، چشمه پودنه و هجدک) نشان داده است عیار عناصر نادرخاکی در زغال‌سنگ‌های ایران بیش‌تر از متوسط عیار این عناصر در پوسته فوقانی و زغال‌سنگ‌های جهان مثل زغال‌های چین و آمریکا است. با اینکه چین در بازارهای جهانی عناصر نادر خاکی به



شکل ۱. نمودار میانگین عناصر نادرخاکی در زغال‌های چین و آمریکا (فینکلمن، ۱۹۹۳)

جدول ۲. غلظت عناصر نادرخاکی (mg/kg) در زغال منطقه البرز مرکزی (گودرزی و صانعی، ۲۰۰۶)

معدن	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb	Lu	REE
زیراب	۲۰	۴۱	۱۶/۱	۴/۶	۰/۴	۰/۵۷	۴/۵	۱/۸	۰/۲۵	۸۹
گلندرود	۲/۶	۷	۵/۳	۱/۳	۰/۳	۰/۲۱	۰/۹	۰/۴	۰/۰۵	۱۸
شمشک	۱/۷	۴	۱/۳	۰/۵	۰/۱	۰/۲	۱/۱	۰/۶	۰/۱۱	۹
گاجره	۳/۸	۱۰	۵/۵	۲/۱۰	۰/۷	۰/۶	۵/۶	۱/۸	۰/۲۹	۳۰

نادر خاکی سبک در زغال‌سنگ‌ها نسبت به شیل‌ها و کندریت‌ها زیادتر است. نسبت Ce/Yb در شیل‌های معمولی ۴ تا ۶ و در زغال‌سنگ‌ها و شیل‌های زغالی این نسبت بین ۷ تا ۸ می‌باشد. دلایلی که برای این غنی‌شدگی مطرح می‌شود عبارتند از (اسکینازی، ۱۹۹۹):

۲-۲- ژئوشیمی عناصر نادر خاکی زغال‌سنگ‌ها

عناصر نادرخاکی هم در بخش معدنی و هم در بخش آلی زغال‌سنگ پیدا می‌شوند، به همین دلیل ویژگی آن‌ها بصورت جداگانه بحث می‌شود. در زغال‌سنگ‌ها، علاوه بر عناصر اصلی و فرعی، عناصر نادرخاکی یافت می‌شوند. معمولاً مقدار عناصر نادر خاکی سنگین نسبت به عناصر

نادرخاکی (*La, Eu, Ce, Sm, Gd, Ho, Er, Lu*) در زغال‌سنگ‌ها به مقدار pH محیط، غلظت این عناصر در محیط، مدت زمان واکنش و سطح تماس ذرات زغال‌سنگ ارتباط دارد (شکل‌های ۲ و ۳). به این ترتیب که در pH حدود ۳ تا ۵ میزان جذب عناصر نادرخاکی (*La, Eu, Ho*) به حداکثر می‌رسد. میزان جذب در pH حدود ۵ تابع زمان و مقدار غلظت این عناصر است، به طوریکه هرچه زمان افزایش یابد، میزان جذب عناصر نادر خاکی بیشتر می‌شود. این مطالعات تجربی نشان داد اگر زغال‌سنگ لیگنیتی پودر شود میزان جذب عناصر نادر خاکی نیز افزایش می‌یابد (اسکینازی، ۱۹۹۹).

۲-۳- ویژگی‌های ژئوشیمیایی زغال‌سنگ‌ها در محیط‌های دریایی و قاره‌ای

زغال‌سنگ‌ها در محیط قاره‌ای و یا در حاشیه دریاها تشکیل می‌شوند. به دین دلیل رسوبات دریایی و قاره‌ای (آب شیرین) در حوزه‌های زغالی پیدا می‌شوند. معمولاً با توجه به ویژگی‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی رسوبات موجود می‌توان محیط تشکیل زغال‌سنگ‌ها را شناسایی کرد. ویژگی‌های ژئوشیمیایی زغال‌سنگ‌ها در محیط‌های مختلف فرق می‌کند که در زیر به این تفاوت‌ها اشاره می‌شوند (گودرزی و صانعی، ۲۰۰۶؛ کتریس و یودوویچ، ۲۰۰۹).

