



## Study of geochemistry and mineralogy in Karmozd coal Basin Central Alborz, Mazandran Province.

Mohsen Gholipour<sup>1\*</sup>, Ahmad Mazaheri<sup>2</sup>, Mostafa Raghimi<sup>3</sup>, GolamHossein Shamanian<sup>3</sup>

1- Islamic Azad University of Gorgan, Young Research Club.

2- Geology Department, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad.

3- Geology Department, Faculty of Science, Golestan University.

(Received: 29/9/2008, in revised form: 26/7/2009)

**Abstract:** The Karmozd coal mine in Mazandaran Province (Iran) is one of the largest and oldest active coal mines in Central Alborze Coal Basin. A complete geochemistry and mineralogy characterization of Karmozd coal has been conducted in summer, 2005 by sampling of coal, coal tailing and country rock coal Basin. The coal layers (Lias) is embedded in the middle of Karmozd litostratigraphic unit. It is composed of a sequence of fine to coarse grain sandstone, and fine grain conglomerate along with shale and argillite. These coals are classified as low sulphur, ash group. Mineralogy and geochemistry results indicate that, excluding  $P_2O_5$ , all main oxides are related to the existing minerals within the coal layers. So that on the basis of correlation matrix, cluster analysis and principle component analysis (PCA), a strong and meaningful relationship exist between the amount of " $SO_3-Fe_2O_3$ " and " $CaO-MgO-MnO$ " which classify them into two distinct groups. The first group is originated from syngenetic pyrite and the second one from epigenetic calcite and dolomite. Presence of minerals such as clay minerals, quartz and anatase with detrital origin cause the relationship between oxides of " $SiO_2$ ", " $Al_2O_3$ ", " $Na_2O+K_2O$ " and " $TiO_2$ " become much weaker than other oxides. On the basis of our study, the amount of minor and rare elements except Cl, are related to inorganic material in coal. As the origin of "heavy metals", "V-Rb" and "Y, U, Th, W, Mo, Zr, Ce, Nb, Ba and Sr" related to sulfide minerals, clay minerals and rock source respectively. The concentratin of  $TiO_2$  and most minor and trace elements in Karmozd's Coal are much more than that of the world coals.

**Keywords:** *Geochemistry, mineralogy, Coal, Karmozd coal Basin, Central Alborz, Iran*

---

\*Corresponding author, Tel.: +98 09358270553, Fax: +98 (0111) 3297859, E-mail: gholipour\_mohsen@yahoo.com



## بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی زغال سنگ‌های حوزه زغالی کارمزد، البرز مرکزی، استان مازندران

محسن قلی‌پور<sup>۱\*</sup>، سید احمد مظاهری<sup>۲</sup>، مصطفی رقیمی<sup>۳</sup>، غلامحسین شمعانیان<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان، باشگاه پژوهشگران جوان

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان

(دریافت مقاله: ۸۷/۷/۸، نسخه نهایی: ۸۸/۵/۵)

**چکیده:** معادن کارمزد در استان مازندران (ایران) به عنوان یکی از بزرگترین و قدیمی‌ترین مناطق تولیدکننده زغال سنگ در حوزه زغالی البرز مرکزی مطرح است. در تابستان ۸۴ به منظور بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی زغال‌سنگ‌های حوزه زغالی کارمزد، از زغال سنگ، سنگ میزبان و باطله‌های زغالی، نمونه بردارهایی انجام گرفت. از نظر زمین‌شناسی تمام لایه‌های قابل کار زغال سنگ در سری میانی کارمزد با سن لیاس قرار دارند که شامل تناوبی از ماسه سنگ‌های درشت دانه، کنگلومرای ریز دانه، ماسه سنگ‌های ریز دانه خاکستری، همراه با لایه‌های شیل و آرژیلیت است. این زغال‌سنگ‌ها در گروه کم گوگرد و کم خاکستر رده‌بندی می‌شوند. بر اساس نتایج کانی‌شناسی و ژئوشیمی جز اکسید فسفر  $P_2O_5$  اکسیدهای دیگر به کانی‌های موجود در زغال سنگ وابسته‌اند. نتایج ماتریس همبستگی، آنالیز خوشه‌ای و آنالیز مولفه اصلی نشان می‌دهد، بین درصد اکسیدهای  $CaO-MgO-$  و  $Fe_2O_3-SO_3$  و  $MnO$  رابطه معنادار و مثبتی وجود دارد و در دو گروه مجزا قرار می‌گیرند. این اکسیدها به ترتیب با کانی‌های پیریت با خاستگاه سین ژنتیک و کانی‌های کلسیت و دولومیت با خاستگاه ایپی ژنتیک است. ارتباط مثبت بین درصد اکسیدهای  $SiO_2, Al_2O_3,$  و  $Na_2O + K_2O$  و  $TiO_2$  به مراتب ضعیف‌تر از گروه‌های دیگر است می‌باشد؛ که به دلیل حضور کانی‌های رسی، کوارتز و آناتاز با خاستگاه آواری است. براساس نتایج به دست آمده مقدار عناصر جزئی و نادر جز  $Cl$  به اجزای معدنی در زغال سنگ وابستگی دارند؛ به طوری که خاستگاه فلزات سنگین، عناصر  $V-Rb$  و عناصر  $Sr, Ba, Nb, Ce, Zr, Mo, W, Th, U, Y$  به ترتیب به کانی‌های سولفیدی، کانی‌های رسی و سنگ‌مادر وابسته‌اند. در زغال‌سنگ‌های کارمزد تمرکز  $TiO_2$  و اغلب عناصر جزئی و نادر بیشتر از زغال-سنگ‌های جهان است.

**واژه‌های کلیدی:** ژئوشیمی، کانی‌شناسی، زغال سنگ، حوزه زغالی کارمزد، البرز مرکزی، ایران.

### مقدمه

های زمانی مختلف بیانگر آن است، شرایط زمین ریخت-ساختی و هیدروشیمی محیط تشکیل، بیوشیمی و هیدروشیمی مراحل زغالی شدن و اجزای آلی در تمرکز این

اخیراً پژوهش‌های زیادی در زمینه محتویات عناصر بخش آلی و معدنی زغال‌سنگ‌ها صورت گرفته است [۱-۳] پراکندگی شدید عناصر جزئی در زغال سنگ‌های مختلف جهان در دوره-

و البرز شرقی جدا از یکدیگر قرار دارند. بیش از ۵۰ معدن زغال سنگ در این حوزه‌ها فعال‌اند. معادن کارمزد به عنوان یکی از بزرگترین و قدیمی‌ترین مناطق تولید کننده زغال سنگ در حوزه زغالی البرز مرکزی مطرح است. این معادن از سال ۱۳۵۰ تاکنون فعال بوده و همچنان در حال گسترش است. منطقه مورد بررسی بین طول‌های جغرافیایی  $52^{\circ} 53'$  تا  $53^{\circ} 7'$  و عرض‌های جغرافیایی  $36^{\circ} 5'$  تا  $36^{\circ} 10'$  در استان مازندران و زیرحوزه چرات واقع شده است (شکل ۱-ب).

ناحیه کانسار زیرآب-کارمزد با یال شمالی تاقدیس البرز یعنی چین‌خوردگی بزرگی در فاز آلپین منطبق است [۷]. ساختار منطقه مورد بررسی با چین‌خوردگی‌های ساده مشخص می‌شود. در دره تالار، مجموعه زغال‌دار تریاس فوقانی و ژوراسیک تحتانی (سری کارمزد) گسترش زیادی دارد که از نظر چینه‌شناسی مشابه سازند شمشک است، و توسط آسترو (۱۹۶۶) در البرز مرکزی تشریح شده است. مقطع چینه‌شناسی منطقه زیرآب-کارمزد در شکل (۱-پ) دیده می‌شود. ضخامت کلی سری کارمزد در منطقه زیرآب-کارمزد به ۱۵۰۰ متر می‌رسد. قشر زغال دار بر اساس لیتولوژی به پنج بخش تقسیم می‌شود که شامل تناوبی از ماسه سنگ، شیل، آرژیلیت و گنگلومرا همراه با لایه‌های زغالی و لایه‌های نازک زغال‌دار است. تمام لایه‌های قابل استفاده در سری میانی کارمزد واقع شده است که شامل لایه‌های ۴، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ است [۷].

زغال‌های کانسار زیرآب-کارمزد از نظر ترکیب سنگ-شناختی به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود. زغال‌های لایه ۱۱، ۱۲ و ۱۳ اساساً ویتربینیت (۹۴٪-۹۱٪) و تقریباً فاقد اجزای لاغر شونده‌اند، در صورتی که اجزای زغال‌های لایه ۴ دارای اجزای ریز و پیچیده‌تر است و مقدار ویتربینیت آن ۷۲ تا ۷۵ درصد و مجموع اجزای لاغر شونده آن ۲۵ تا ۱۰ درصد در نوسان است. نوع زغال گروه اول به اولترا کلارین و گروه دوم به کلارین، دورین-کلارین و کلارین-دورین وابسته‌اند. مرحله دگرگونی زغال‌ها از بالا به پایین مقطع افزایش می‌یابد. زغال‌های لایه‌های ۱۳ از نوع گازی در مرحله دگرگونی بالا ( $R = 82$ )، زغال‌های لایه‌های ۱۲ و ۱۱ از نوع چرب با دگرگونی کم ( $R = 84$ ) و زغال‌های لایه ۴ نیز از نوع چرب ولی با مرحله دگرگونی مناسب‌تر ( $R = 86$ ) قرار دارند. میانگین ارزش گرمایی زغال سنگ کانسار کارمزد  $8234 \text{ (Kcal/ Kg)}$  است [۸].

ضریب زغال‌خیزی صنعتی منطقه بالغ بر ۰٫۵ تا ۱ درصد [۸]، و ذخیره اولیه معادن کارمزد ۳۴ میلیون تن است. تا سال ۱۳۸۳ میزان ۴/۱ میلیون تن از این ذخیره برداشت شده است.

عناصر نقش مهمی ایفا می‌کنند [۱]. مهم‌ترین عناصر اصلی در زغال سنگ شامل Si و Fe, Mg, Ca, Al است. این عناصر اغلب در بخش‌های معدنی و در درز و شکاف‌های موجود در زغال سنگ قرار می‌گیرند و با کانی‌های رسی، کربنات‌ها و سولفیدها در ارتباطند [۱، ۲]. برای مثال بخش اصلی کانی‌های موجود در زغال سنگ حوزه سلیسا را کانی‌های رسی و کربنات‌ها تشکیل می‌دهند [۳]. تاکنون ۷۹ عنصر در زغال سنگ‌های آمریکا گزارش شده است [۴].

