

بررسی عناصر کمیاب و خاکی نادر در حوزه‌های زغالی ایران (در معدن زیر زمینی زغالسنگ کارمزد)

سامان شهرآز، امیرحسین کوهساری*

دانشکده مهندسی معدن و مواد، دانشگاه یزد

(دریافت مقاله: ۹۳/۴/۱۰، نسخه نهایی: ۹۳/۹/۱۵)

چکیده: در این پژوهش انباشت غیرعادی عناصر کمیاب و خاکی نادر در زغال‌های جهان و ایران بررسی شده است. در این مقاله تعداد ۴ نمونه زغال از معدن زغالسنگ زیر زمینی کارمزد تهیه شد و به روش ICP-MS برای بررسی توزیع عیار عناصر خاکی نادر و به روش SEM برای بررسی کانی‌شناسی، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد انباشت برخی عناصر کمیاب در حوزه‌های زغالی ایران به مراتب بیشتر از زغالسنگ‌های چین، آمریکا، اغلب زغالسنگ‌های جهان و میزان کلارک آن است. در منطقه‌ی کارمزد میانگین انباشت عناصر خاکی نادر و شاخص دورنمایی به ترتیب ۳۷۸/۲۱ گرم بر تن و ۰/۴۸ به دست آمد. همچنین مقدار ۱۶/۳۵ نسبت عناصر خاکی نادر سبک به سنگین، بیانگر یک غنی‌شدگی در گروه عناصر خاکی نادر سبک است. خاستگاه انباشت این عناصر در حوزه‌ی زغالی کارمزد از نوع کلاستوژن و وابسته به سقوط و لیچ‌شدگی مواد پیروکلاستیک سرشار از عناصر خاکی نادر سبک است. در حال حاضر ذخایر معمول عناصر خاکی نادر در جهان در حال اتمام هستند، لذا می‌توان این فلزات گرانبها را در مراحل مختلف گسترش نهشته‌های زغالی (روباره برداری، معدن‌کاری زغال، احتراق زغال و پس از اتمام ذخیره‌ی زغال این معادن) بازیابی کرد.

واژه‌های کلیدی: عناصر کمیاب و خاکی نادر؛ زغالسنگ؛ کلاستوژن؛ معدن کارمزد.

مقدمه

(جدول ۱). عناصر خاکی نادر به دو گروه سبک (LREE)، 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 سرییم موسومند. عناصر سنگین از تربیوم (با عدد اتمی ۶۵) تا لوتیتیوم (با عدد اتمی ۷۱) ادامه دارد، به علاوه اسکاندیم و ایتریم نیز در این گروه قرار دارند [۲]. برخی تقسیم‌بندی‌ها یک گروه سوم شامل عناصر خاکی نادر متوسط (MREE) تعریف کرده‌اند که شامل عناصر پرومتیوم تا هولمیوم هستند.

عناصر کمیاب به دلایل مختلف نظیر کم بودن آن‌ها در طبیعت، عدم تقاضا برای تولید، مشکل بودن استخراج و فرآوری و ناشناخته بودن تا قرن‌های اخیر، فقط در چند دهه اخیر در صنعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این عناصر شامل عناصر کمیاب قلیایی (Cs, Li, Rb)، عناصر کمیاب سبک (Be)، عناصر کمیاب با نقطه‌ی ذوب بالا (Ta, Nb, Hf, Zr)، عناصر خاکی نادر (REE, Y) و عناصر کمیاب پراکنده نظیر ژرمانیوم، گالیوم و سلنیوم هستند [۱]. عدد اتمی عناصر خاکی نادر (REE) شامل ۱۵ عنصر لانتانیدی بین ۵۷ تا ۷۱ است

* نویسنده مسئول، تلفن: ۳۱۲۳۲۵۲۲ (۰۳۵)، نمابر: ۳۶۲۸۷۰۷۵ (۰۳۵)، پست الکترونیکی: kohsary@yahoo.com

جدول ۱ عناصر خاکی نادر، عدد اتمی و عدد کلارک آنها [۱].

عنصر	نشانه	عدد اتمی	فراوانی در پوسته فوقانی (گرم در تن)	فراوانی در کندریت (گرم در تن)
ایتریم	Y	۳۹	۲۲	-
لانتانیوم	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
اریبیم	Er	۶۸	۲٫۳	۰٫۲
تولیوم	Tm	۶۹	۰٫۳۳	۰٫۰۳۲
یتربیوم	Yb	۷۰	۲٫۲	۰٫۲۲
لوتیتیوم	Lu	۷۱	۰٫۳۲	۰٫۰۳۴

زغال قدیمی‌ترین (بعد از چوب) سوخت هیدروکربنی است که انسان برای تولید انرژی استفاده کرده است. منابع زغال بسیار فراوان‌تر از نفت و گازند و می‌توانند نیازهای جهان را برای صدها سال تامین کنند. با این وجود، کاربرد زغال برای تولید انرژی در بسیاری از کشورها به دلیل اثرهای جدی بر محیط زیست به طور پیوسته کاهش یافته است. این اثرها هم به دلیل معدنکاری زغال و هم احتراق زغال در نیروگاه‌های حرارتی بوده است. از سوی دیگر به دلیل هزینه‌ی پایین انرژی زغالی، فراوانی منابع زغال و توزیع یکسان و عادلانه‌ی نهشته‌های زغالی در سطح زمین، بشر نمی‌تواند به طور کامل نقش زغال در انرژی جهانی را نفی کند. زغال سوخت غالب برای بسیاری از کشورهایی که منابع محدود نفت و گاز دارند، باقی خواهد ماند و در نتیجه تلاش بشر برای حرکت به آینده پایدارتر و پاک‌تر را محدود می‌کند. دولت‌ها و دانشمندان بسیاری از کشورها در حال تلاش برای حل این موضوع به روش‌های مختلف هستند. روش‌های سنتی برای کاهش اثرهای منفی سوخت زغال بر محیط زیست، شامل روش‌های پیشرفته‌ی معدنکاری، ارتقاء و سوزاندن سوخت جامد، همانند فراوری زغال

به سوخت‌های مایع یا گازی است. اما یک راه دیگر برای تقلیل اثرهای منفی سوخت زغال بر محیط زیست وجود دارد، راهی که مبتنی بر استفاده از انرژی‌های نو و جایگزین و فناوری‌های انرژی بهینه است و آن عبارت است از "استخراج فلزات کمیاب و خاکی نادر از نهشته‌های زغالی و باطله‌های احتراق زغال" اولین پیشنهاد در مورد احتمال بازیابی عناصر خاکی نادر به عنوان محصول جانبی از ذخایر زغال، به ۲۰ سال پیش بر می‌گردد و زمان کشف لایه‌های زغال با مقدار بالای REE (۰٫۲ تا ۰٫۳٪) در خاکستر در یکی از حوضه‌های زغالی روسیه. در سال‌های بعد چندین لایه زغال با مقدار REE مشابه و حتی بالاتر تا ۱٪ در شش حوزه‌ی زغالی در آن ناحیه کشف شد [۳]. تا سال ۲۰۰۹ به دلیل وجود ذخایر کافی از این فلزات در ذخایر معمولی نظیر کربناتیت‌ها، گرانیت‌های قلیایی و پوسته‌ی هوازده این مقادیر بی‌هنجاری از REE در حوزه‌های زغالی مورد توجه نبودند. در سال ۲۰۰۹ بحران کمبود REE توجه به ذخایر و پی جویی‌های جدید را گسترش داد. 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