الف) ویژگی‌های ژئوشیمیایی رسوبات دریایی زغال‌دار

رسوبات دریایی زغال‌دار معمولاً دارای فسیل جانوری، حاوی مقادیر بالایی از عناصر کروم، وانادیوم، روبیدیوم، بور، پتاسیم، سدیم و مقادیر کمی از عناصر منیزیوم و کلسیم هستند. در این رسوبات کانی‌هایی مثل گلاکونیت، ایلیت و پیریت گلوله‌ای غنی از عناصر نقره، آرسنیک، کبالت، و مس یافت می‌شوند. همچنین رس‌های محیط‌های دریایی نسبت به رسوبات آب‌های شیرین از عناصر مس، کروم، روبیدیوم، استرانسیوم، لیتیوم، وانادیوم و نیکل غنی‌تر هستند. زیرا بطور معمول غلظت عناصری مثل استرانسیوم، لیتیوم، و باریوم با افزایش شوری در رسوبات دریایی بیشتر می‌شود. رسوبات دریایی دارای اسید آمینه (به‌ویژه نوع آرژین) بیشتری نیز در مقایسه با رسوبات دریاچه‌ای آب شیرین هستند (کتریس و یودوویچ، ۲۰۰۹).

الف) از آن جا که بخش زیادی از زغال‌سنگ‌ها را کانی‌های رسی تشکیل می‌دهند. کانی‌های رسی عناصر نادرخاکی به خصوص عناصر نادر خاکی سنگین را به صورت جذب سطحی و جانیشینی یونی در خود جای می‌دهند.

ب) آب‌های موجود در مرداب تورب‌دار غنی از عناصر نادرخاکی سنگین هستند و این باعث می‌شود مقدار بیش‌تری از این عناصر در زغال‌سنگ‌ها جای گیرند. معمولاً آب‌های چنین مناطقی دارای pH اسیدی هستند و عناصر نادر خاکی سنگین‌تر در مقایسه با عناصر نادرخاکی سبک در آب‌های اسیدی بیش‌تر به صورت محلول در می‌آیند.

ج) عناصر نادرخاکی سنگین معمولاً با مواد آلی تشکیل کمپلکس‌های شیمیایی بهتری نسبت به عناصر نادرخاکی سبک می‌دهند. این مورد یکی از دلایل غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی سنگین در زغال‌سنگ‌ها نسبت به سایر سنگ‌های رسوبی است.

به عقیده‌ی (سردین و دای، ۲۰۱۲)، این ذخایر در شرایط زمین‌شناسی مختلف و مراحل مختلف شکل‌گیری و تکامل حوزه‌ی زغال و در اثر روندهای مختلف شکل‌دهنده کانه، تشکیل می‌شوند. ۴ نوع ژنتیکی از انباشت REE در زغال در جدول ۳ نشان داده شده‌اند.

۱- نوع آبرفتی که ورود REE به وسیله‌ی آب‌های سطحی بوده است.

۲- نوع توفی که مرتبط با سقوط و لیج‌شدگی خاکسترهای آتشفشانی اسیدی و قلیایی وابسته است.

۳- نوع نفوذی یا جریان یافته با آب زیرزمینی که به خصوص در زمین‌شناسی اورانیوم شناخته شده است.