تمرکز عناصر جزئی بین ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ ppm و عناصر نادر کمتر از ۱۰۰ ppm متغیر است [۱]. میزان پراکندگی این عناصر در زغال‌سنگ‌های حوزه‌های زغالی مختلف جهان بسیار متغیر است. به عنوان مثال مقادیر Se در زغال‌سنگ‌های فنلاند برابر با ۱۸ ppm است در صورتی که این مقدار برای نهشته‌های کانادا، آمریکا و چین به ترتیب ۰٫۷۵ ppm و ۲٫۸ ppm است. میزان As در زغال‌های فنلاند ۳۴۰ ppm است در حالی که میانگین آن برای زغال‌های آمریکا و چین به ترتیب ۲۴ ppm و ۲۷۶٫۶۱ ppm است [۵، ۶]. رن و همکاران [۶] ضمن بررسی عناصر جزئی و نادر در زغال‌سنگ‌های چین دریافتند که غالب عناصر جزئی و نادر در این زغال‌سنگ‌ها بیشتر از زغال سنگ‌های دیگر جهان است و میانگین هندسی آن از زغال‌های آمریکا نیز بیشتر است.

معادن زغال سنگ کارمزد در البرز مرکزی، یکی از قدیمی‌ترین معادن زغال سنگ ایران است که از سال ۱۳۵۰ تاکنون فعال بوده و هنوز در حال گسترش است. علی‌رغم بررسی‌های گسترده در ارتباط با زمین‌شناسی، ویژگی‌های کیفی و سنگ‌شناختی زغال سنگ‌های معادن کارمزد انجام شده است، ولی تاکنون بسیاری از جنبه‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی زغال‌سنگ‌های حوزه کارمزد بویژه میزان غنی‌شدگی اکسیدهای اصلی و عناصر جزئی و نادر و نحوه ارتباط آن‌ها با ترکیبات کانی‌شناسی و اجزای آلی و نیز خاستگاه ترکیبات معدنی در این زغال‌سنگ‌ها مورد توجه قرار نگرفته است. بنابراین این بخش از بررسی‌های به عنوان هدف‌های اساسی در این مقاله تعریف و به اجرا در آمده است.

#### زمین‌شناسی و ویژگی‌های کیفی زغال سنگ‌های حوزه کارمزد

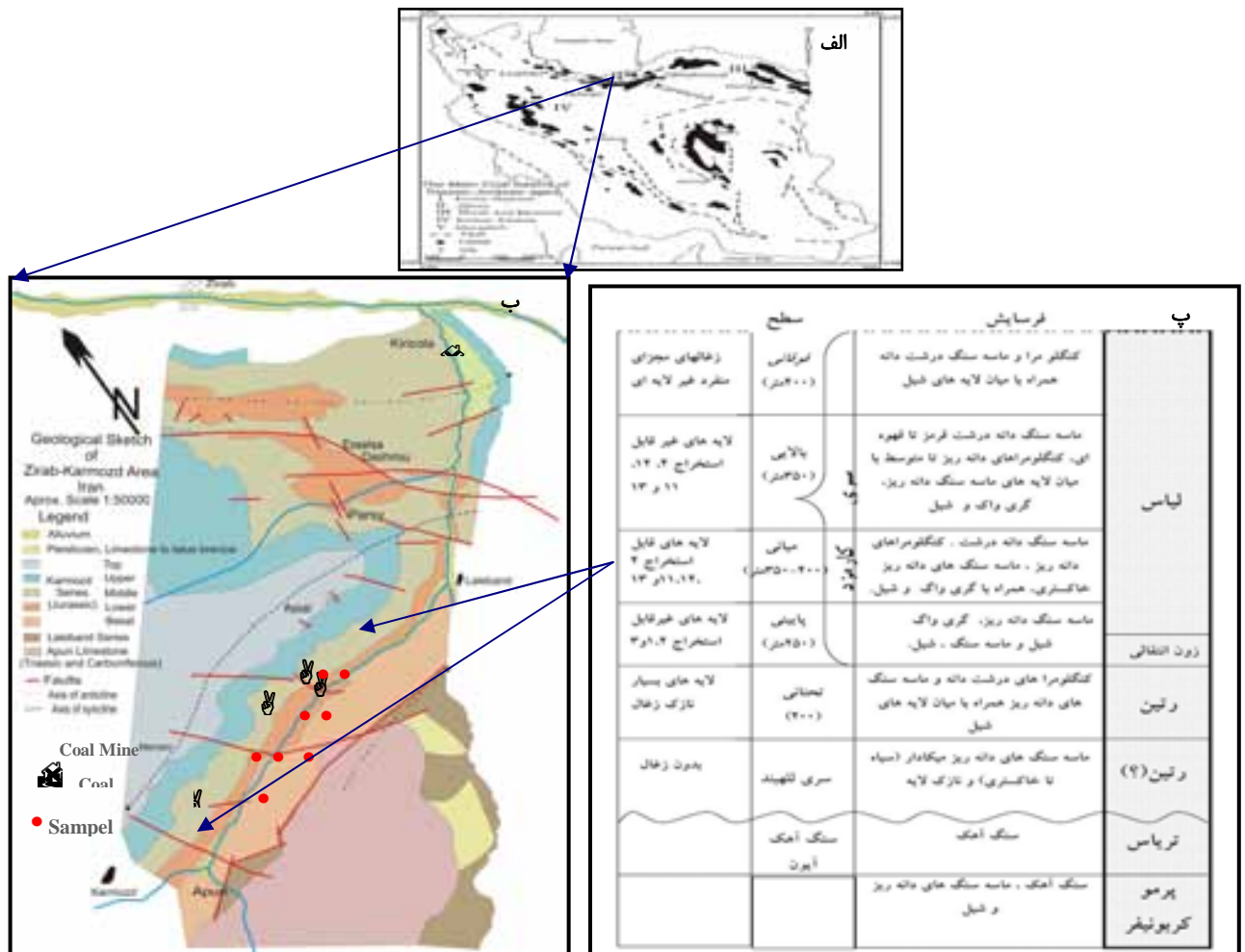
میزان ذخایر زغال سنگ ایران ۳/۸ میلیارد تن است که در ۵ حوزه زغالی با سن تریاس-ژوراسیک قرار گرفته است (شکل ۱-الف). هر یک از این نواحی به حوزه‌های کوچکتری تقسیم می‌شود، در ناحیه البرز، حوزه‌های زغالی البرز غربی، البرز مرکزی

مدت ۱/۵، ۲ و ۳۶ ساعت به ترتیب در دمای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد. سرعت افزایش دمای کوره در تمام مراحل ۲/۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه بوده است. برای شناسایی ترکیبات معدنی و اندازه‌گیری اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی و نادر خاکستر به ترتیب از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل PW 1800 و دستگاه پرتو ایکس فلورسانس (XRF) فیلیپس مدل PW 2400 استفاده شد. به منظور بررسی‌های کانه‌نگاری، مقاطع صیقلی از لایه‌های زغالی و سنگ میزبان آن‌ها به روش معمول در آزمایشگاه زمین‌شناسی تهیه شدند. برای تفسیر داده‌های ژئوشیمیایی و تجزیه و تحلیل‌های آماری از نرم افزار SPSS (Version 11.5) استفاده شد. نتایج حاصل با بررسی‌های کانی‌شناسی مقایسه شدند.

مقدار ذخیره موجود ۲۹/۹ میلیون تن است [۹]. زغال‌سنگ کارمزد پس از فراوری و پر عیار شدن، در کارخانه ذوب آهن اصفهان مصرف می‌شود.

**روش بررسی**

بر پایه بررسی‌های صحرایی و نمونه‌برداری در تابستان ۸۴ بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی حوزه زغالی کارمزد صورت گرفت. تعداد ۳۰ نمونه به صورت گستره‌ای و به روش تکه‌ای از لایه‌های زغال‌سنگ، سنگ میزبان و باطله‌های زغالی نمونه‌برداری شدند. نمونه‌های تهیه شده معرف ضخامت لایه در محل برداشت نمونه‌هاست. موقعیت تمام نمونه‌ها در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. تهیه و اندازه‌گیری درصد خاکستر باقیمانده با روش استاندارد USGS انجام شد [۱۰]. در این روش ۵۰ گرم نمونه همگن با به صورت ذراتی به قطر  $\geq 180$  مش تهیه شد. نمونه‌ها در سه مرحله پی در پی به



شکل ۱ الف- حوزه‌های اصلی زغال‌سنگ‌های ایران با سن تریاس- ژوراسیک، ب- نقشه زمین‌شناسی منطقه زیرآب- کارمزد، پ- مقطع چینه- شناسی منطقه زیرآب - کارمزد (اقتباس از دماغ [۷]).

**روش کار و بررسی**

بر اساس بررسی‌های صحرایی، لایه‌های زغالی با ضخامت کمتر از یک متر و به‌طور یکنواخت در سرتاسر حوزه کارمزد گسترش دارد. لایه‌های زغالی اغلب با لایه‌های آرژیلیت به رنگ خاکستری تیره در بخش‌های فوقانی و تحتانی همراه است که بیشتر به‌صورت توده‌ای در آمده‌اند. آرژیلیت‌های تحتانی همراه با آثار ریشه گیاهان در بخش زیرین تمامی دنباله‌های زغالی حضور دارند. در حالی که در آرژیلیت‌های فوقانی بقایایی اندام ظریف گیایی همراه با فسیل‌های جانوری قابل مشاهده‌اند. بر اساس بررسی‌های کانی‌شناسی، آرژیلیت‌های تحتانی فاقد کانی‌های سولفیدی و آرژیلیت‌های فوقانی همراه با کانی‌های پیریت دیده می‌شوند. خلوص نسبی زغال‌سنگ، پایین بودن درصد خاکستر و نوسان‌های اندک آن در درون و بین لایه‌های زغالی، درصد پایین کانی‌های سولفیدی و عدم حضور کانی‌های سولفاتی و نیز شواهد صحرایی و کانی‌شناسی یاد شده بیانگر این است که شرایط تشکیل زغال‌سنگ‌های حوزه کارمزد از نوع درجازا و به محیط‌های آب شیرین وابسته‌اند.