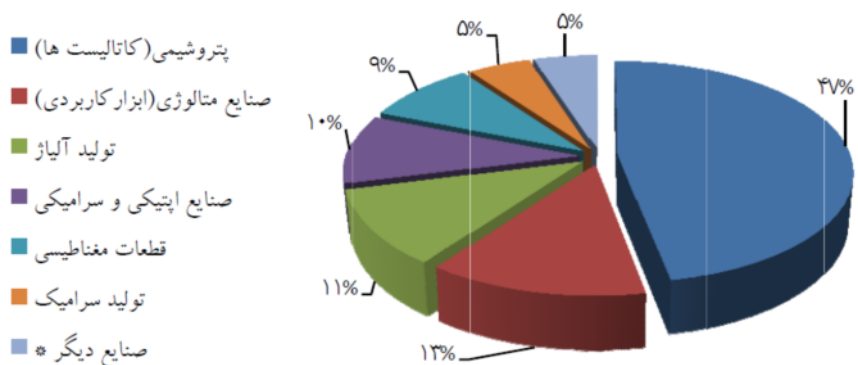
کیفیت بالا و باطری‌های ذخیره‌سازی استفاده می‌شوند. REE نیز یکی از ترکیب‌های مهم مغناطیس‌های نوین به حساب می‌آیند [۳]. شکل ۱ درصد مصرف این عناصر در صنایع مختلف را نشان می‌دهد.

بنابر یک گزارش پژوهشی جدید، تولید و مصرف این عناصر صنعتی یعنی عناصر خاکی نادر، در سال ۲۰۱۲ بیش از ۱۰۰ هزار تن بوده است. در طول دوره‌ی مورد بررسی از سال ۲۰۱۲ تا ۲۰۱۷، برآوردهای IHS نشان می‌دهد که متوسط درخواست جهانی برای تولید عناصر نادر، سالانه ۶ الی ۷٪ رشد خواهد داشت تا به مقدار ۱۵۰ هزار تن در سال برسد. در این میان چین پیشرو رشد مصرف سالانه ۸٫۳٪ است [۴]. روند تولید جهانی عناصر خاکی نادر در شکل ۲ نشان داده شده است.

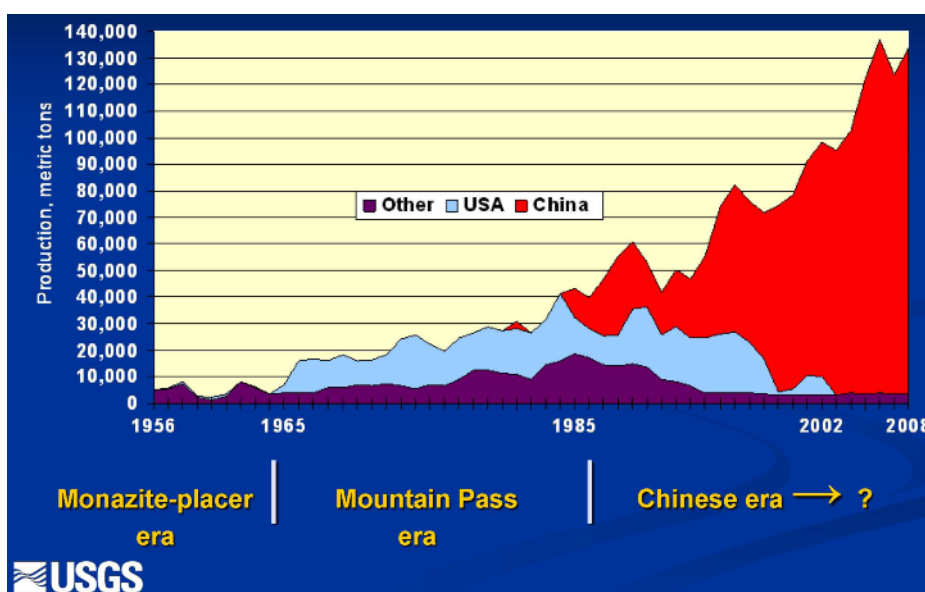
نظر زیست محیطی زغال را به منابع REE برای دستیابی به انرژی پاک تبدیل کند.

ضرورت بررسی بر روی عناصر خاکی نادر

به دلیل خواص منحصر به فرد مغناطیسی، درخشندگی و خواص شیمیایی، عناصر خاکی نادر نقش کلیدی در ساخت مواد و مصنوعات زندگی‌های پیشرفته دارند. تلفن‌های همراه، کامپیوتر، LCDها، دوربین‌های عکاسی، سیستم‌های تهویه، خودروهای الکتریکی و راکتورهای هسته‌ای، لیزر و راکت‌ها، و نیز عناصر خاکی نادر مواد غیر قابل جایگزین در صنایع الکتریکی و اپتیکی، استخراج و تصویه نفت و نانو تکنولوژی هستند. REE ها به طور گسترده‌ای در ساخت آلیاژهای ویژه، سرامیک‌های صنعتی، کاتالیزورها، رساناهای ویژه، شیشه‌های با



شکل ۱ درصد سهم مصرف عناصر خاکی نادر در صنایع مختلف (USGS-۲۰۱۲).



شکل ۲ روند تولید جهانی اکسید عناصر خاکی نادر بین سال‌های ۱۹۵۶ تا ۲۰۰۸ میلادی.

قدیمی شرایط نهشته شدن زغال باشد. برخی از عناصر کمیاب مثل سرب، آرسنیک، کادمیم، کرم و جیوه اگر با مقادیر بالا حضور داشته باشند در مواردی که حساسیت‌های زیست محیطی وجود داشته باشد می‌توانند باعث جلوگیری از کاربرد زغال شوند. بخاطر اینکه زغالسنگ با تناژ بالائی در صنایع استفاده می‌شود، مقادیر قابل توجهی از عناصر کمیاب ممکن است در بقایای حاصل از سوختن زغال متمرکز شوند. بنابراین تعیین مقدار عناصر کمیاب قبل از قبول آن برای استفاده در صنایع انجام می‌گیرد.

ته‌نشست‌های بیوژن اغلب دارای غلظت‌های قابل توجهی از عناصر خاکی نادر هستند. مثال کلاسیک در این مورد کشف $1/6$ درصد (GeO_2) در خاکستر زغال سنگ در ناحیه‌ی نیوکاسل انگلیس و $7/5$ درصد ژرمانیوم در خاکستر لیگنیت ناحیه‌ی کلمبیا هستند [۹]. جدول ۲ میانگین مقادیر عناصر موجود در خاکسترهای غنی را نشان می‌دهد. نکته‌ی قابل توجه، وجود گروه ناهمگنی از عناصر در خاکستر زغال سنگ است. رفتار ژئوشیمیایی این عناصر تفاوت بسیاری باهم دارند، زیرا در ترکیب آن‌ها هم عناصر کالکوفیل و نیز لیتوفیل حضور دارند، ولی مقدار عناصر کالکوفیل بیشتر است. شعاع اتمی و یونی ظاهراً اهمیتی ندارند زیرا عناصر زغالسنگ از شعاع‌های کم، متوسط تا زیاد را در بر می‌گیرد.