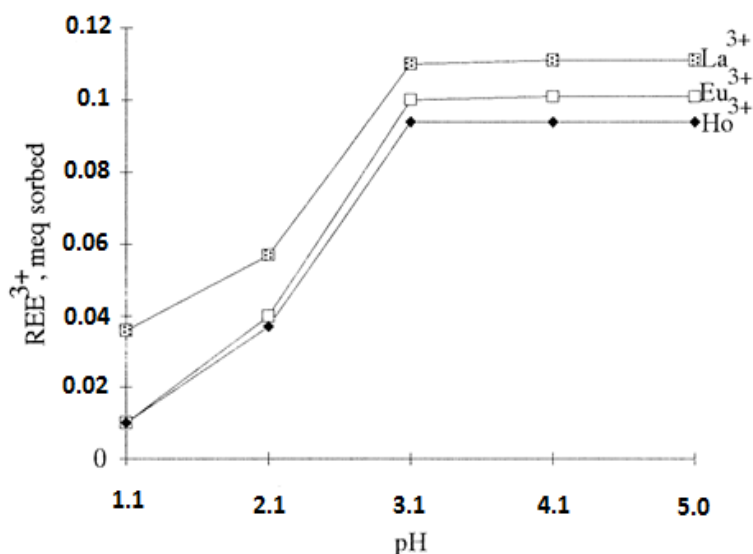
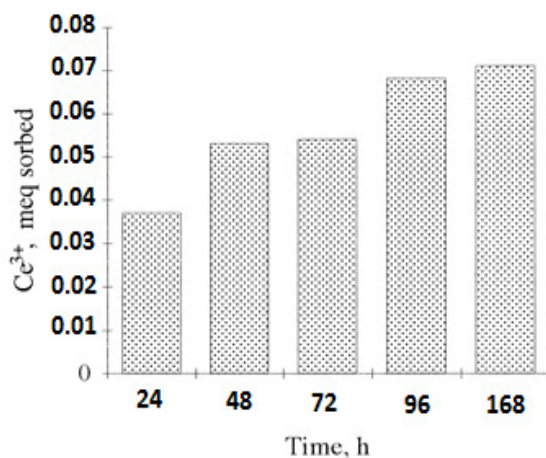
۴- نوع گرمایی که مرتبط با صعود آب‌های گرم حاوی کانی و شاره‌های عمیق وابسته است.

دو نوع کانه‌زایی اول در مرحله‌ی باتلاق توربی تشکیل می‌شوند. نوع نفوذی اصولاً اپی‌ژنتیک (دیرزاد) است و نوع گرمایی به احتمال زیاد در هریک از فازهای گسترش و تکامل حوزه‌ی زغالی تشکیل شده است. در برخی موارد زغال‌های با مقدار بالای REE ممکن است خاستگاه چندزایی و چندفازی داشته باشند (سردین و دای، ۲۰۱۲).

مطالعات تجربی بر روی اسید هومیک زغال‌سنگ‌های لیگنیتی انجام شده نشان می‌دهد که میزان جذب عناصر

جدول ۳. تیپ‌های اصلی تمرکز عناصر نادر خاکی در زغال‌ها (سردین و دای، ۲۰۱۲)

تیپ	درصد REO در خاکستر	عناصر همراه	مثال شاخص
آبرفتی	۰/۱-۰/۴	<i>Al, Ga, Ba, Sr</i>	جونگارچین
توفی	۰/۱-۰/۵	<i>Zr, Hf, Nb, Ta, Ga</i>	دین آمریکا
نفوذی	۰/۱-۱/۲	<i>U, Mo, Se, Re</i>	آدونچولان مغولستان
هیدروترمال	۰/۱-۱/۵	<i>As, Sb, Hg, Ag, Au</i>	رتیخووکا روسیه

شکل ۲. ارتباط میزان جذب عناصر نادر خاکی با مقدار pH (اسکینازی، ۱۹۹۹)شکل ۳. ارتباط میزان جذب عنصر Ce^{3+} با زمان جذب (اسکینازی، ۱۹۹۹).

جذب می‌کنند. از آنجا که عنصر بور می‌تواند با برخی از عناصر موجود در رس‌ها بصورت $Al-B$ و $B-Si$ به راحتی پیوند برقرار کند، مقدار آن زیاد است (کتیریس و یودویچ، ۲۰۰۹).

از میزان تشعشع رادیواکتیویته اشعه‌های گاما و بتا نیز می‌توان برای شناسایی رسوبات دریایی از رسوبات غیردریایی می‌توان استفاده کرد، زیرا میزان تشعشع آن‌ها در رسوبات دریایی بیشتر است. معمولاً کانی‌های رسی دریایی قدرت جذب سطحی قوی دارند و عناصر دیگر را