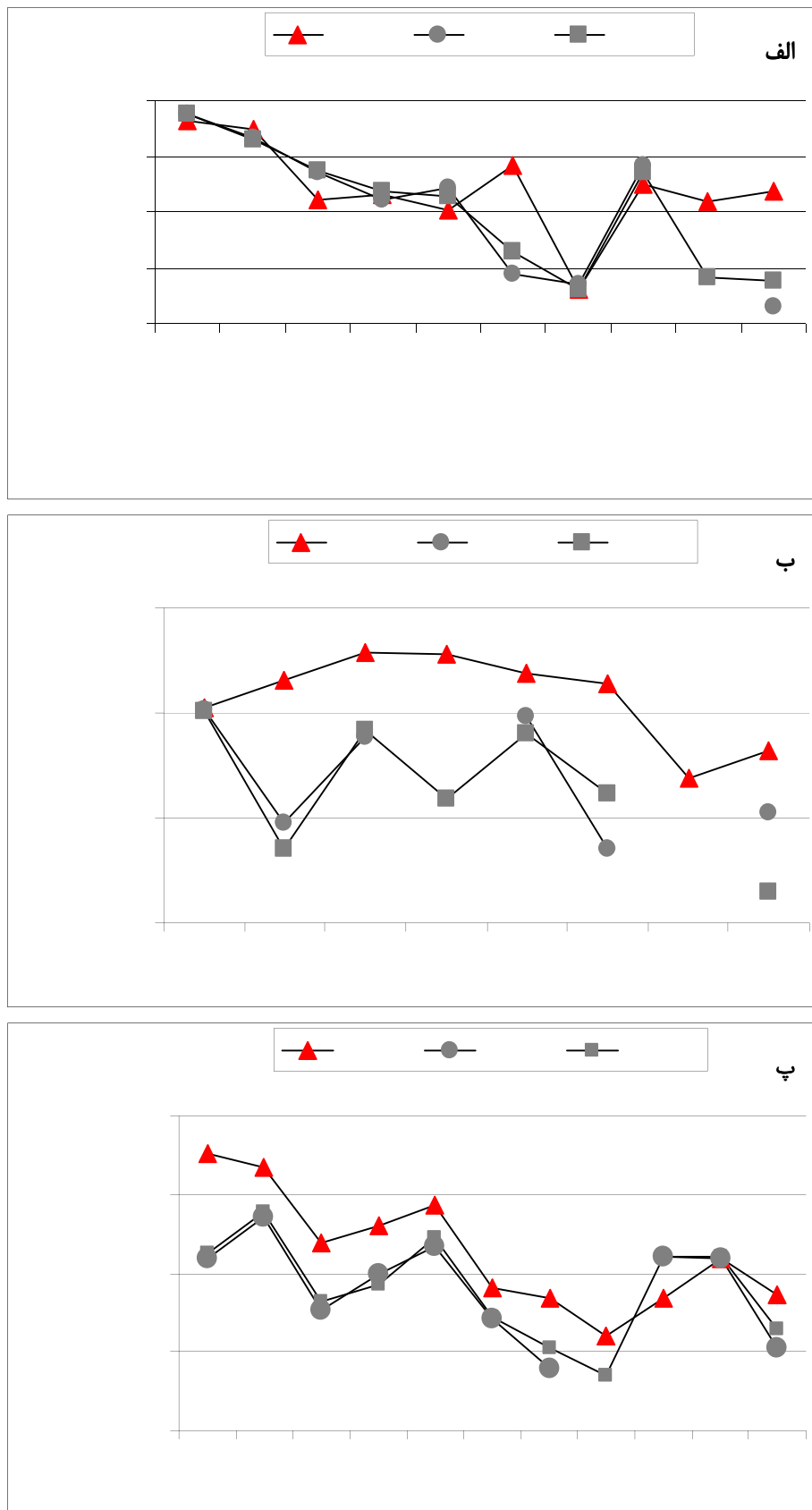
میزان خاکستر زغال‌سنگ‌های کارمزد بین ۱/۳ تا ۸/۳ درصد در نوسان است و در گروه کم خاکستر قرار می‌گیرد (جدول ۱). شرایط تشکیل زغال‌سنگ‌های نوع درجازا بیانگر محیط‌هایی با زهکشی بسیار ضعیف است، که منجر به کاهش شدید درصد خاکستر می‌شود [۱۱]. نتایج آنالیز ژئوشیمیایی اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی و نادر لایه‌های زغال-سنگ، سنگ میزبان و باطله‌های زغالی معادن کارمزد در جدول (۱) ارائه شده‌اند. اکسیدهای  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  و  $Fe_2O_3$  بیشترین اجزای تشکیل دهنده مواد معدنی خاکسترهای زغال‌سنگ معادن کارمزد است، در حالی که اکسیدهای  $MnO$  و  $P_2O_5$  کمترین بخش ترکیب‌های این خاکسترها را به خود اختصاص می‌دهند. میزان اکسیدهای  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  و  $Na_2O + K_2O$  در سنگ میزبان و باطله‌های زغالی نسبت به زغال‌سنگ غنی‌شدگی، و اکسیدهای  $CaO$ ,  $SO_3$  و  $P_2O_5$  تهی‌شدگی نشان می‌دهند (شکل ۲-الف و ۳-الف).

میزان گوگرد زغال‌سنگ‌های کارمزد به‌طور کلی کمتر از یک درصد است، و در گروه زغال‌سنگ‌های با گوگرد کم رده-

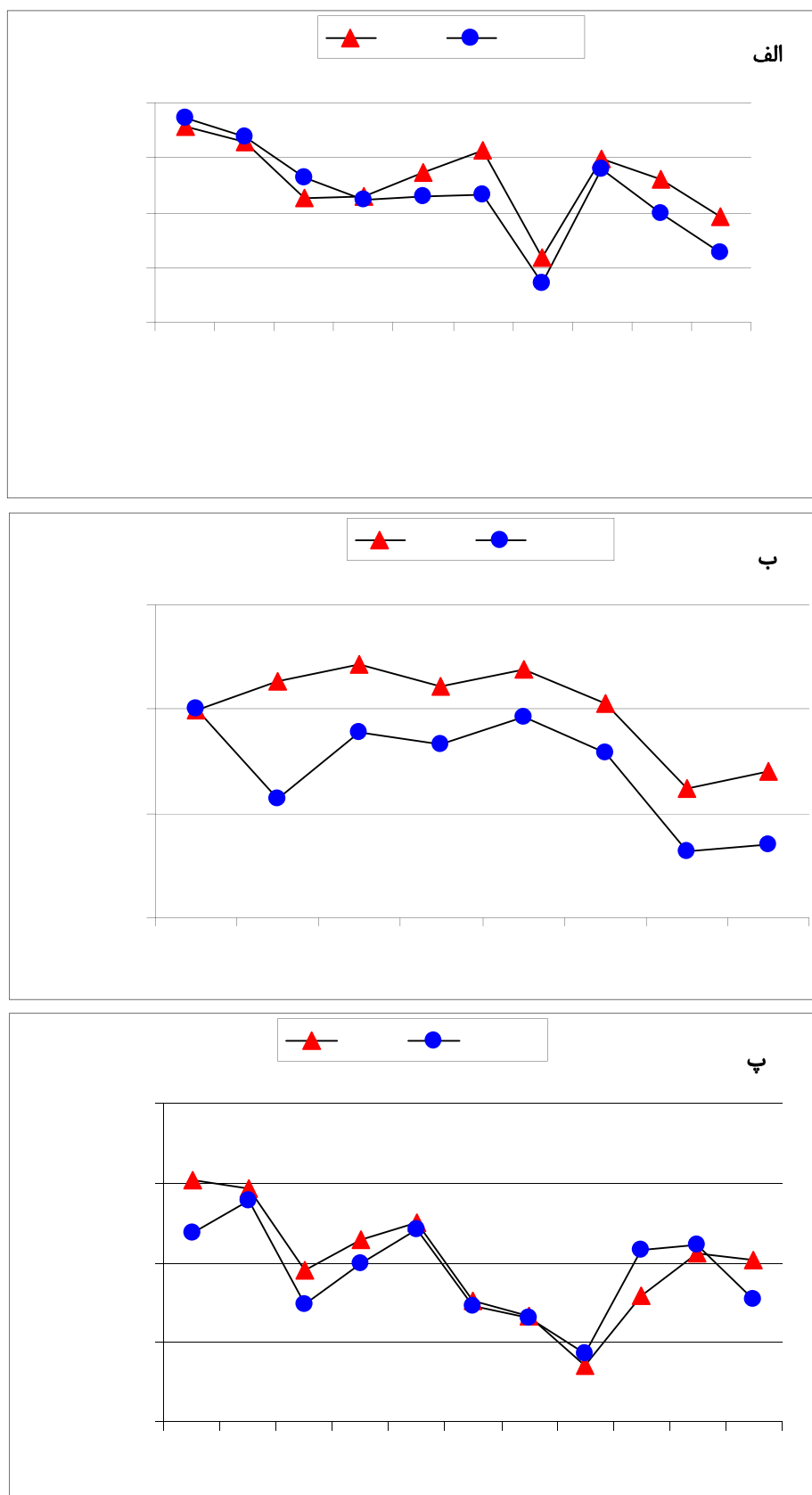
بندی می‌شود در حالی که زغال‌سنگ‌های با خاستگاه دریایی دارای تمرکز بالایی از کانی‌های سولفیدی و سولفاتی نظیر پیریت و ژیپس‌اند [۲، ۱۲]. مثلاً وانگ [۱۳] میزان پیریت موجود در زغال‌سنگ‌های جلبکی ایالت شانکسی را بیش از ۴/۸ درصد گزارش کرده است. این پژوهشگر دلیل آن را به محیط‌های دریایی نسبت داد. به عقیده احسانی [۱۴] در معادن البرز بیش از ۷۵ درصد از کل گوگرد را کانی‌های سولفیدی به خود اختصاص می‌دهند. بررسی‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی زغال‌سنگ‌های کارمزد بیانگر آن است که بخش بزرگ گوگرد به صورت پیریت و به ندرت کالکوپیریت حضور دارد. پیریت‌های ماکروسکوپی بیشتر پولکی و رگه‌ای با طول کمتر از ۱ سانتی-متر و ضخامت کمتر از ۱ میلی‌متر است (شکل ۴-الف و ب). پیریت‌های میکروسکوپی غالباً به صورت رگچه‌ای، شکل‌دار، نیمه شکل‌دار و بی شکل در ماسرال‌های زغالی حضور دارند. رگچه‌های پیریت بخش بزرگی از پیریت‌های موجود در زغال-سنگ را به خود اختصاص می‌دهند. رگچه‌ها غالباً با طول کمتر از ۵ میلی‌متر و ضخامت ۰/۰۱ تا ۰/۰۰۱ میلی‌متر در درز و شکاف‌های موجود در ماسرال‌های زغال دیده می‌شوند (شکل ۴-ج). در مجاورت رگچه‌ها دانه‌های نیمه شکل‌دار تا بی‌شکل پیریت با طول کمتر از ۱ سانتی‌متر حضور دارند (شکل ۴-د). دانه‌های شکل‌دار پیریت با طول کمتر از ۲ میلی‌متر جدا از رگه‌ها دیده می‌شوند (شکل ۴-ه). در متن ماسرال‌های زغال، دانه‌های بی‌شکل پیریت به صورت افشان با طول کمتر از ۰/۰۱ میلی‌متر پراکنده‌اند، و در برخی موارد طول این دانه‌ها به بیش از ۱ میلی‌متر نیز می‌رسد (شکل ۴-و). اکسیدهای آهن ثانویه در حاشیه لبه‌های پیریت‌های نیمه شکل‌دار و رگچه‌ای خصوصاً در مناطقی با شکستگی‌های فراوان، به چشم می‌خورند که بیانگر فرایند اکسایش پیریت است (شکل ۴-ز). پیریت با طول کمتر از ۰/۰۵ میلی‌متر به صورت پراکنده در متن آرژیلیت‌های فوقانی دیده می‌شود (شکل ۴-ح). پیریت‌های موجود در زغال-سنگ‌های کارمزد دارای خاستگاه سین ژنتیک است. در بررسی مشابه دیگری کیریستائیس و همکاران [۱]، الکساندرا و پل [۲]، و یزدی و اسماعیل‌نیا [۱۵] خاستگاه کانی‌های سولفیدی را سین ژنتیک گزارش کرده‌اند.