مقدار REE در زغال‌ها و خاکستر زغال‌های جهان

مقدار متوسط REE در زغال‌های جهان بر پایه‌ی محاسبه میانگین جداگانه La و Y حدود $68/5$ گرم بر تن برآورد زده شد یعنی حدود $2/5$ برابر کمتر از مقدار آن در سنگ‌های پوسته‌ی قاره‌ای فوقانی (UCC) است [۱۰]. میانگین REE زغال‌های آمریکا $62/1$ گرم بر تن و نزدیک به مقدار آن در زغال‌های جهان است. مقدار متوسط REE محتوی زغال‌های چین $137/9$ 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 ۳).

میانگین REE در خاکسترهای زغال چین $40/4$ گرم بر تن و آمریکا $51/7$ گرم بر تن و تقریباً ۳ برابر بیشتر از مقدار آن در UCC است. اکسیدهای REE (که عموماً برای برآورد فلزات در کانه استفاده می‌شوند) عبارتند از $48/3$ و $62/1$ گرم بر تن. این مقادیر نزدیک به مقدار REO برخی ذخایر جذب یونی و ذخایر تناژ بالا و عیار پایین با خاستگاه گرمابی هستند. از این رو اگر

چین به تنهایی بیش از $85/$ تولید عناصر خاکی نادر جهان را در سال 2012 به خود اختصاص داده که $70/$ آن را خود مصرف کرده است. بخش زیادی از منابع عناصر خاکی نادر به عنوان محصول جانبی از فعالیت‌های معدنی دیگر تامین می‌شود. در حال حاضر کانی‌هایی که حاوی عناصر نادرند در ۷ کشور تولید می‌شوند که عبارتند از چین، شوروی سابق، آمریکا، استرالیا، هند، برزیل و مالزی [۴]. با کاهش ذخیره‌ی اقتصادی عناصر خاکی نادر و افزایش نیاز به این عناصر در صنایع گوناگون، استحصال بیشتر عناصر خاکی نادر از منابع گوناگون اهمیت بسیاری دارد.

عناصر کمیاب و خاکی نادر در زغال‌ها

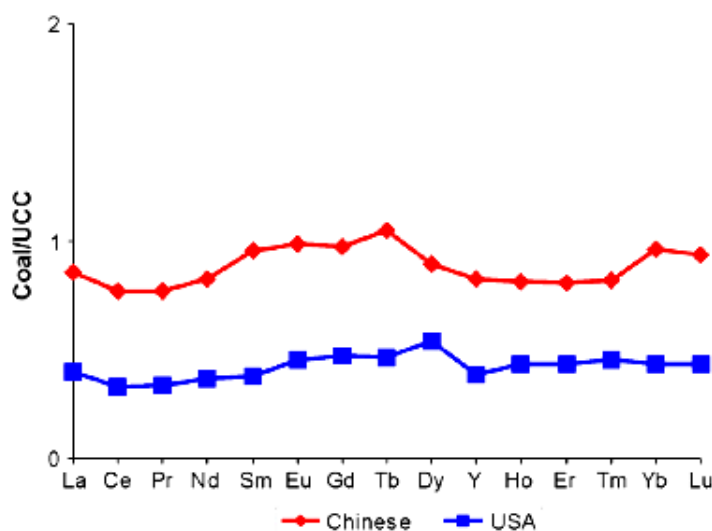
مهمترین عناصر اصلی در زغالسنگ عبارتند از Fe, Mg, Ca, Si, Al. این عناصر اغلب در بخش‌های معدنی و در درز و شکاف‌های موجود در زغال سنگ قرار می‌گیرند و با کانی‌های رسی، کربنات‌ها و سولفیدها در ارتباطند [۵]. برای مثال بخش اصلی کانی‌های موجود در زغال سنگ حوزه‌ی سیلیس را کانی‌های رسی و کربنات‌ها تشکیل می‌دهند [۶]. تاکنون ۷۹ عنصر در زغالسنگ‌های آمریکا گزارش شده است [۷]. تمرکز عناصر جزئی بین $1000-10000$ ppm و عناصر خاکی نادر کمتر از 100 ppm متغیر است [۵]. میزان پراکندگی این عناصر در زغالسنگ‌های حوزه‌های زغالی مختلف جهان بسیار متغیر است. به عنوان مثال مقادیر Se در زغالسنگ‌های فنلاند برابر با 18 ppm است، در صورتی که این مقادیر برای نهشته‌های کانادا، آمریکا و چین به ترتیب $0/75$ ، $2/8$ و $6/22$ گرم در تن است. رن و همکاران (۱۹۹۹) [۸] ضمن بررسی عناصر جزئی و خاکی نادر در زغالسنگ‌های چین دریافتند که غالب عناصر جزئی و خاکی نادر در این زغال‌سنگ‌ها بیشتر از زغالسنگ‌های دیگر جهان است و میانگین هندسی آن از زغال‌های آمریکا نیز بیشتر است [۸].

زغالسنگ دارای مقادیر متفاوتی از عناصر کمیاب در ترکیب کلی خود است. عناصری که بیشتر همراه با بخش آلی آن هستند عبارتند از بر (B)، و ژرمانیم (Ge) و آنهایی که بیشتر با بخش‌های غیر آلی همراهند شامل آرسنیک (As) کادمیم (Cd)، جیوه (Hg)، منگنز (Mn)، مولیبدن (Mo)، سرب (Pb)، روی (Zn) و زیرکونیم (Zr). عناصر کمیاب دیگر دارای انباشت‌های متفاوتی با بخش‌های آلی و یا غیر آلی هستند [۹]. بر (B) می‌تواند شاخص مهمی برای تعیین درجه‌ی شوری

مقدار متوسط REE در خاکسترهای زغال بر پایه‌ی آنالیز نمونه‌های متعدد قابل مقایسه با برخی کانه‌های معمول REE باشند، باطله‌های احتراق زغال می‌تواند به عنوان خاستگاه احتمالی این فلزات در نظر گرفته شود. با توجه به اینکه REEها عناصر غیر فرارند. الگوی توزیع آنها در خاکستر بایستی مشابه زغال‌ها شد [۳].

جدول ۲ فراوانی مقدار برخی عناصر کمیاب در خاکستر زغالسنگ و مقایسه آن با مقدار کلارک عناصر (Mason, ۱۹۸۲)

عنصر	میانگین مقدار موجود در خاکستر زغالسنگ (ppm)	میانگین مقدار وجود در پوسته زمین (ppm)	ضریب غنی شدگی
B	۶۰۰	۱۰	۶۰
Ge	۵۰۰	۱٫۵	۳۳۳
As	۵۰۰	۲	۲۵۰
Bi	۲۰	۰٫۲	۱۰۰
Co	۳۰۰	۲۵	۱۲
Ni	۷۰۰	۷۵	۹
Cd	۵	۰٫۲	۲۵
Pb	۱۰۰	۱۳	۸
Ag	۲	۰٫۱	۲۰
Sc	۶۰	۲۲	۳
Ga	۱۰۰	۱۵	۷
Mo	۵۰	۱٫۵	۳۳
U	۴۰۰	۲٫۷	۱۴۸



شکل ۳ نمودار میانگین عناصر خاکی نادر در زغال‌های چین و آمریکا^۱ [۳].