منشأ معدنی و ۴- رسوب همراه با مواد آلی در حین تشکیل زغال. مطالعات تجربی بر روی اسید هومیک زغال‌سنگ‌های لیگنیتی انجام شده نشان می‌دهد که میزان جذب عناصر نادرخاکی (*La, Eu, Ce, Sm, Gd*) در زغال‌سنگ‌ها به مقدار pH محیط، غلظت این عناصر در محیط، مدت زمان واکنش و سطح تماس ذرات زغال‌سنگ ارتباط دارد (شکل‌های ۲ و ۳). به این ترتیب که در pH حدود ۳ تا ۵ میزان جذب عناصر نادرخاکی (*La, Eu, Ho*) به حداکثر می‌رسد. میزان جذب در pH حدود ۵ تابع زمان و مقدار غلظت این عناصر است، به طوریکه هرچه زمان افزایش یابد، میزان جذب عناصر نادر خاکی بیش‌تر می‌شود. این مطالعات تجربی نشان داد اگر زغال‌سنگ لیگنیتی پودر شود میزان جذب عناصر نادر خاکی نیز افزایش می‌یابد.

هم‌چنین تمرکز عناصر نادر خاکی در خاکستر حاصل از احتراق زغال‌سنگ بیش‌تر از خود زغال‌سنگ است، استخراج این عناصر از خاکستر آسان‌تر از معدن‌کاری زغال‌سنگ است و این امر موجب کاهش چشم‌گیر مشکلات زیست‌محیطی ناشی از خاکسترهای حاصل از احتراق می‌گردد. عناصر *REE* ممکن است علاوه بر زغال در سنگ‌هایی دربرگیرنده آن نیز تجمع یافته باشد. بنابراین این امکان وجود دارد که این عناصر در مراحل مختلف استخراج بازیابی شوند: روباره‌برداری، استخراج زغال، احتراق زغال و... و در مرحله بعد استخراج این عناصر از سنگ بستر می‌تواند عمر معادن را طولانی کند. مطالعه زغال‌سنگ‌های البرز (کارمزد، لوشان، شاهرود) و ایران مرکزی (طبس، هشونی، پابدانای اصلی، چشمه پودنه، هجدک) نشان داده است عیار عناصر نادرخاکی در زغال‌سنگ‌های ایران بیش‌تر از متوسط عیار این عناصر در پوسته فوقانی و زغال‌سنگ‌های جهان مثل زغال‌های چین و آمریکا است. با اینکه چین در بازارهای جهانی عناصر نادر خاکی به علت دارا بودن تنوع منابع حاوی *REE* و حجم زیاد تولید جایگاه ویژه‌ای دارد اما روسیه در زمینه استخراج عناصر کمیاب از زغال‌سنگ‌ها پیشگام است. بنابراین، برای حل مشکلات عرضه *REE* در حال حاضر و توسعه انرژی جایگزین و فن‌آوری‌های نوین انرژی، لازم است بر روی ذخایر زغال‌سنگی که بخوبی شناسایی شده‌اند و در حال حاضر استخراج می‌شوند تمرکز کرد. اگر این کار موفقیت‌آمیز بود، بسیاری از

ب) ویژگی‌های ژئوشیمیایی رسوبات قاره‌ای زغال‌دار

رسوبات قاره‌ای زغال‌دار معمولاً دارای مقادیر کم عناصر پتاسیم، بور، سدیم و مقادیر زیاد عناصر منیزیوم و کلسیم است. در رسوبات محیط‌های قاره‌ای به دلیل حلالیت دولومیت‌ها میزان عنصر منیزیوم افزایش می‌یابد. در این رسوبات کانی‌هایی مثل پیریت بلوری، کائولینیت و تورمالین وجود دارد. معمولاً تورمالین کانی سختی است و در ماسه‌سنگ‌های محیط‌های قاره‌ای پیدا می‌شود. در رسوبات این محیط‌ها مقدار متوسط اکسید بور بسیار کم و حدود ۱/۲۵٪ است. وجود مقدار کم عنصر بور به دلیل وجود تورمالین است. هم‌چنین در این رسوبات رس‌های کائولینیتی وجود دارد که عنصر بور در این کانی‌های رسی با عناصر آلومینیوم و سیلیس پیوند جذب سطحی انجام می‌دهند. اگر چه مقدار جذب عنصر بور در این کانی‌های رسی بسیار کم است.