جدول ۱ نتایج تجزیه شیمیایی میانگین اکسیدهای اصلی و عناصر جزئی و نادر در زغال سنگ، سنگ میزبان و باطله های زغالی به روش فلوتورسان پرتو ایکس (XRF).

KA-R2	KA-R1	KA-C8	KA-C7	KA-C6	KA-C5	KA-C4	KA-C3	KA-C2	A-C1	%
۵۴٫۹۱	۵۵٫۰۹	۵۳٫۷۴	۵۴٫۲۸	۵۰٫۲۹	۱۳٫۷۵	۴۲٫۶۱	۳۷٫۳۴	۴۷٫۸۹	۴۱٫۶۳	SiO <sub>2</sub>
۱۸٫۹۸	۲۱٫۳۵	۲۳٫۰۱	۲۶٫۲۲	۲۰٫۸۳	۱۰٫۵۳	۲۹٫۷۶	۲۱٫۷۵	۱۴٫۲۶	۲۰٫۲۷	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰٫۵	۰٫۴۹	۰٫۴۵	۰٫۴۲	۰٫۵۲	۰٫۴۴	۰٫۴۶	۰٫۳۴	۰٫۷۹	۰٫۵۳	Na <sub>2</sub> O
۴٫۸۳	۴٫۷۴	۳٫۴۱	۳٫۶۳	۴٫۲۵	۰٫۶۷	۱٫۱۸	۲٫۰۲	۰٫۴۸	۲٫۴	K <sub>2</sub> O
۲٫۴۲	۱٫۶۵	۱٫۴۳	۱٫۶۷	۱٫۹۶	۱٫۲۷	۱٫۹۷	۱٫۵۴	۲٫۷۲	۲٫۳۴	TiO <sub>2</sub>
۱٫۸۷	۲٫۶۹	۱٫۸۴	۱٫۵۱	۲٫۶۳	۱۵٫۴۶	۱٫۰۷	۳٫۷۴	۳٫۰۲	۳٫۱۷	MgO
۰٫۱۹	۰٫۰۸	۳٫۱۶	۱٫۵۲	۱٫۵۱	۳۱٫۴۲	۶٫۷۳	۱۲٫۱۱	۱۰٫۲۹	۸٫۳۷	CaO
۰٫۰۴	۰٫۰۵	۰٫۰۶	۰٫۰۳	۰٫۰۶	۰٫۴۴	۰٫۰۴	۰٫۱۲	۰٫۰۸	۰٫۱	MnO
۴٫۹۹	۶٫۹۵	۵٫۴	۴٫۶۳	۹٫۰۸	۱۳٫۶۳	۳٫۱۲	۹٫۶۴	۱۰٫۴۹	۱۰٫۰۷	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰٫۰۷	۰	۰٫۷۱	۰٫۵۷	۱٫۵۹	۴٫۷۳	۱٫۵۳	۴٫۲	۴٫۲۸	۴٫۷۶	SO <sub>3</sub>
۰٫۰۶	۰٫۰۲	۰٫۲	۰٫۳۲	۰٫۰۶	۰٫۰۵	۲٫۴۲	۰٫۹۵	۰٫۱۶	۰٫۵۶	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۱۰٫۱	۶٫۴	۶٫۹	۵٫۴	۸	۹٫۵	۸٫۹	۷	۷٫۹	۸٫۷	%LOI
۸۹٫۱	۹۳٫۳	۶۶٫۹	۵۳٫۷	۴۵٫۲	۱٫۳	۴٫۴	۸٫۳	۱٫۳	۱۰٫۲	%Ash
۱۷۸	۱۵۵	۲۴۳	۲۹۴	۱۹۰	۲۶۰	۳۳۷۲	۱۰۱۹	۵۸۶	۳۱۷	ppm Sr
۵۸۹	۵۰۳	۴۷۲	۶۰۲	۷۲۸	۵۶	۲۲۵۵	۸۲۸	۷۵۵	۳۵۶	Ba
۴۳	۳۴	۲۳	۳۰	۳۷	۱۲	۲۴۱	۹۸	۱۲	۳۳	Nb
۷۳	۹۹	۱۲۹	۱۲۷	۳۳	۵۴	۴۰۸	۲۳۴	۱۵۵	۱۴۵	Ce
۲۸۴	۲۱۴	۲۴۲	۲۷۷	۲۴۸	۹۱	۷۴۷	۲۷۴	۱۵۶	۳۰۵	Zr
۱۵۸	۱۵۹	۱۳۳	۱۵۳	۱۴۰	۱۱	۴۹	۳۴	۱۴	۷۹	Rb
۱۶۰	۱۵۶	۱۴۳	۱۵۷	۱۹۴	۷۶	۱۵۴	۱۴۲	۸۲	۱۸۸	V
۱۰۵	۱۰۸	۸۸	۹۱	۱۲۶	۲۹	۱۱۱	۹۳	۱۳۷	۱۱۵	Cr
۵	۹	۱۳	۱۰	۱۹	۹۱	۲۰۸	۱۸۲	۳۹۶	۶۰	Co
۶۸	۵۸	۵۶	۵۰	۷۴	۱۵۱	۳۷۲	۲۱۰	۵۳۴	۹۸	Ni
۱۵	۰	۳۹	۵۲	۴۶	۴۱	۳۵۷	۱۳۰	۲۳۲	۷۳	Cu
۶۴	۹۱	۷۲	۶۸	۱۱۰	۲۱۳	۲۳۵	۱۹۰	۴۴۵	۱۳۸	Zn
۱۷	۵	۳۵	۴۰	۳۹	۶۳	۱۸۷	۸۵	۱۵۷	۶۶	Pb
-	-	۵	۴	۴	۲۲	۲۴	۱۷	۱۵	۹	Mo
۲	۱۱	۱۱	۴	-	۲۷	۴۳	۲۹	۱۸	۱۱	W
۱۱	۶	۱۷	۲۹	۱۴	۶	۴۹	۱۸	۱۶	۱۷	Th
۵	-	۸	۹	۴	-	۱۶	۵	-	۴	U
۲۸	۲۶	۲۸	۳۱	۲۸	۲۱	۶۵	۲۸	۱۸	۳۲	Y
۱۹	۱۱	۵۹	۶	۳۸	۳۲۳	۵۳	۵۴	۴۵	۷۲	Cl

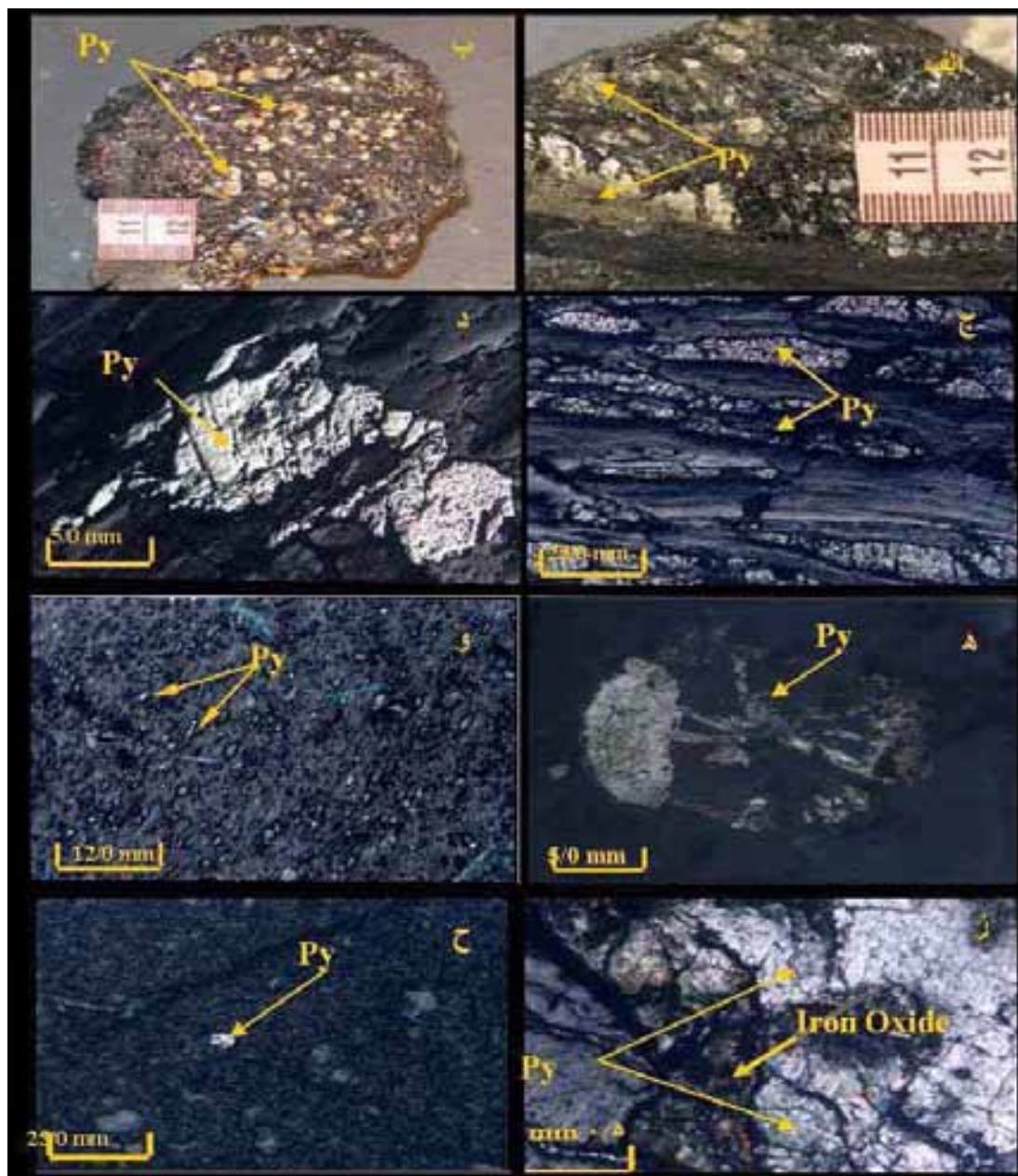


شکل ۲ نمودار پراکنش میانگین اکسیدهای اصلی و عناصر جزئی و نادر در نمونه KA-C4 و سنگ میزبان.