۱- داده‌های استفاده شده از (Dai et al., 2008 and Finkelman, 1993) اقتباس شده‌اند که با مقدار متوسط عناصر نادر در پوسته فوقانی (Taylor and McLennan, 1985) نرمال شده‌اند. [۱۱-۱۳].

خاستگاه غنی شدگی عناصر کمیاب و خاکی نادر در زغالسنگ‌ها

عناصر کمیاب و خاکی نادر در زغال‌ها بیشتر از نواحی اولیه و محیط تشکیل زغال ریشه گرفته‌اند و به داخل باتلاق‌های تشکیل دهنده زغال‌ها منتقل شده‌اند. مقدار کمی از عناصر خاکی نادر نیز از گیاهان تشکیل دهنده زغال ناشی می‌شوند. REE در زغال‌ها به صورت‌های زیر ظاهر می‌شوند:

(۱) کانی‌های سین ژنتیک کلاستیک و پیروکلاستیک (بیشتر مونازیت و باگسترده‌گی کمتر زئوتايم) یا به صورت ترکیب‌های هم‌ریخت در کانی‌های با خاستگاه آبرفتی یا توفی (مثلاً زیرکن، آپاتیت و ...)

(۲) کانی‌های درون‌زاد و اپی ژنتیک از خاستگاه خودزاد: آلومینوفسفات‌های حاوی REE و سولفات‌های گروه آلونیت، فسفات‌های REE آبدار (گروه رادوفان و چرچیت)، اکسیدها (به ندرت) کربنات و فلئورکربنات‌ها

(۳) ترکیبات آلی [۱۴].

جدول ۳ مجموعه‌ی کانی‌هایی که معمولاً در زغالسنگ‌های دیده می‌شوند را نشان می‌دهد.

به عقیده‌ی بهار فیروزی، خلیل (گزارش سازمان زمین

شناسی ۱۳۸۲)، چندین احتمال در مورد علت غنی شدن عناصر خاکی نادر در خاکستر زغالسنگ وجود دارند؛ ۱- این عناصر بوسیله‌ی فرایندهای حیاتی گیاهان جمع شده‌اند. ۲- این عناصر در اثر جذب سطحی یا واکنش‌های شیمیایی فرایند زغالسنگی شدن از آب‌های زیر زمینی گرفته و رسوب کرده‌اند. ۳- این عناصر بخشی از مواد معدنی است که همراه با ماده‌ی آلی رسوب کرده‌اند.

احتمال اول می‌تواند دلیل بعضی از موارد غنی شدگی عناصر جزئی باشد. به نظر گداشمیت (?) انباشت ضمن واپاشی بقایای گیاهی، محتمل‌تر است که در طی آن، عناصر دارای حلالیت بیشتر برون شست شده و عناصر دیگر را یا به صورت ترکیب‌های نامحلول و یا همبافت‌های ارگانومتالیک بر جای می‌گذارند. احتمال دوم نیز شرایط کاملاً مناسبی را برای انباشت عناصر خاکی نادر فراهم می‌آورد، زیرا پتانسیل اکسایش پائین محیط باعث احیا شدن ترکیب‌های گوگرد به H_2S می‌شود که رسوب عناصر کالکوفیل را به دنبال دارد. فرآیند مهم دیگر تشکیل همبافت‌های آلی فلز (Chelation) است که بویژه بوسیله گروه‌های فنلی موجود در هوموس تورب انجام می‌شود.

جدول ۳ مجموعه کانی‌هایی که معمولاً در زغالسنگ‌ها دیده می‌شوند [۹].

مرحله ثانویه زغال شوندگی، تشکیل اپی ژنتیک		مرحله اول زغال‌شوندگی، تشکیل سینژنتیک همراه با رسوبگذاری و دیاژنز اولیه		گروه کانی‌ها
تبدیل کانی‌های سینژنتیک	نهشته شده در داخل شکاف‌ها و حفره‌ها	تازه تشکیل شده	حمل شده توسط باد یا آب	
ایلیت، کلریت			سرسیت، ایلیت، کائولینیت، مونتموریونیت	کانی‌های رسی
آنکريت، کلسیت، دولومیت، درفوزیت		سیدریت، آنکريت، کنکرسین‌های دولومیت کلسیت		کربنات‌ها
پیریت از تاثیر کنکرسین‌های سینژنتیک $FeCO_3$	پیریت، مارکاسیت، اسفالریت، گالن، کالکوپیریت و درفوزیت	پیریت، کنکرسین‌های ملنکویت، مارکاسیت، کنکرسین‌هایی از پیریت کالکوپیریت، اسفالریت		سولفیدها
گوتیت لیدوکروکیت	گوتیت لیدوکروکیت	هماتیت		اکسیدها
کوارتز	کلسدون و کوارتز از فرسایش فلدسپار و میکا	دانه‌های کوارتز		کوارتز
		فسفریت، آپاتیت	آپاتیت	فسفات‌ها
کلریدها سولفات‌ها نیترات‌ها	کلریدها سولفات‌ها نیترات‌ها	زیرکن، روتیل، تورمالین، ارتوکلاز، بیوتیت		کانی‌های سنگین

چنانکه در بالا اشاره شد زغال‌های محتوی REE بالا در خاکسترشان در بسیاری از ذخایر جهان ظاهر می‌شوند در بسیاری از موارد مقدار REE بالا عموماً در افق‌های باریک (۵ تا ۱۰ سانتی متر) نزدیک محل تماس لایه‌های زغال و بخش‌های توفی مشاهده شده‌اند [۸]. در زغال‌های غنی از عناصر خاکی نادر، به خصوص زغال‌هایی که غنی شده از عناصر خاکی نادر سنگین‌اند، بخشی از این عناصر می‌تواند به مواد آلی و ماسرال‌ها وابسته باشند. یافته‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که یون‌های نظیر Na^+ , K^+ , Ca^{2+} و Mg^{2+} وابسته به گروه‌های $COOH$ و OH_- می‌توانند با یون‌های عناصر خاکی نادر تبادل یونی داشته باشند [۱۵].

روش کار

به منظور بررسی الگوی توزیع عناصر خاکی نادر، نمونه برداری شیلی از لایه‌ی زغال و سنگ درون گیر از معدن زغال‌سنگ کارمزد انجام گرفت. نمونه‌ها در کیسه‌های پلاستیکی به منظور محافظت در برابر الودگی قرار داده شدند. در آزمایشگاه نمونه‌ها تا عبور از الک ۲۰۰ مش پودر و همگن‌سازی شدند و تا ۷۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در کوره گرما داده شدند تا خاکستر زغال بدست آید. خاکستر حاصله در $HClO_4$, HF حل و سپس با یک دستگاه ICP-MS آزمایشگاه Amdel استرالیا برای عناصر خاکی نادر روی ۴ نمونه آنالیز انجام گرفت. جدول ۵ نتایج آنالیز و مقادیرهای $\sum REE$, $\sum LREE$, $\sum HREE$, La/Lu را نشان می‌دهد. همچنین پس از کسب نتایج اولیه برای بررسی سنگ‌شناسی، کانی‌شناسی بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM/EDX) روی ۲ نمونه از زغال محتوی عناصر خاکی نادر انجام گرفت.