رس‌های محیط‌های قاره‌ای زغال‌دار نسبت به رسوبات آب‌های شور از عناصر توریم، گالیوم و سرب غنی‌تر هستند ولی رسوبات مناطق قاره‌ای که غنی از مواد بیتومینه‌ای هستند، معمولاً از عناصر وانادیوم و مولیبدن غنی هستند و نسبت کربن به نیتروژن در رس آن‌ها بیش‌تر از ۱۰ است. از این نسبت معمولاً برای شناسایی رسوبات دریایی از قاره‌ای استفاده می‌شود. پیریت رسوبات رس‌دار قاره‌ای نیز غنی از منیزیوم، آرسنیک، مس و کبالت است. هم‌چنین نسبت توریم به اورانیوم در رسوبات قاره‌ای که معمولاً در شرایط اکسیدان تشکیل می‌شوند زیادتر از ۱۰ می‌باشد در حالی که در رسوبات دریایی کمتر از این مقدار است (گودرزی و صانعی، ۲۰۰۶؛ کتریس و یودوویچ، ۲۰۰۹).

۳- نتیجه‌گیری

مطالعات انجام شده نشان داده است که معمولاً مقدار عناصر نادرخاکی سنگین نسبت به عناصر نادر خاکی سبک در زغال‌سنگ‌ها نسبت به شیل‌ها و کندریت‌ها زیادتر است. نسبت *Ce/Yb* در شیل‌های معمولی ۴ تا ۶ و در زغال‌سنگ‌ها و شیل‌های زغالی این نسبت حدود ۷ الی ۸ می‌باشد. چهار منشأ برای این غنی‌شدگی مطرح شده است عبارتند از: ۱- منشأ آلی، ۲- جذب سطحی توسط کانی‌های رسی موجود در حوزه‌های زغالی، ۳-

معین‌السادات، س. ح.، رضوی‌ارمغانی، م. ب. (۱۳۷۲) زمین‌شناسی ایران- زغال‌سنگ، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور.
یعقوب‌پور، ع. (۱۳۸۰) کانی‌های خاک‌های کمیاب، انتشارات دانشگاه تهران، ۴۲۸ ص.

Bao, Z., Zhao, Z. (2008) *Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rock in South China*, *Ore Geology Reviews*, 33: 519-535.

Eskenazy, G. M. (1999) *Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal*, *International Journal of Coal Geology*, 38: 285-295.

Finkleman, R. B. (1993) *Trace and minor elements in coal*, *Organic Geochemistry*. Plenum, New York, 593-607.

Goodarzi, F., Sanei, H. (2006) *A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran*, *International Journal of Coal Geology*, 65: 35-50.

Gürdal, G. (2011) *Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coals (Miocene), Çanakkale-Turkey*, *International Journal of Coal Geology*, 87: 157-173.

Henderson, P. (1984) *Rare Earth Element Geochemistry*, *Developments in Geochemistry*, 510p.

Junying, Z., Reh, D., Yanming, Z. (2004) *Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression area in Southern Guizhou, China*, *International Journal of Coal Geology*, 57: 49-61.

Ketris, M. P., Yudovich, Y. E. (2009) *Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals*, *International Journal of Coal Geology*, 78: 135-148.

Mayfield, D. B., Lewis, A. S. (2013) *Environmental Review of Coal Ash as a Resource for Rare Earth and Strategic Elements*, *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Lexington, KY.

Moore, F., Esmaeili, A. (2012) *Mineralogy and geochemistry of the coals from the Karmozd and Kiasar coal mines, Mazandaran province (Iran)*, *International Journal of Coal Geology*, 96: 9-21.

Seredin, V. V., Dai, S. (2012) *Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium*, *International Journal of Coal Geology*, 94: 67-93.

Seredin, V. V., Kremenetskii, A. A. (2009) *New data on the REY hydrothermal ores with extraordinarily high concentration of rare earth elements*, *Doklady earth Sciences*, 425: 403-408.

ذخایر که به دلیل تأثیر نامطلوب زیست‌محیطی قابل بهره‌برداری نیستند، می‌توانند نه تنها به عنوان منابع سوخت هیدروکربنی بلکه برای تأمین انرژی پاک بهره‌برداری شوند.