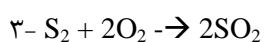
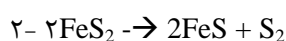
شکل ۳ نمودار پراکنش میانگین اکسیدهای اصلی و عناصر جزئی و نادر در نمونه‌های زغال و باطله‌های معدنی.





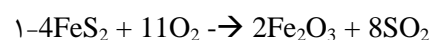
شکل ۴ انواع پیریت‌های ماکروسکوپی در زغال‌سنگ‌های کارمزد (الف) رگچه ای، (ب) پولکی، پیریت‌های میکروسکوپی در ماسرال‌های زغال (ج) رگچه‌ای، (د) نیمه شکل‌دار، (ه) شکل‌دار، (و) افشان، (ز) اکسیدهای آهن ثانویه در لبه‌های پیریت و (ح) پیریت افشان در آرژلیت‌های فوقانی.

در دمای بیشتر از ۵۶۵ درجه سانتی‌گراد اکسایش و تجزیه گرمایی همزمان با واکنش‌های ۱، ۲ و ۳ صورت می‌گیرد.



در دمای کمتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسیدهای آهن فعال به عنوان یک کاتالیزور سبب سرعت تبدیل  $SO_2$  به  $SO_3$  می‌شود (واکنش ۴).

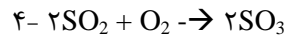
براساس نتایج XRD حضور کانی‌های سولفیدی (پیریت) در خاکستر زغال‌سنگ‌های کارمزد و باطله‌ها اثبات نشده است. عدم حضور پیریت و حضور کانی انیدریت،  $Fe_2O_3$  و  $CaO$  در خاکستر را می‌توان به شرایط تهیه آن وابسته دانست. در دمای ۲۵۰ تا ۵۶۵ درجه سانتی‌گراد اکسایش سولفیدها به صورت واکنش زیر صورت می‌گیرد.



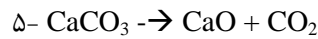
شود که در بررسی‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی زغال سنگ-های کارمزد مشاهده شده است (شکل ۴).

کیرستانیس و همکاران [۱]، رن و همکاران [۶]، یزدی و اسماعیل‌نیا [۱۵] و شپرت و همکاران [۱۷] در بررسی‌های **خود** اکسیدهای  $SO_3$  و  $Fe_2O_3$  موجود در خاکستر زغال سنگ را به کانی‌های سولفیدی نسبت داده‌اند. در حالی که در بررسی‌های یزدی و اسماعیل‌نیا [۱۵]، شیروانی و غفوریان [۱۵] و یزدی و اسماعیل‌نیا [۱۹] بین درصد اکسیدهای  $Fe_2O_3$  و  $SO_3$  رابطه آماری معناداری به دست نیامده است. دلیل آن را می‌توان به چگونگی تهیه خاکستر نسبت داد. به این دلیل آن‌ها از روش استاندارد روسیه (GOST) برای تهیه خاکستر استفاده کرده‌اند. با توجه به این که در این به روش زغال سنگ به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده می‌شود لذا مقدار قابل توجهی از گوگرد سولفیدی در دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد از محیط خارج می‌شود، در حالی که در این کار پژوهشی از روش استاندارد USGS استفاده شد. در این روش دمای بیشینه لازم برای تهیه خاکستر ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد است و گوگرد سولفیدی براساس واکنش‌های اکسایش و تجزیه گرمایی پیریت و کلسیت به صورت کانی انیدریت حفظ شد. لازم به یادآوری است که نتایج مقایسه درصد خاکستر نمونه-های زغال سنگ معادن کارمزد با استفاده از هر دو روش نشان داد که میانگین میزان درصد خاکستر تهیه شده به روش استاندارد GOST، ۰/۷ درصد بیشتر از روش استاندارد USGS است (شکل ۵). بنابر این با توجه به خروج گازهای  $SO_3$  در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد مغایرت دارد. بررسی‌های میکروسکوپی روی خاکستر باقیمانده از هر دو روش نشان داد که در خاکستر تهیه شده به روش استاندارد GOST مقادیر چشمگیری از دانه‌های بسیار ریز و کک در ابعاد کمتر ۱ میلی‌متر تشکیل شده است که افزایش درصد خاکستر را به دنبال دارد؛ در حالی که این ذرات در روش استاندارد USGS مشاهده نشده است.

کانی‌های غیر سولفیدی غالباً در درز و شکاف‌ها و فضاهای خالی و حفره‌های زغال سنگ پراکنده است که هنگام سوختن زغال همراه با کانی‌های سولفیدی در خاکستر باقی می‌ماند. بر اساس ماتریس همبستگی بین درصد اکسیدهای  $MgO$ ،  $CaO$  و  $MnO$  رابطه خطی خوبی وجود دارد ( $r = ۰/۹$ ،  $r = ۱$  و  $r = ۱$ ). با توجه به آنالیز مولفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای، این اکسیدها



از طرفی  $CaCO_3$  در دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع به تجزیه می‌کند (واکنش ۵). تقریباً تمام  $CaCO_3$  ها در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به  $CaO$  تبدیل می‌شوند.



$SO_3$  از فاز گازی با  $CaO$  واکنش داده و به انیدریت تبدیل می‌شود (واکنش ۶).



بررسی‌های زیمبرشمیت و همکاران [۱۶] بر روی باطله‌های زغالی مسکو نشان داد که هنگام تهیه خاکستر غالب واکنش-های اکسایش و تجزیه گرمایی پیریت و کلسیت برای تشکیل  $CaSO_4$  در دمای کمتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. بنابر گزارش این پژوهشگران، در دمای بین ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بیش از ۹۰ درصد گوگرد سولفیدی به صورت  $SO_2$  از محیط خارج می‌شود. نتایج ماتریس همبستگی بیانگر این است که بین درصد اکسیدهای  $SO_3$  و  $CaO$  موجود در زغال سنگ‌های کارمزد رابطه معناداری وجود ندارد ( $r^2 = ۰/۳$ ). همچنین آنالیز مولفه اصلی (PCA) و آنالیز خوشه‌ای نشان می‌دهد، که اکسیدهای  $SO_3$  و  $CaO$  در دو گروه کاملاً جدا از یکدیگر قرار می‌گیرند. این امر بیانگر آن است که انیدریت خاستگاه اولیه اکسیدهای  $SO_3$  و  $CaO$  نیست. ماتریس همبستگی نشان می‌دهد که بین اکسیدهای  $SO_3$  و  $Fe_2O_3$  موجود در خاکستر رابطه خطی مثبتی وجود دارد ( $r = ۰/۷$ ). با توجه به آنالیز مولفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای چنانکه انتظار می‌رفت این رابطه معنادار و مثبت است، به طوری که بر اساس آنالیز مولفه دوران یافته، سه فاکتور غالب با ۹۸/۹ درصد کل واریانس شامل  $PC_1$ ،  $PC_2$ ، و  $PC_3$  برای اکسیدهای اصلی، بیشترین میزان واریانس و مقادیر ویژه را به خود اختصاص داده است. با توجه به ماتریس مولفه دوران یافته می‌توان به این نتیجه رسید که  $PC_1$  وابسته به تمرکز اکسیدهای غالب  $SO_3$  و  $Fe_2O_3$  است که حدود ۴۱/۷۲ درصد کل واریانس را در بر می‌گیرد (شکل ۵). همچنین نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل خوشه‌ای نیز چنین ارتباطی را اثبات می‌کند. بنابراین  $SO_3$  و  $Fe_2O_3$  به کانی‌های سولفیدی خصوصاً پیریت نسبت داده می‌-

2- correlation coefficient

3- Principal Component Analysis

4- Principal Component

اکسیدهای  $\text{SiO}_2$  به صورت سیلیس آواری و بخش دیگر همراه با اکسیدهای  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_3$  در ساختارهای کانی-های آلومینوسیلیکات‌ها حضور دارند که خاستگاه آواری دارد. نتایج بررسی‌های پراش پرتو ایکس بر خاکستر زغال سنگ‌های کارمزد، حضور کوارتز و در باطله‌های زغالی کانی‌های مونتموریلونیت، شاموزیت، مسکویت را اثبات کرد. رضایی و مهرداد [۲۱] حضور کانی‌های کوارتز، کائولینیت و ایلیت را در نرمه‌های زغالی کارخانه زغال‌شویی زیرآب گزارش کرده‌اند. عدم حضور کانی‌های رسی در خاکستر زغال سنگ وابسته به شرایط دمایی تهیه خاکستر است، به طوری که ساختار بلوری غالب کانی‌های رسی در دمای بیشتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد متلاشی می‌شوند [۲۲]. به عقیده مریت [۱۱] کانی‌های رسی، کائولینیت و کوارتز کد پیش از فرایند دگرگونی زغال سنگ وارد مرداب‌های زغالی می‌شوند و خاستگاه آواری دارند.