موقعیت و زمین‌شناسی معدن کارمزد

معدن کارمزد به عنوان یکی از بزرگترین و قدیمی‌ترین مناطق تولید کننده‌ی زغال سنگ در شرق حوزه‌ی زغالی البرز مرکزی است بطور کلی زغال‌های البرز بسیار پراکنده و تکتونیزه هستند و به صورت عدسی‌های با گسترش جانبی چند ده متر در بین لایه‌های کربناتی قرار گرفته‌اند [۱۶]. زمین‌شناسی و کانی‌شناسی زغال‌های حوزه‌ی البرز مرکزی نشان می‌دهد که تشکیل آنها در یک محیط دریاچه‌ای تا دشت‌های سیلابی رودخانه‌ای و در محیط آب شیرین ($B = 33 \text{ ppm}$) بوده است [۱۶]. معادن منطقه‌ی کارمزد از سال ۱۳۵۰ تاکنون فعال بوده و همچنان در حال گسترش است. کانسار زیرآب-کارمزد با یال

هوموس دارای ظرفیت قابل ملاحظه‌ای برای جذب انواع کاتیون‌های محلول و حفظ آنها به صورت ترکیبات پایدار است. بسیاری این فرایند را مسئول غنی‌شدگی اورانیم در بعضی از لیگنیت‌ها می‌دانند. طی این فرایند اورانیم از لایه‌های بالایی فرو شسته شده و در بخش بالائی لیگنیت غنی می‌شود. بنابراین تفاوت‌های موجود در هر یک از عناصر جزئی زغال‌سنگ را می‌توان ناشی از در دسترس بودن و نیز غلظت این عناصر در آب‌های زیر زمینی مجاور زغال‌سنگ‌های با درجه‌ی پائین دانست. خارج شدن بعدی گروه‌های غنی از اکسیژن مولکولی زغال‌سنگ، ظاهراً عناصر جزئی همبافت شده را بر جای می‌گذارد و باعث انباشت آنها می‌شود [۹].

به عقیده‌ی ولادیمیر سردین و شیفینگ دایی (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 مختلف ژنتیکی از انباشت REE در زغال در جدول ۴ نشان داده شده‌اند.

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

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

۳- نوع نفوذی یا جریان یافته با آب زیر زمینی که به خصوص در زمین‌شناسی اورانیم 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 هر یک از فازهای گسترش و تکامل حوزه‌ی زغالی تشکیل شده است. در برخی از موارد زغال‌های با مقدار بالای REE ممکن است خاستگاه چندزایی و چند فازی داشته باشند.

جدول ۴ تیپ‌های اصلی تمرکز عناصر خاکی نادر در زغال‌ها [۳].

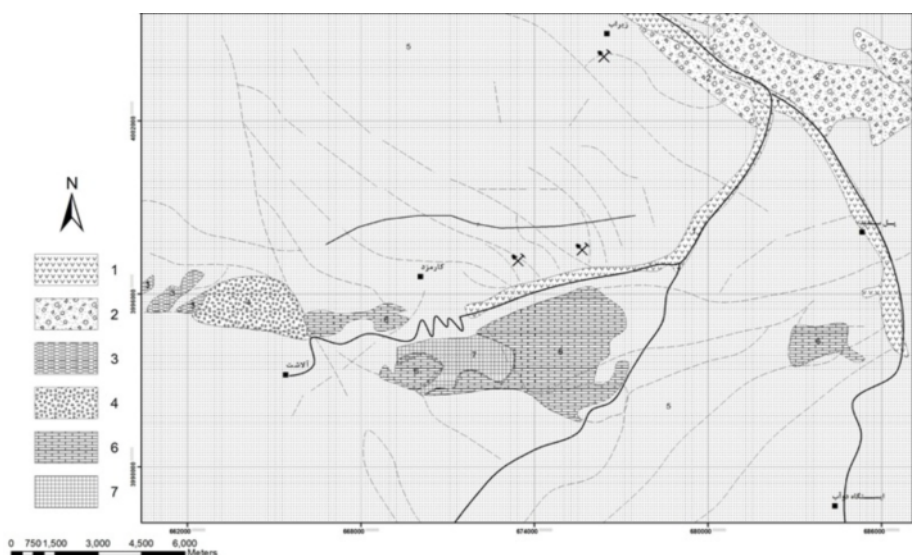
تیپ	درصد REO در خاکستر	عناصر مرتبط	مثال شاخص
آبرفتی	۰/۴-۰/۱	Al, Ga, Ba, Sr	جونگار چین
توفی	۰/۵-۰/۱	Zr, Hf, Nb, Ta, Ga	دین آمریکا
نفوذی	۱/۲-۰/۱	U, Mo, Se, Re	آدونچولان مغولستان
هیدروترمال	۱/۵-۰/۱	As, Sb, Hg, Ag, Au, ...	رتیخووکا روسیه

دورین-کلارین و کلارین - دورین وابسته‌اند. مرحله‌ی دگرگونی زغال‌ها از بالا به پایین مقطع افزایش می‌یابد. زغال‌های لایه‌ی ۱۳ از نوع گازی در مرحله‌ی دگرگونی بالا ($R = ۸۲$) زغال‌های لایه‌های ۱۱ و ۱۲ از نوع چرب با دگرگونی کم ($R=۸۴$) و زغال‌های لایه‌ی ۴ نیز از نوع چرب ولی با مرحله‌ی دگرگونی مناسب‌تر ($R=۸۶$) قرار دارند. میانگین ارزش گرمایی زغالسنگ کانسار کارمزد ۸۲۳۴ kca/kg است [۱۹].

طبق مطالعات قلی‌پور و همکاران (۱۳۸۸) در زغالسنگ‌های منطقه کارمزد میانگین عناصر $V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Y, Mo, W, Th, U, Sr, Ba, Nb, Ce, Zr, Rb$ به مراتب از زغالسنگ‌های آمریکا و اغلب زغالسنگ‌های جهان است [۱۷]. در جدول ۵ چنین مقایسه‌ای با میزان کلارک نیز نشان می‌دهد که در زغالسنگ‌های کارمزد عناصر $Sr, Ba, Nb, Ce, Zr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, W, Th, U$ نسبت به کلارک غنی‌شدگی بیشتری دارند، این روند غنی‌شدگی در زغال-سنگ‌های شاهرود و لوشان نیز مشاهده می‌شود؛ به طوری که میانگین عناصر $Y, Ba, Nb, Ce, Zr, Rb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, W, Th, U$ در این زغال‌سنگ‌ها به مراتب بیشتر از زغال سنگ‌های چین، آمریکا، اغلب زغال سنگ‌های جهان و کلارک است [۲۰].

شمالی تاقدیس البرز یعنی چین‌خوردگی بزرگی در فاز آلپین منطبق است [۱۷] در شکل ۴ نقشه زمین‌شناسی محدوده معادن کارمزد نشان داده شده است. ساختار این منطقه با چین خوردگی‌های ساده مشخص می‌شود. در دره‌ی تالار، مجموعه‌ی زغال‌دار تریاس فوقانی و ژوراسیک تحتانی (سری کارمزد) گسترش زیادی دارد که از نظر چینه‌شناسی مشابه سازند شمشک است و توسط آسترتر (۱۹۶۶) در البرز مرکزی تشریح شده است. ضخامت کلی سری کارمزد در منطقه‌ی زیرآب-کارمزد به ۱۵۰۰ متر می‌رسد. قشر زغال‌دار براساس سنگ-شناسی به پنج بخش تقسیم می‌شود که شامل تناوبی از ماسه سنگ، شیل، آرژیلیت و کنگلومرا 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، ۱۳ می‌شود [۱۷].

