

# کانی‌شناسی و ژئوشیمی عناصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ، البرز خاوری

زهرا سلیمانی‌مارشک<sup>۱</sup> و نادر تقی پور<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۸/۲۰

## چکیده

منطقه اولنگ در فاصله ۷۰ کیلومتری شمال خاوری شاهرود واقع شده است. این منطقه در ناودیس اولنگ - قشلاق قرار دارد و جزو حوضه زغالی البرز خاوری است. مشاهدات میکروسکوپی، آنالیز اشعه مجهول (XRD) نمونه زغال‌سنگ و خاکستر آن و همچنین آنالیز نقطه‌ای (EDX) و تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) از زغال‌سنگ نشان‌دهنده حضور کانی‌های کائولینیت، کوارتز، سیدریت، پیریت، بیوتیت، ایلیت، آنتاز و کلریت در لایه‌های زغال‌سنگی معادن منطقه اولنگ است. پیریت در این لایه‌ها از دو نوع اولیه (فراموبیدال و شکل دار) و ثانویه (پرکننده رگه‌ها، رگچه‌ها و حفرات سلولی یا جانشین شده) است. فراوانی کنکسیون‌های سیدریتی (اولیه) و نود کانی‌های سولفاتی مانند ژپس در این زغال‌سنگ‌ها نشان می‌دهد که لایه‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ اساساً تحت شرایط غیر دریایی یا حداقل تحت تأثیر باتلاق‌ها یا آب‌های سازندی با مقدار سولفات کم نهشته شده‌اند. بررسی مقدار ۱۵ عنصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) بر حسب PPM شامل (Mn → ۱۶۰۰)، (Mo → ۱۹/۵۶)، (Sn → ۴/۷۸)، (Pb → ۴۸)، (Ti → ۱/۳۶)، (Th → ۲۷/۶)، (U → ۹/۴۵)، (V → ۲۳۲/۹)، (Zn → ۱۰۱/۷۸)، (P → ۶۵۰۰)، (Ba → ۱۰۵۴/۷)، (Co → ۵۱/۳۲)، (Cr → ۱۶۱/۱)، (Cu → ۱۲۹/۳) (Ni → ۱۳۹/۷) در خاکستر نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ و مقایسه آنها با مقدار این عناصر در خاکستر زغال‌سنگ‌های جهان، شیل‌ها، خاک‌ها و نیز با عدد کلارک پوسته نشان می‌دهد که زغال‌سنگ‌های منطقه اولنگ غنی از عناصر P و Mn، Mo، U، Pb، Zn هستند و تمرکز این عناصر در این زغال‌سنگ‌ها، خطرناک است.

**کلیدواژه‌ها:** زغال‌سنگ، اولنگ، عناصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک، البرز خاوری.

\*نویسنده مسئول: نادر تقی پور

E-mail: taghipour@du.ac.ir

## ۱- پیش‌نوشتار

Finkelman (1995) حدود ۲۵ عنصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) در زغال‌سنگ‌ها را بررسی کرده است. این عناصر شامل Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, F, Pb, Hg, Mn, Ni, Mo, P, Se, Ag, Tl, Th, Sn, V, U, Zn هستند. بر اساس اصلاحات قانون هوای پاک آمریکا در سال ۱۹۹۰ از میان عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک، عناصر Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Hg, Mn, Ni, Se و عناصر رادیواکتیو U و Th جزو آلوده‌کننده‌های بالقوه خطرناک هوا (HAPs) به‌شمار می‌آیند.

Swaine & Goodarzi (1995) نیز عناصر فرعی در زغال‌سنگ‌ها را بر اساس ارتباط محیطی آنها با یکدیگر در سه گروه جای می‌دهند. عناصر گروه اول شامل عناصر As, Cd, Cr, Hg, Se است که سمی هستند و تمرکز آنها در زغال‌سنگ‌ها بسیار خطرناک است. عناصر گروه دوم شامل عناصر Be, B, Cl, F, Mn, Mo, Ni, Pb است. تمرکز این عناصر نیز در زغال‌سنگ‌ها خطرناک است و باید برای تمرکز عناصر این گروه به‌ویژه عناصر B, Mn و Mo در باطله‌ها و پساب شسته شده از آنها و همچنین تمرکزهای نسبتاً بالای U و Th در خاکستر بادی حاصل از عملیات معدن‌کاری چاره‌ای اندیشیده شود. گروه سوم شامل عناصر Ba, Co, Sb, Sn, Tl است که تمرکز آنها در زغال‌سنگ اثرات زیان‌بار چندانی در پی ندارد. سوختن زغال‌سنگ همراه با عملیات معدن‌کاری، فعالیت‌های زراعی و فرایندهای صنعتی منابع عمده عناصر آلوده‌کننده بالقوه خطرناک هوا (HAPs) هستند. از این رو مطالعه سیستماتیک عناصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) در زغال‌سنگ‌ها برای بررسی و تعیین خطرات محیطی استفاده از زغال‌سنگ لازم است. اطلاع از مدل‌های رخداد این عناصر سمی و رابطه میان این عناصر و اجزای آلی زغال‌سنگ‌ها (ماسرال‌ها) می‌تواند به پیش‌بینی رفتار اجزای بالقوه سمی در جریان سوختن زغال‌سنگ کمک شایانی کند. با توجه به آنچه گفته شد، در این مطالعه افزون بر بررسی و تعیین کانی‌های همراه با نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ،