در بررسی‌های مشابه دیگری کیریستائیس و همکاران [۱]، الکساندرا و پل [۶]، یزدی و اسماعیل نیا [۱۵]، شپرت و همکاران [۱۷] و بورگر و همکاران [۲۳] گزارش کرده‌اند، اکسیدهای  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_3$  در خاکستر زغال سنگ وابسته به کانی‌های رسی و کوارتزنند و خاستگاه آواری دارند. همچنین این پژوهشگران اکسیدهای  $\text{TiO}_2$  را به کانی‌های رسی نسبت دادند. این در حالی است که میانگین  $\text{TiO}_2$  در زغال سنگ‌های جهان ۰/۰۵ درصد است در صورتی که مقدار آن در زغال سنگ‌های کارمزد بین ۱/۲۷ تا ۲/۷۲ درصد در نوسان است. همچنین نسبت  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در زغال سنگ-های کارمزد بین ۰/۰۶۶ تا ۰/۱۹ در نوسان است. بنابراین، به دلیل عدم ظرفیت کانی‌های رسی در پذیرش این مقدار را  $\text{TiO}_2$ ، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که پلاسره‌های تیتانیوم مهم-ترین سرچشمه غنی شدگی  $\text{Ti}$  در زغال سنگ‌های کارمزد است، به طوری که بررسی‌های پراش پرتو ایکس حضور کانی‌آناناز را در باطله‌های زغالی معادن کارمزد اثبات کرد. رضایی و مهرداد [۲۱] نیز وجود کانی روتیل را در نرمه‌های زغالی کارخانه زغال‌شویی زیرآب گزارش کردند. یزدی و اسماعیل نیا [۱۵] و صباغی و همکاران [۲۵] به ترتیب با بررسی معادن زغال سنگ لوشان (البرز غربی) و باطله‌های حوزه زغالی قشلاق (البرز شرقی) دریافتند که این زغال‌ها غنی از تیتانیوم است. یزدی و اسماعیل نیا [۱۵] میزان تمرکز  $\text{TiO}_2$  در زغال سنگ-های لوشان را بین ۰/۴۵ تا ۱/۰۱ درصد و نسبت  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

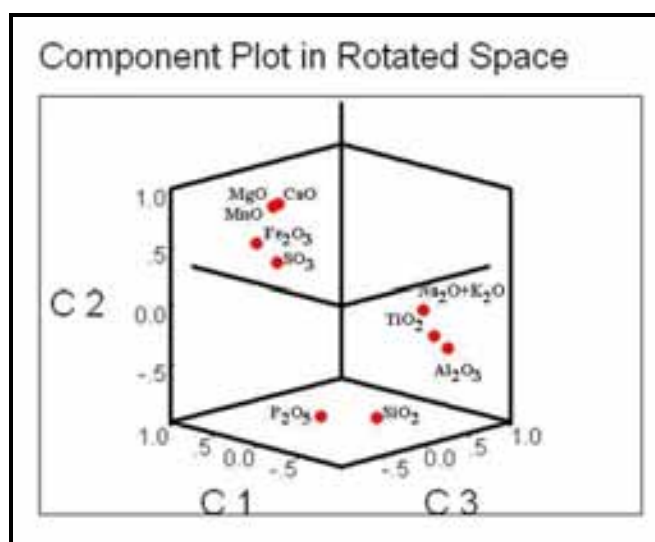
رابطه معنادار مثبتی با یکدیگر دارند و در گروهی کاملاً مجزا از اکسیدهای دیگر قرار می‌گیرند؛ به طوری که  $\text{PC}_2$  وابسته به اکسیدهای غالب  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$  و  $\text{MnO}$  در حدود ۴۱/۳ درصد کل واریانس را شامل می‌شود. این امر حکایت از آن دارد که اکسیدهای یادشده با کانی‌های کربناتی خصوصاً کلسیت و دولومیت وابسته‌اند (شکل ۵). بنابراین خاستگاه اصلی کانی‌انیدریت و  $\text{CaO}$  در خاکستر زغال سنگ‌های کارمزد وابسته به کانی‌های کربناتی است که هنگام تهیه خاکستر در کوره تشکیل شده است. بررسی‌های پراش پرتو ایکس حضور کانی-های کلسیت و دولومیت را در خاکستر زغال سنگ اثبات کرد. این کانی‌ها احتمالاً خاستگاه اپی ژنتیک داشته و با آب‌های زیر زمینی غنی از بی‌کربنات و عناصر قلیایی خاکی و قلیایی در حفره‌ها و درز و شکاف‌های زغال سنگ بر جای مانده است. در بررسی دیگر که توسط کیریستائیس و همکاران [۱]، رن و همکاران [۶]، یزدی و اسماعیل نیا [۱۵] و شپرت و همکاران [۱۷] صورت گرفت خاستگاه اکسیدهای  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$  و  $\text{MnO}$  به کانی‌های کربناتی نسبت داده شد.

با توجه به نتایج آنالیز XRF به طور متوسط ۵۷ درصد از مواد معدنی خاکستر زغال سنگ‌های کارمزد را اکسیدهای  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به تشکیل می‌دهند. این اکسیدها مهم‌ترین اجزای ترکیب‌های معدنی خاکستر را شامل می‌شود. نسبت درصد اکسیدهای  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در زغال سنگ‌های کارمزد بین ۱/۳ تا ۳/۳ در نوسان است این نسبت برای کانی‌های رسی مانند کائولینیت برابر ۱ و برای مونتموریلونیت، ورمیکولیت، کلریت و میکا ۰/۵ است [۲۰]. بر اساس بررسی‌های آماری اکسیدهای  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  کمترین ارتباط را با یکدیگر دارند. به طوری که آنالیز مولفه اصلی نشان می‌دهد؛  $\text{PC}_3$  وابسته به ترکیبی از اکسیدهای  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  است که کمترین درصد کل واریانس را (۱۴/۸۸) به خود اختصاص می‌دهد (شکل ۵). با توجه به ماتریس مولفه دوران یافته، این گروه کمترین همبستگی مثبت را با یکدیگر دارند. این نتایج با نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل خوشه‌ای همخوانی دارد. همچنین ماتریس همبستگی نیز نشان می‌دهد که بین  $\text{SiO}_2$  با  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  هیچ گونه رابطه خطی وجود ندارد (به ترتیب  $r = ۰/۳$  و  $r = ۰/۱$ ،  $r = ۰/۳$  و  $r = ۰/۱$ ). بنابراین، احتمالاً می‌توان به این نتیجه دست یافت که؛ در پراکندگی این اکسیدها کانی‌های متفاوتی نقش دارند. بخشی از

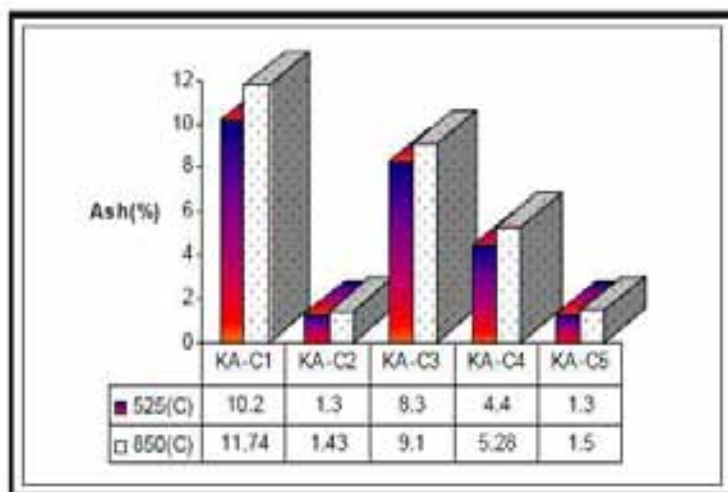
فسفر یا با فسفر متوسط رده بندی می شود [۲۵] بر اساس نتایج XRF، میانگین درصد اکسید  $P_2O_5$  در خاکستر زغال سنگ های کارمزد ۰/۸ درصد است. بررسی های آماری بیانگر این است که  $P_2O_5$  هیچ گونه ارتباطی با اکسیدهای دیگر ندارد (شکل ۵). همچنین مقدار درصد  $P_2O_5$  پس از فراوری در باطله های زغالی و سنگ میزبان به شدت کاهش می یابد (اشکال ۲-الف و ۳-الف). این نتایج حکایت از آن دارد که احتمالاً  $P_2O_5$  وابسته به بخش های آلی زغال سنگ است. زیرا فسفر غذای اصلی مورد نیاز گیاهان است که به صورت ارتوفسفات ( $H_2PO_4^{2-}$ ) جذب می شود [۲۶] و بیش از ۰/۲ درصد از بافت گیاهان را تشکیل می دهد [۲۷].

را ۰/۰۴ تا ۰/۰۵ درصد گزارش کردند. آن ها مهم ترین سرچشمه غنی شدگی تیتانیم در زغال سنگ های لوشان را به کانی های آلومینوسیلیکاتی نسبت داند و دلیل این امر را همبستگی شدید و مثبت  $TiO_2$  با  $Al_2O_3$  گزارش کردند. این در حالی است اساساً کانی های آلومینوسیلیکات ظرفیت پذیرش ۰/۴۵ تا ۱/۰۱ درصد اکسید  $TiO_2$  را ندارند. احتمالاً خاستگاه غنی-شدگی بسیار بالای  $TiO_2$  در معادن زغال سنگ لوشان پلاسره های تیتانیم است.

یزدی و اسماعیل نیا [۱۵] فسفر موجود (۰/۲۱ درصد) در خاکستر زغال سنگ های لوشان را به کانی های آپاتیت نسبت دادند. در حالی که اساساً زغال سنگ های البرز در گروه کم



شکل ۵ نقشه مولفه های اکسیدهای اصلی زغال سنگ کارمزد در فضای دورانی.



شکل ۶ مقایسه درصد خاکستر روش استاندارد USGS (۵۲۵C) با روش استاندارد GOST (۸۵۰C) در زغال سنگ های کارمزد.

الف و ب و ۵- الف و ج). کیریستائیس و همکاران [۱] و یزدی و اسماعیل‌نیا [۱۵] در بررسی‌هایشان فلزات سنگین موجود زغال سنگ را به کانی‌های سولفیدی نسبت دادند.