زغال‌های کانسار زیرآب-کارمزد از نظر ترکیب سنگ شناختی به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود. زغال‌های لایه ۲، ۱۱، ۱۳ اساساً ویتترینیت (۹۴٪-۹۱٪) و فاقد اجزای لاغر شونده‌اند، در صورتی که اجزای زغال‌های لایه‌ی ۴ دارای اجزای ریز و پیچیده‌ترند و مقدار ویتترینت آن ۷۲ تا ۷۵ درصد و مجموع اجزای لاغر شونده‌ی ۱۰ تا ۲۵ درصد در نوسان است. نوع زغال گروه اول اولترا کلارین و گروه دوم به کلارین،



شکل ۴ نقشه‌ی زمین شناسی گستره‌ی زیرآب کارمزد، ۱: آبرفت‌های کواترنر، ۲: کنگلومرا-مارل-مارل سیلتی به سن پلیوسن ۳: مارل-سنگ آهک و شیل آهکی به سن ائوسن فوقانی ۴: بازالت، دیاباز، پیروکلاستیک به سن کرتاسه تحتانی ۵: سازند شمشک به سن ژوراسیک ۶: سنگ آهک دولومیتی و دولومیت ضخیم لایه به سن تریاس تحتانی ۷: سنگ آهک نازک لایه با آثار کرم، شیل آهکی (برگرفته از نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰ ساری، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور [۱۸]).

جدول ۵ مقایسه‌ی میانگین غلظت برخی عناصر کمیاب و خاکی نادر در زغال سنگ‌های کارمزد، شاهرود لوشان، چین، آمریکا و کلارک [۲۰].

عنصر (ppm)	کارمزد	لوشان	شاهرود	چین	آمریکا	جهان	کلارک
Sr	۱۱۱٫۸	۴۴۰	۲۵۰۰	۱۷۵٫۹۶	۱۳۰	۱۳۰	۳۷۵
Ba	۸۵۰	۲۵۱	۱۷۰۰	۱۶۹٫۰۱	۱۷۰	۱۳۰	۴۵۲
Nb	۷۹٫۲	۵۳	۱۳۴	۲۲٫۰۶	۹٫۵	۴٫۷	۲۰
Ce	۱۹۹٫۲	۱۲۷	۳۰۴	۴۹٫۸	۲۱	۱۱٫۵	۶۰
Zr	۳۱۴٫۶	۹۵۴	۸۹۸	۲۴۶٫۷۵	۲۷	۴۱	۱۶۵
Rb	۳۷٫۴	۹۸	۲۲۸	۲۰٫۶۸	۲۱	۱۶	۹۰
V	۱۲۸٫۴	۱۳۰۰	۱۱۰۰	۹۴٫۱۱	۲۲	۲۵	۱۳۵
Cr	۹۷	۴۱۱	۷۴۹	۳۴٫۸۷	۱۵	۱۰	۱۰۰
Co	۱۸۷٫۴	۴۲۵	۳۵۰	۶٫۷۲	۶٫۱	۵	۲۵
Ni	۲۷۳	۲۳۰۰	۴۵۶	۲۲٫۶۲	۱۴	۱۵	۷۵
Cu	۱۶۶٫۶	۷۳۷	۴۸۹	۲۸٫۲۲	۱۶	۱۵	۵۵
Zn	۲۴۲٫۲	۳۲۰	۱۶۰۰	۴۳٫۲۴	۵۳	۵۰	۷۰

ارزیابی اولیه‌ی عناصر خاکی نادر در معدن کارمزد

برای یک برآورد کامل با هدف پی‌جویی مواد حاوی عناصر خاکی نادر، مجموعه‌ای از پارامترها بایستی در نظر گرفته شود (نظیر منابع این فلزات، امکان کانه‌آرایی، سادگی و درجه بازیابی هیدرومتالورژی، سطح رادیواکتیویته که می‌تواند باعث اثر بر محیط زیست و انسان حین معدنکاری و فراوری شود) در هر صورت برای یک برآورد اولیه، ۲ پارامتر شامل داده‌های عیار و ترکیبات عناصر خاکی نادر (سبک، سنگین و متوسط) کافی خواهد بود. برپایه‌ی داده‌های تجربی فراوری عناصر خاکی نادر از باطله‌های احتراق زغال‌های روسیه، محتوی REO بیشتر از ۰٫۱٪ در خاکستر به عنوان عیار حد برای بازیابی اقتصادی فلزات از زغال‌های درجه‌ی پایین به عنوان یک محصول جانبی در نظر گرفته شد. اما قیمت کنونی REE بسیار بالاتر رفته و لذا این عیار حد را می‌توان برای هر نوع زغالی (نه صرفاً محدود به زغال‌های درجه‌ی پایین) فارغ از کمبود داده‌های تجربی در نظر گرفت.

دومین شرطی که در این پژوهش برای ارزیابی خاکستر زغال در نظر گرفته شود، ترکیبات این فلزات است. این نتایج بر اساس تقسیمات مرسوم سبک و سنگین نبوده‌اند بلکه بر اساس روند کنونی بازار است. بر پایه‌ی این نتایج یک ترکیب ایده‌آل کانه‌های عناصر خاکی نادر در زغال بایستی تا حد امکان شامل تعداد زیادی ترکیبات عناصر که کاربرد گسترده‌تری در صنعت

دارند و مورد نیاز هستند و نیز تعدادی عناصر با کاربری کمتر و فراوانی بیشتر در طبیعت باشد. والدیمر سردین (۲۰۱۲) [۳] شاخصی به نام دورنمایی تعریف کرد که از رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود. هرچه این ضریب بالاتر باشد احتمال با ارزش بودن کانه‌های محتوی عناصر خاکی نادر از نظر ارزش صنعتی بالاتر است.

رابطه‌ی ۱:

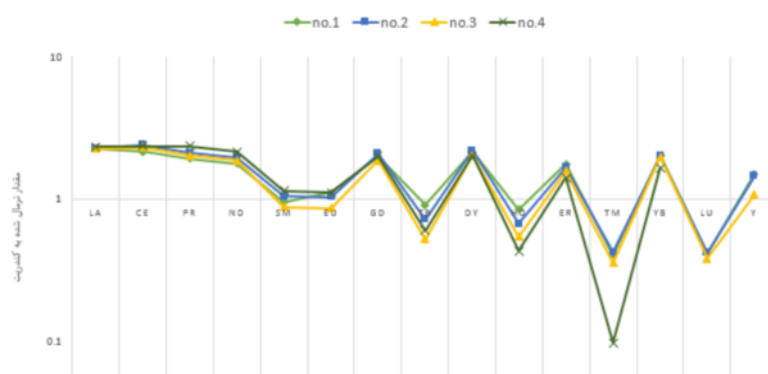
$$C_{outl} = (Nd + Eu + Tb + Dy + Er + Y / \sum REE) / (Ce + Ho + Tm + Yb + Lu / \sum REE)$$

مجموع عیار عناصر خاکی نادر در معدن کارمزد کمتر از حد اقتصادی است ولی مقدار جمع عناصر خاکی نادر در نمونه‌های گرفته شده بالاتر از میانگین زغال‌های جهان و مشابه برخی زغال‌های چین است. همچنین نسبت عناصر سبک به سنگین نشانگر یک غنی‌شدگی در عناصر خاکی نادر سبک است.