در ایران نیز می‌توان با توجه به منابع خوبی که در این زمینه وجود دارند می‌توان با شناخت بهتر منابع موجود و استفاده از تکنیک‌های بازیابی این عناصر، از این منابع به خوبی استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

لازم است نویسندگان از داوران محترم این نشریه که در جهت ارتقای کیفیت این مقاله، پیشنهادات ارزنده‌ای ارائه نمودند، تشکر و قدردانی نمایند.

منابع

سلیمانی مارشک، ز.، تقی‌پور، ن. (۱۳۹۴) کانی‌شناسی و ژئوشیمی عناصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ (البرز خاوری)، *مجله علوم‌زمین*، سال بیست و چهارم، شماره ۹۵، ص ۲۰۷ تا ۲۱۸.

شهرآز، س.، کوهساری، ا. (۱۳۹۲) بررسی عناصر کمیاب و خاکی نادر در حوزه‌های زغالی ایران (در معدن زیرزمینی زغال‌سنگ کارمزد)، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، سال بیست و دوم، شماره ۴، ص ۶۸۵ تا ۶۹۶.

طاهری، ب.، شهریور قوزولو، ج.، کازرونی، ح.، قرباغی، م. (۱۳۹۳) بررسی ذخایر فلزات استراتژیک و عناصر نادر خاکی همراه در خاکستر زغال‌سنگ، دومین کنگره ملی زغال‌سنگ ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود.

علی ملایی، م.، امین‌زاده، ب. (۱۳۹۸) ویژگی‌های ژئوشیمیایی عناصر اصلی و خاکی نادر در معدن زغال‌سنگ کوچک-علی جنوبی (طیس)، *نشریه زمین‌شناسی اقتصادی*، دوره ۱۱، شماره ۲، ص ۳۲۱ تا ۳۳۷.

قلی‌پور، م.، مظاهری، ا.، رقیمی، م.، شمعیان، غ. (۱۳۸۸) بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی زغال‌سنگ‌های حوزه‌ی زغالی کارمزد، البرز مرکزی، استان مازندران، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال هفدهم، شماره ۴، ص ۶۵۵-۶۷۰.

کبیرزاده، آ. (۱۳۷۰) پروژه مطالعات تأمین زغال‌سنگ در طرح توسعه فولاد، شرکت ملی فولاد ایران، گزارش داخلی، ص ۷۴۵.

A Review on the geochemical distribution of rare earth elements (REE) in coal, with a view on Iran's coal

A. Imamalipour^{*1}, H. Nazari² and M. Esmailzadeh³

1, 2, 3- Dept., of Mining Engineering, Urmia University, Urmia

** a.imamalipour@urmia.ac.ir*

Recieved: 2019/10/29 Accepted: 2020/4/15

Abstract

In recent years, recovery of rare earth elements (REEs) from coal reserves as by products, in many countries has helped to alleviate the current raw material crisis. Due to the variety of research done in this field and the lack of a review article, doing this research is necessary. The purpose of this article is to review the geochemical distribution of rare earth elements in coal with an overview on Iranian coal. The results of this research show that the amount of heavy rare earth elements is usually higher than light coal rare earth elements than shales and chondrites. The proportion of Ce/Yb ratio in conventional shales is 4 to 6 and in coal and coal shales is about 7 to 8. Four sources for this enrichment have been proposed: 1. Organic origin, 2. Surface absorption by clay minerals in coal basins, 3. Mineral origin and 4. Sedimentation with organic matter during coal formation. Studies have also shown that the concentration of elements on the ash from coal combustion is much higher than coal itself. Extraction of these elements from the ash is easier than coal mining, which significantly reduces the environmental problems caused by the resulting ashes by combustion. The study of Alborz coal (Karmzad, Loshan, and Shahrood) and Central Iran (Tabas, Heshuni, Pabdana, Pudnee Springs, Hajdak) has shown that the grade of rare earth elements in Iranian coal is higher than the average grade of these elements in the upper crust and coal of the world such as China and America.

Keywords: Coal, rare earth elements, geochemical distribution, environmental, Iran