بین عناصر V و Rb همبستگی شدیدی وجود دارد ( $r=1$ )، همچنین براساس آنالیز مولفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای، این عناصر وابستگی معنادار و مثبتی با یکدیگر دارند و در یک گروه مستقل قرار می‌گیرند به طوری که PC3 وابسته به ترکیبی از عناصر Rb و V است که ۱۸٫۸۲ درصد کل واریانس را به خود اختصاص می‌دهد (شکل ۷). این نتایج مشابه نتایج آنالیز خوشه-ای است. عناصر Rb و V همبستگی شدید و مثبتی با  $Al_2O_3$  و  $Na_2O + K_2O_3$  دارند ( $r = 0.7$  و  $r = 0.9$ ). همچنین نمودار پراکنش نشان داد که با افزایش  $Na_2O + K_2O_3$  و  $Al_2O_3$  در باطله‌های زغالی و آرژیلیت‌های فوقانی و تحتانی، مقدار V و Rb نیز افزایش می‌یابد (اشکال ۲-الف و ج و ۳-الف و ج). بنابراین می‌توان ادعا کرد که احتمالاً کانی‌های رسی می‌تواند خاستگاه عناصر V و Rb در زغال سنگ‌های کارمزد به شمار آید. کیریستائیس و همکاران [۱] در بررسی‌هایشان دریافتند که V با Al و Si همبستگی شدیدی داشته و به کانی‌های رسی وابسته است. الکساندرا و پل [۲] نیز در بررسی مشابه دیگری، حضور V و Rb را به کانی‌های آلومینوسیلیکات نسبت داده‌اند. این در حالی است که یزدی و اسماعیل‌نیا [۱۵] V موجود در زغال سنگ‌های لوشان را به بخش آلی زغال سنگ نسبت دادند.

بر اساس آنالیز مولفه اصلی، بیشترین وردایی ( $PC1 = 53.39$ ) وابسته به عناصر Sr, Ba, Nb, Ce, Zr, Mo, W, Th, U است. نتایج ماتریس همبستگی و ماتریس مولفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای بیانگر آن است که این عناصر بیشترین همبستگی مثبت را نسبت به یکدیگر دارند و به طور مشخص از عناصر دیگر جدا می‌شود و در یک گروه مستقل قرار می‌گیرند (شکل ۷). عناصر یاد شده همبستگی مثبت شدید و مثبتی را نیز با  $Al_2O_3$  و  $TiO_2$  دارند ( $r = 0.7$  الی  $r = 1$ ) در حالی که این رابطه برای اکسیدهای CaO, MgO, MnO,  $SO_3$  و  $Fe_2O_3$  معکوس است ( $r = -0.7$  الی  $r = -1$ ). نتیجه اینکه احتمالاً می‌توان گفت که تمرکز عناصر یاد شده سنگ خاستگاه وابسته است. رن و همکاران [۶] عامل اصلی غنی‌شدگی اغلب عناصر را تمرکز آن‌ها در سنگ خاستگاه بیان کرد. الکساندرا و پل [۲] نیز غنی‌شدگی عناصر یاد شده را به کانی‌های آلومینوسیلیکاتی نسبت دادند.

بر اساس ماتریس همبستگی کلر با غالب عناصر همبستگی منفی نشان می‌دهد. همچنین آنالیز مولفه اصلی و آنالیز

چنانکه در جدول (۱) مشاهده می‌شود عناصر جزئی Sr, Ba و Zr بیشترین Y, Th, W, Mo, Rb و U کمترین غلظت را در زغال سنگ‌های کارمزد دارند. میزان تمرکز V و Rb در سنگ میزبان و باطله‌های زغالی نسبت به زغال سنگ غنی‌شده و فلزات سنگین به شدت تهی‌شدگی نشان می‌دهد (اشکال ۲-ب، ج، ۳-ب، ج). در زغال سنگ‌های کارمزد میانگین عناصر Sr, Ba, Nb, Ce, Zr, Rb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, W, Th, U, Y به مرتب بیشتر از زغال سنگ‌های آمریکا و اغلب زغال سنگ‌های جهان است و تنها میانگین عنصر Cl در این زغال سنگ‌ها کمتر از غالب زغال سنگ‌های جهان و آمریکا است (جدول ۲). مقایسه عناصر یاد شده با زغال سنگ‌های چین بیانگر این است که تنها میانگین عناصر Mo, U و Cl در زغال سنگ‌های چین بیشتر از زغال سنگ‌های کارمزد می‌باشد. چنین مقایسه‌ای با میزان کلارک نیز نشان داد که در زغال سنگ‌های کارمزد عناصر Sr, Ba, Nb, Ce, Zr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, W, Th, U نسبت به کلارک غنی‌شدگی دارد، در حالی که عناصر Rb, V, Cr, Y کمتر از کلارک است این روند غنی‌شدگی در زغال سنگ‌های شاهرود و لوشان نیز مشاهده می‌شود؛ به طوری که میانگین عناصر Ba, Nb, Ce, Sr, Ba, Nb, Ce, Zr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, W, Th, U, Y در این زغال سنگ‌ها به مراتب بیشتر از زغال سنگ‌های چین، آمریکا، اغلب زغال سنگ‌های جهان و کلارک است. تنها میانگین عنصر Cl در زغال سنگ‌های شاهرود و لوشان از زغال سنگ‌های چین، آمریکا و غالب زغال سنگ‌های جهان کمتر است همچنین میزان عناصر جزئی و نادر موجود در زغال سنگ‌های شاهرود به مراتب بیشتر از زغال سنگ‌های کارمزد است (جدول ۲).

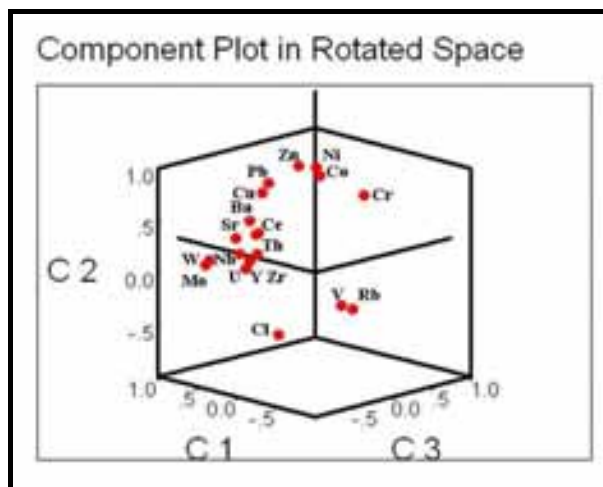
بر اساس نتایج آماری عناصر Ni و Cu, Zn, Pb, Cr, Co رابطه معنادار و مثبتی نسبت به یکدیگر دارند و به طور مشخص با عناصر دگر تفاوت دارند. بر اساس آنالیز مولفه اصلی، سه فاکتور غالب برای عناصر جزئی به دست آمده‌اند که ۹۸٫۴۱ درصد کل واریانس را در بر می‌گیرند. PC2 وابسته به ترکیب عناصر Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb است که ۲۶٫۱۰ درصد کل واریانس را به خود اختصاص می‌دهد (شکل ۷). همچنین بر اساس ماتریس مولفه اصلی، همبستگی شدید و مثبتی بین این عناصر وجود دارد. آنالیز خوشه‌ای نیز چنین روندی را اثبات کرد. با توجه به حضور کانی‌های پیرت، کالکوپیریت احتمالاً این عناصر وابسته به کانی‌های سولفیدی است، به طوری که با کاهش کانی‌های سولفیدی در باطله‌های زغالی و سنگ میزبان میزان تمرکز این عناصر نیز به شدت کاهش می‌یابد (اشکال ۴-

خوشه‌ای کلر را از سایر عناصر جدا کرده است به طوری که هیچ ارتباطی بین کلر و دیگر عناصر موجود مشاهده نمی‌شود (شکل ۷). کلر جزء عناصر ضروری برای گیاهان به شمار می‌آید و غالباً به صورت یون کلر (Cl<sup>-</sup>) جذب می‌شود [۱۶]. کلر در بیشتر گیاهان بین ۷۰ تا ۲۰۰ ppm در یک گرم ماده خشک تمرکز دارد [۲۷]. نمودار پراکنش بیانگر آن است که عنصر کلر پس از

فراوری زغال سنگ در باطله‌های زغالی و نیز در سنگ میزبان به شدت کاهش می‌یابد (اشکال ۲-۳ و ۳-ج). لذا با توجه به نتایج بالا می‌توان استنباط کرد که احتمالاً کلر در بخش آلی تمرکز دارد. الکساندرا و پل [۲] در بررسی مشابهی نشان دادند که کلر در بخش آلی زغال سنگ تمرکز دارد.

جدول ۲ میانگین غلظت عناصر جزئی و نادر در زغال سنگ‌های کارمزد، لوشان، چین، آمریکا، اغلب زغال سنگ‌های و کلارک [۱<sup>\*\*\*</sup>], [۶<sup>\*\*\*</sup>], [۱۵<sup>\*\*</sup>] و [۱۹\*].

ppm	کارمزد		لوشان*	شاهرود**	چین***	امریکا***	جهان***	کلارک***
	میانگین	دامنه						
Sr	۱۱۱٫۸	۲۶-۲۳۷۲	۴۴۰	۲۵۰۰	۱۷۵٫۹۶	۱۳۰	۱۳۰	۳۷۵
Ba	۸۵۰	۵۶-۲۲۵۵	۲۵۱	۱۷۰۰	۱۶۹٫۰۱	۱۷۰	۱۳۰	۴۵۲
Nb	۷۹٫۲	۱۲-۲۴۱	۵۳	۱۳۴	۲۲٫۰۶	۹٫۵	۴٫۷	۲۰
Ce	۱۹۹٫۲	۵۴-۴۰۸	۱۲۷	۳۰۴	۴۹٫۸	۲۱	۱۱٫۵	۶۰
Zr	۳۱۴٫۶	۹۱-۷۴۷	۹۵۴	۸۹۸	۲۴۶٫۷۵	۲۷	۴۱	۱۶۵
Rb	۳۷٫۴	۱۱-۷۹	۹۸	۲۲۸	۲۰٫۶۸	۲۱	۱۶	۹۰
V	۱۲۸٫۴	۷۶-۱۸۸	۱۳۰۰	۱۱۰۰	۹۴٫۱۱	۲۲	۲۵	۱۳۵
Cr	۹۷	۲۹-۱۳۷	۴۱۱	۷۴۹	۳۴٫۸۷	۱۵	۱۰	۱۰۰
Co	۱۸۷٫۴	۶۰-۳۹۶	۴۲۵	۳۵۰	۶۷۲	۶٫۱	۵	۲۵
Ni	۲۷۳	۹۸-۵۳۴	۲۳۰۰	۴۵۶	۲۲٫۶۲	۱۴	۱۵	۷۵
Cu	۱۶۶٫۶	۴۱-۲۵۷	۷۳۷	۴۸۹	۲۸٫۲۲	۱۶	۱۵	۵۵
Zn	۲۴۴٫۲	۱۴۸-۴۴۵	۳۲۰	۱۶۰۰	۴۳٫۲۴	۵۳	۵۰	۷۰
Pb	۱۱۱٫۶	۶۳-۱۸۷	۴۳۰	۵۲۶	۲۴٫۷۷	۱۱	۲۵	۱۳
Mo	۱۷٫۴	۹-۲۴	۲۱	۳۸	۱۸٫۱۵	۱۳	۵	۱٫۵
W	۲۵٫۶	۱۱-۴۳	۵۱	۷۳	۲٫۳۵	۱	۶	۱٫۵
Th	۲۱٫۲	۶-۴۹	۸۱	۷۳	۶٫۹	۳٫۲	۶٫۳	۷٫۲
U	۵	nd-۱۶	۲۴	۲۵	۷٫۵۲	۲٫۱	۳	۱٫۸
Y	۳۲٫۸	۱۸-۶۵	۲۳۷	۲۳۷	۱٫۷۸	۰٫۹۵	۰٫۳	۳۳
Cl	۱۰۹٫۴	۴۵-۳۲۳	۱۱۵	۱۵۰	۴۰۴٫۵۸	۶۱۴	۱۰۰۰	-



شکل ۷ نقشه مولفه عناصر جزئی و نادر زغال سنگ کارمزد در فضای دورانی.