مقدار متوسط شاخص نیز دور نمایی حدود ۰٫۴۸ محاسبه شد که در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که امکان دستیابی به ذخایر اقتصادی و بالاتر از عیار حد معمول عناصر خاکی نادر در زغال‌ها، وجود دارد. البته این نتیجه‌گیری بسیار محتاطانه و نیازمند برداشت تعداد بیشتری نمونه و بررسی تکمیلی خواهد بود. شکل ۵ لگاریتم الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار با مقدار کندریت برای ۴ نمونه گرفته شده از معدن زغالسنگ کارمزد را نشان می‌دهد.

جدول ۶ نتایج آنالیز نمونه‌های معدن زغالسنگ کارمزد.

	نمونه ۱ ppm	نمونه ۲ ppm	نمونه ۳ ppm	نمونه ۴ ppm
La	۶۲,۶۰	۶۴,۵۰	۶۱,۹۰	۷۲,۴۰
Ce	۱۲۷	۲۳۴	۱۸۲,۱۰	۲۱۰
Pr	۱۰,۲۰	۱۵,۷	۱۲,۷۰	۲۶,۹۴
Nd	۳۷,۷۰	۵۹,۶۰	۴۶,۵۰	۹۲,۷۹
Sm	۸,۹۰	۱۰,۹۳	۷,۶۲	۱۳,۱۷
Eu	۲,۵۰	۲,۰۹	۱,۴۱	۲,۴۸
Gd	۷,۴۰	۸,۸۷	۵,۴۴	۷,۲۲
Tb	۲,۱۰	۱,۳۵	۰,۸۷	۱,۰۴
Dy	۶,۸۰	۷,۵۳	۵,۰۷	۴,۸۸
Ho	۲,۱۰	۱,۴۰	۱,۰۵	۰,۸۱
Er	۴,۵۰	۳,۶۹	۲,۹۶	۱,۹۸
Tm	۰,۵۰	۰,۵۳	۰,۴۵	۰,۲۵
Yb	۳,۳۱	۳,۲۳	۳,۱۵	۱,۴۵
Lu	۰,۵۸	۰,۵۷	۰,۵۳	۰,۲۲
Y	۳۱	۲۸	۱۲	NA
ΣREE	۳۰۷,۱۹	۲۴۶,۲۹	۳۴۳,۷۵	۴۳۵,۶۳
$\Sigma LREE$	۲۵۶,۳۰	۳۷۹,۹۹	۳۱۷,۶۷	۴۲۵
$\Sigma HREE$	۵۰,۸۹	۴۶,۳۰	۲۶,۰۸	۱۰,۶۳
La/Lu	۱۰۸,۸۷	۱۱۲,۵۶	۱۱۶,۷۹	۳۲۹,۰۹
$\Sigma LREE/\Sigma HREE$	۵,۰۳۶	۸,۲۰۶	۱۲,۱۸۱	۳۹,۹۸
C _{outl}	۰,۶۳	۰,۴۳	۰,۳۷	۰,۴۸



شکل ۵ الگوی توزیع عناصر خاکی نادر در نمونه‌های شماره ۱ تا ۴ معدن کارمزد.

خاستگاه انباشت عناصر خاکی نادر در زغالسنگ کارمزد

زغالسنگ‌های مورد بررسی مربوط به دوران دون زمین‌شناسی و به سن ژوراسیک و به سازند شمشک وابسته‌اند. شیل، ماسه سنگ، سیلت، مارن و گل سنگ ترکیبات اصلی این سازندند. این زغال سنگ‌ها بیشتر روی سنگ‌های آهکی الیکا و واحد روته قرار گرفته‌اند و تشکیل آنها در یک شرایط آب و هوایی گرم و مرطوب در تریاس پسین-ژوراسیک میانی و در یک محیط دریاچه‌ای آب شیرین بوده است [۲۱].

واحدهای آذرآواری و مواد پیروکلاستیک به سن کرتاسه پس از تشکیل این حوزه‌ها فعالیت داشته‌اند. خاستگاه این عناصر می‌تواند آبرفتی یا توفی باشد که هر دو حالت به زمان تشکیل محیط باتلاق توربی اولیه مربوط می‌شوند. در حالت آبرفتی، ورود REE به حالت کلوئیدی و یونی از مجموعه‌ای از سنگ‌های ماگمایی داخل قاره‌ای غنی شده از LREE (کربناتیت و گرانیت) و نیز بوکسیت‌هایی که محصول هوازدگی عمقی گرانیت هستند، تشکیل شده‌اند. در حالت خاستگاه توفی

از زغالسنگ‌های چین، آمریکا، اغلب زغالسنگ‌های جهان و میزان کلارک است.

۲- در منطقه‌ی کارمزد میانگین عناصر خاکی نادر و شاخص دورنمایی به ترتیب ۳۸۷/۲۱ گرم برتن و ۰/۴۸ بدست آمد. همچنین نسبت عناصر خاکی نادر سبک به سنگین ۱۶/۳۵ است که بیانگر یک غنی‌شدگی در LREE است.

۳- عناصر خاکی نادر در زغال‌های کارمزد بیشتر به مواد رسی و ولکانوکلاستیک وابسته‌اند.

محیط تشکیل حوزه‌ی زغالی البرز از نوع دریاچه‌ای یا رودخانه‌ای و به جریان آب شیرین وابسته بوده است وجود کائولینیت با آپاتیت نیز موید شرایط ولکانو کلاستیک در زمان تشکیل است.

۴- خاستگاه تمرکز این عناصر در حوزه‌ی زغالی کارمزد احتمالاً کلاستوژن و به سقوط و آبشویی املاح پیروکلاستیک غنی از عناصر خاکی نادر سبک وابسته است.

آنالیز نمونه‌های گرفته شده از معدن زغالسنگ کارمزد نشان می‌دهد که امکان دستیابی به ذخایر اقتصادی و بالاتر از عیار حد معمول عناصر خاکی نادر در زغال‌ها، وجود دارد. البته این برداشت نیازمند بررسی‌های تکمیلی است. پیشنهاد می‌شود یک برنامه نمونه برداری سیستماتیک با تعداد نمونه‌ی مناسب برای بررسی پراکندگی عناصر کمیاب و نادرخاکی در لایه‌های زغالسنگ، سنگ درون گیر و باطله‌های زغالشویی با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره صورت پذیرد. اگر این محقق شود، بسیاری از ذخایر که در حال حاضر تعطیل‌اند یا در آینده‌ی نزدیک به دلیل اثرهای زیست محیطی بسته خواهند شد؛ می‌توانند به فعالیت خود نه تنها به عنوان خاستگاه سوخت هیدروکربنی بلکه خاستگاه عناصر کمیاب و خاکی نادر برای گسترش انرژی پاک ادامه دهند.

نیز REE از طریق مواد پیروکلاستیک اسیدی غنی از LREE وارد باتلاق توری می‌شوند.