**برداشت**

زغال سنگ‌های حوزه کارمزد از نوع درجازا و به محیط‌های آب شیرین وابسته است، این زغال سنگ‌ها در گروه کم خاکستر و کم گوگرد رده‌بندی می‌شود. اکسیدهای  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  و اکسیدهای  $MnO$  و  $P_2O_5$  به ترتیب بیشترین و کمترین اجزای مواد معدنی خاکسترهای زغال سنگ معادن کارمزد را به خود اختصاص می‌دهند.

بر اساس نتایج کانی‌شناسی و ژئوشیمی بجز  $P_2O_5$ ، اکسیدهای دیگر وابسته به کانی‌های موجود در زغال سنگ وابسته‌اند. اکسیدهای  $CaO-MgO-MnO$  و  $Fe_2O_3-SO_3$  بیشترین همبستگی را بایکدیگر داشته و در دو گروه جدا از هم قرار می‌گیرند. این اکسیدها به ترتیب با کانی‌های پیریت با خاستگاه سین ژنتیک و کانی‌های کلسیت و دولومیت با خاستگاه اپی ژنتیک وابسته‌اند. انیدریت موجود در خاکستر زغال سنگ محصول واکنش‌های اکسایشی و تجزیه گرمایی پیریت و کلسیت هنگام تهیه خاکستر است. وابستگی مثبت بین درصد اکسیدهای  $TiO_2$ ،  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $Na_2O + K_2O$  و  $CaO-MgO-MnO$  به مراتب ضعیف‌تر از گروه‌های دیگر است. در پراکندگی این اکسیدها کانی‌های متفاوتی نقش دارند به طوری که بخشی از اکسیدهای  $SiO_2$  به صورت سیلیس آواری و بخش دیگری از آن همراه با  $Al_2O_3$  و  $Na_2O + K_2O$  در ساختارهای کانی-های آلومینوسیلیکات‌ها با خاستگاه آواری حضور دارند. پلاسره‌های تیتانیم مهم‌ترین چشمه غنی شدگی  $TiO_2$  در این زغال سنگ‌ها به شمار می‌آید.

عناصر  $Ba$ ،  $Sr$  و  $Zr$  بیشترین غلظت را در زغال سنگ‌های کارمزد دارند. در این زغال سنگ‌ها میانگین تمرکز  $TiO_2$ ،  $Sr$ ،  $Ba$ ،  $Nb$ ،  $Ce$ ،  $Zr$ ،  $Rb$ ،  $V$ ،  $Cr$ ،  $Co$ ،  $Ni$ ،  $Cu$ ،  $Zn$ ،  $Pb$ ،  $Mo$ ،  $W$ ،  $Th$ ،  $U$  و  $Y$  به مرتب بیشتر از زغال سنگ‌های آمریکا و اغلب زغال سنگ‌های جهان است. به جز  $Cl$ ، تمرکز عناصر جزئی و نادر دیگر به اجزای معدنی زغال سنگ‌های کارمزد وابسته‌اند. به طوری که خاستگاه فلزات سنگین، عناصر  $Rb-V$  و عناصر  $Sr$ ،  $Ba$ ،  $Nb$ ،  $Ce$ ،  $Zr$ ،  $Mo$ ،  $W$ ،  $Th$ ،  $U$ ،  $Y$  به ترتیب به کانی‌های سولفیدی، کانی‌های رسی و سنگ خاستگاه وابسته‌اند.

**قدردانی**

بدین وسیله از باشگاه پژوهشگران جوان واحد دانشگاه آزاد اسلامی گرگان که هزینه‌های این مقاله را تامین کرده‌اند

قدردانی می‌شود. از داوران محترم مجله نیز که نکات دقیق و مهمی را جهت اصلاح مقاله تذکر داده‌اند سپاسگزاری می‌شود.

**مراجع**

- [1] Christanis K., Georgako Poulos, A., Freandez Turiel J.L., Bouzinos, A., "Geological factors influencing the concentration of trace element in the Philppi peatland, eastern Macedonia, Greece", Coal geology 36 (1998) 295-313.
- [2] Alexandra N.G., Paul F.C., "Changes in geochemistry and mineralogy of thermally altered coal, Upper Hunter Vally, Australia", Coal Geology 51 (2004) 197-210.
- [3] Bojarska K., Bzowski Z., "Major chemical components and mineralogical character of the inorganic matter of energetic coal from the east part of upper Silesia coal basin (Poland)", Proc 12th Annu Int Pittsburgh coal conf. Pittsburgh (1995 6-511).
- [4] Popovic A., Djordjevic D., Polic P., "Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes", Environmental. International. 26 (2001). 251-255.
- [5] Swaine D.J., "Trace Elements in Coal", Butterworths. London (1990) 278.
- [6] Ren D., Zhao f., Wang Y., Yang S., "Distribution of minor and trance element in Chinese Coal", Coal Geology 40 (1999) 109-118.
- [7] Damage Aktiongesellschaft., "The coal Deposits of Zirab- Karmozd Iran. Part 1", Geology and coal Reserves (1962) 181.
- [8] شرکت زغال سنگ البرز مرکزی، گزارش مربوط به عملیات اکتشاف زمین‌شناسی در محدوده زیرآب- کارمزد وزارت معادن فلزات، شرکت ملی فولاد ایران، (۱۹۶۹-۱۹۷۰) ص ۱۹۳.
- [9] شرکت زغال سنگ سامان، گزارش مرتبط به میزان استخراج زغال سنگ از معادن کارمزد، (۱۳۸۳) ص ۷.
- [10] Bullock J.H., cathcart J.d., Betterton W.J., "Analytical methods utilized by the united states Geological Survey for the analysis of coal and coal combustion by- products", 02-389 (2002) 14.
- [11] Merritt R.D., "Thermal alteration and rank variation of coals in the Matanuska field, south-central Alaska", International Journal of Coal Geology 14 (1990) 255- 276.

- [20] Bohan H. L., Mcneal B. L., Oconnor A. G., "Soil Chemisty", John Wiley and Sons (1979) 342.
- [۲۱] رضایی ب.، مهرداد ن.، "مطالعه و بررسی کاهش اثرات زیست محیطی ناشی از پساب کارخانه زغال شویی زیرآب"، مجله محیط شناسی، شماره ۲۵ (۱۳۷۹) ص ۲۳-۲۸.
- [22] Dixon J.B., Weed S.B., "Minerals in soil Environment" Soil Science Society (S S S) Madison WI (1989) 1260.
- [23] Burger K., zhou Y., Ren Y., "Petrography and geochemistry of tonsteins from the 4th Member of the Upper Triassic Xujiahe formation in southern Sichuan Province, China", Coal Geology 49(2002) 1-17.
- [۲۴] صباغی ع.، خزایی ع.، پاکراه ک.، حسینی نسب ر.، "بررسی اقتصادی خاکستر و باطله های معادن زغال سنگ استان گلستان"، سازمان مدیریت و برنامه ریزی استان گلستان، شماره ۱۲۶ (۱۳۸۲) ص ۲۳۸.
- [۲۵] رضوی ارمغانی م.، معین السادات ح.، "زمین شناسی ایران زغال سنگ"، سازمان زمین شناسی ایران، (۱۳۷۲) ص ۲۸۰.
- [26] Havlin J. L., Bestor J. D., Tisdale S. L., Nelson W. L., "Soil Fertility and fertilizers: An Introduction to Nutrient Management", SIXTH Edition, Prentice-Hall, Inc. Simon and Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, New Jercey. (1999) 498.
- [۲۷] ضیائیان ع. ج.، "استفاده از عناصر کم مصرف در کشاورزی"، اداره تکنولوژی آموزشی و نشر آموزش کشاورزی. (۱۳۸۲). ص ۲۷۰.
- [12] Sullivan M., Gray N.F., Oneill C., "Synoptic overview of the Avoca- Avon more Catchment and the Avoca mines", Technical Report: 26, Water Technology Research, Trinity College. University of Dublin (1995) 43.
- [13] Wang Y.Q., "Study on occurrence and distributions of minor and trace element in coal and its combustion products", Ph.D. Thesis, Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology (1994) 88, in Chinese with English abstract.
- [۱۴] احسانی م.، "گوگردزدایی زغال سنگ به روش استخراج محلول آبی سدیم هیدروکسید (MCL)"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، سال ۲۰، شماره ۱ (۱۳۸۰) ص ۳۸-۳۱.
- [15] Yazdi M., Esmaeilnia A.S., "Geochemical properties of coal in the Lushan coalfield of Iran", Coal Geology 60 (2004) 73-79.
- [16] Zilberchmidt M., shpirt M., Kominitsas K., paspalariis I., "Feasibility of thermal Treatment of high sulfur coal wastes", Minerals Engineering 7 (2004) 175-182.
- [17] Shpirt M., Zilberchmidt M., Gorjunova N., "Composition and properties of coal wastes from the Moscow basin", Chemistry of Solid Fuels 3 (2002) 57-72. (in Russian).
- [۱۸] شیروانی ع.، غفوریان ح.، "بررسی و اندازه گیری درصد خاکستر زغال سنگ و ترکیبات آلی با روش های هسته ای"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سال ۱۹، شماره ۲ (۱۳۷۹) ص ۷۸-۷۲.
- [19] Yazdi M., Esmaeilnia S.A., "Dual- energy gama- ray technique for quantitative measurement of coal ash in the Shahroud min, Iran", Coal. Geology. 55 (2003). 151-156.