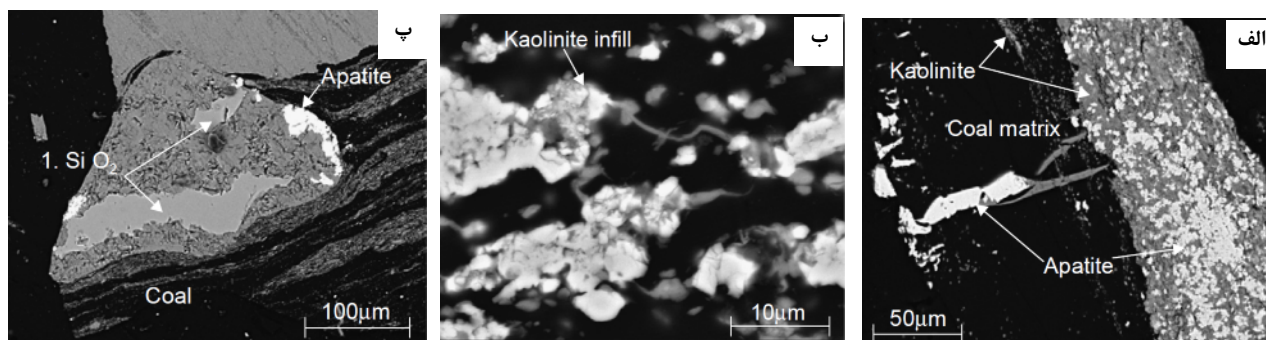
در بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی مشاهده می‌شود که آپاتیت در ماتریکس زغال و نیز با کائولینیت وجود دارد (شکل ۶ الف). حضور کائولینیت پرکننده‌ی درزه‌ها نشانگر یک رخداد اپی ژنتیک است (شکل ۶ ب) که در نتیجه آن این پرشدگی و احتمالاً حمل فیزیکی آپاتیت از کائولینیت به داخل زغال رخ داده است. وابستگی آپاتیت با کائولینیت اغلب نشانه‌ی فعالیت‌های آتشفشانی و رسوبگذاری تونستین هاست [۲۲]. وجود ذرات چند گوشه‌ای کائولینیت محتوی تکه‌های SiO_2 و آپاتیت ریزبلوری محصور در داخل زغال (شکل ۶ پ) دیده می‌شود که احتمالاً در نتیجه فعالیت‌های ولکانوکلاستیک سن ژنتیک است.

با توجه گسترده‌ی فعالیت‌های ماگمایی و فوران‌های پیروکلاستیک در زون البرز می‌توان خاستگاه کلاستوژن را در غنی‌شدگی عناصر خاکی نادر در زغالسنگ حوزه کارمزد محتمل دانست.

برداشت

بررسی‌های جهانی اندکی در خصوص توزیع و ژئوشیمی عناصر خاکی نادر در زغال انجام شده است. این بررسی‌ها نشان می‌دهند که مجموعه‌ی عناصر خاکی نادر در بیشتر زغال‌ها از چند میکروگرم بر گرم تا چند صد میکروگرم بر گرم متغیر بوده و عناصر خاکی نادر نیز در کانی‌ها و در مواد آلی در زغال توزیع شده‌اند. در این پژوهش نتایج زیر بدست آمدند:

۱- مقایسه‌ی تمرکز عناصر کمیاب و خاکی نادر در زغالسنگ‌های ایران نشان می‌دهد که میانگین این عناصر به مراتب بالاتر



شکل ۶ مقطع میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ی زغال معدن کارمزد. الف و ب: کائولینیت پرکننده‌ی درزه‌ها به همراه ادخال‌هایی از آپاتیت در داخل زغال، که نشان دهنده‌ی یک رخداد روزادی است. پ: ذره چندوجهی کائولینیت به همراه تکه‌های سیلیس و آپاتیت میکروکریستالین در لایه زغال.

مراجع

- [12] Finkelman R.B., "Trace and minor elements in coal in : Engel, M.H., Macko, S.A.(Eds.)", Organic geochemistry.plenum, New York (1993) 593-607.
- [13] Taylor S.R., McLennan S.M., "The continental crust: its composition and evolution", Blackwell, Oxford, 21(1) (1985) 85-86.
- [14] Eskenazy G.M., "Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal", International Journal of Coal Geology 38 (1999) 285-295.
- [15] Zheng, L., et al., "Geochemistry of rare earth elements in Permian coals from the Huaibei Coalfield, China", Journal of Asian Earth Sciences, 31(2) (2007) 167-176.
- [16] Yazdi M., "Geological and Geochemical Features of Alborz Basin Coal Deposits, Iran", Journal of Sciences, University of Tehran, 23(2) (2012) 163-169.
- [17] Aktiongesellschaft D., "The coal Deposits of Zirab- Karmozd Iran. Part 1 ", Geology and coal Reserves Part 1 (1982) 181.
- [۱۸] وحدتی دانشمند ف., "نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰ هزارم ساری", سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور, ۱۳۶۹.
- [۱۹] شرکت زغال سنگ البرز مرکزی, "گزارش مربوط به عملیات اکتشاف زمین شناسی در محدوده زیرب-کارمزد وزارت معادن و فلزات", شرکت ملی فولاد ایران (۱۹۶۹) - ۱۹۷۰, ص ۱۹۳.
- [۲۰] قلی پور م., مظاهری ا., "بررسی ویژگیهای ژئوشیمیایی و کانی شناسی زغال سنگهای حوزه زغالی کارمزد, البرز مرکزی", بلور شناسی و کانی شناسی ایران, ۱۷(۴) (۱۳۸۸) ۶۵۵-۶۷۰.
- [۲۱] قربانی م., "دیباچه ای بر زمین شناسی اقتصادی ایران", سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور, ۱۳۸۱: فصل پنجم.
- [22] Goodarzi F., Grieve D.A., Labonte M., "Mineralogical and Elemental Composition of Tonsteins from the East Kootenay Coalfields", Southeastern British Columbia. Energy Sources, 12(3) (1990) 265-295.
- [1] Henderson P., "Rare Earth Element Geochemistry", in Developments in Geochemistry. 1984, Elsevier. p. 1-510.
- [۲] یعقوب پور ع., "کانی های خاک های کمیاب", انتشارات دانشگاه تهران, ص ۴۲۸ (۱۳۸۰).
- [3] Seredin V. V., Dai S., "Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium", International Journal of Coal Geology 94 (2012) 67-93.
- [4] "Rare Earth Minerals and Products", IHS Chemical CEH Rare Earth Minerals and Products Report, 2013, (<http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/rare-earth-minerals.aspx>)
- [5] Bouzinos A., et al., "Geological factors influencing the concentration of trace elements in the Philippi peatland", eastern Macedonia, Greece. coal geology, 36 (1998) 295-313.
- [6] 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) 511-516.
- [7] Popovic A., Djordjevic D., Polic P., "Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes", Environmental International 26 (Environmental. International), 26(4) (2001) 251-255..
- [8] Ren D., et al., "Distribution of minor and trace element in Chinese Coal", Coal Geology 40 (2-3) (1999) 109-118.
- [۹] بهار فیروزی خ., "کلیاتی در مورد زغال سنگ و اشاره ای مختصر به گسترش آن در ایران", تهران: سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور, ۱۳۸۲.
- [10] Dai S., et al., "A new type of Nb (Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian", International Journal of Coal Geology 83(1) (2010) 55-63.
- [11] Dai S., et al., "Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China", International Journal of Coal Geology, Volume 74(3-4) (2008) 185-202.