زغال‌سنگ‌ها افزون بر بخش آلی دارای بخش معدنی نیز هستند که بخش بیشتر خاکستر به‌جای‌مانده پس از سوختن زغال‌سنگ را شامل می‌شود. آنالیزهای انجام شده بر روی خاکستر زغال‌سنگ‌ها نشان می‌دهد که خاکسترها ترکیبی از عناصر معدنی هستند. در مورد منشأ این عناصر تصور می‌شود که احتمالاً عناصر معدنی درون کانی‌های معدنی همراه زغال‌سنگ‌ها واقع شده‌اند. بیشتر این عناصر به احتمال زیاد در کانی‌های سیلیکاتی، به‌ویژه کانی‌های رسی که ۶۰-۷۰ درصد مواد معدنی همراه زغال‌سنگ‌ها را شامل می‌شوند، قرار دارند (Stach et al., 1982). برای استفاده از زغال‌سنگ باید تا یک مقدار مشخص ناخالصی‌ها (مواد معدنی) از آن جدا شوند، زیرا وجود این ناخالصی‌ها در کک‌سازی، باعث افزایش مصرف و اکسایش کک، افزایش سرباره و کاهش بازدهی تولید می‌شود. از این رو شناسایی و تعیین نوع و مقدار مواد معدنی همراه زغال‌سنگ‌ها کمک بسیار مؤثری در انتخاب روشی مناسب برای حذف ناخالصی‌ها از زغال‌سنگ‌ها خواهد بود. افزون بر این، کانی‌شناسی زغال‌سنگ نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در تعیین محیط رسوبی، چگونگی تشکیل و همچنین مدل رخداد عناصر فرعی در زغال‌سنگ‌ها دارد.

عناصر فرعی، عنصری هستند که دارای مقداری بین ۰/۱ تا ۱ درصد وزنی در زغال‌سنگ‌ها هستند و مقدارشان بر حسب ppm یا یک بخش در میلیون گزارش می‌شود (Swaine, 1990). عناصر فرعی در زغال‌سنگ‌ها می‌توانند دارای اثرات شدید زیست محیطی و صنعتی باشند و سلامت انسان را مورد تهدید قرار دهند (Swaine & Goodarzi, 1995; Finkelman & Gross, 1999). برخی از عناصر فرعی مانند عناصر Ca و Hg, As, Se, F, Pb, Cd, Pb, Cr می‌توانند در جریان استخراج، آماده‌سازی و سوختن زغال‌سنگ سبب آلودگی‌های شدید زیست محیطی شوند (PECH, 1980; Valkovic, 1983; Swaine, 1990; Swaine & Goodarzi, 1995; Finkelman et al., 2002). اثرات محیطی عناصر فرعی در ارتباط با تمرکز و مدل رخداد این عناصر در زغال‌سنگ است (Finkelman, 1981; Swaine & Goodarzi, 1995).

از هر لایه بیش از ۱۰ نمونه تهیه شد که این نمونه‌ها از سه نوبت کاری هر معدن و نیز مستقیماً از خود لایه برداشت شدند. نمونه‌ها در معرض هوا خشک شده و پس از خرد شدن از الک ۲۰۰ مش عبور داده شدند.

بررسی سنگ‌شناسی و کانی‌شناسی زغال‌سنگ‌ها همانند دیگر سنگ‌های رسوبی به روش‌های متعددی صورت می‌پذیرد. کانی‌های معدنی موجود در زغال‌سنگ‌ها توسط میکروسکوپ‌های نوری معمولی، ریزسنگ یونی یا میکروپروپ و دستگاه پراش اشعه مجهول قابل شناسایی هستند. برای انجام مطالعات میکروسکوپی از زغال‌سنگ‌های خرد و همگن شده هر لایه زغال‌سنگی (اندازه دانه‌های کمتر از ۱ میلی‌متر)، سه مقطع صیقلی تهیه شد. بررسی و آنالیز اجزای معدنی (کانی‌ها) زغال‌سنگ‌های مورد مطالعه با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان Olympus مدل BX51 و با عدسی‌هایی با بزرگنمایی ۱۰X و ۲۰X در نور سفید صورت گرفت. برای تعیین کانی‌های موجود در زغال‌سنگ، افزون بر تهیه مقاطع صیقلی برای انجام مطالعات میکروسکوپی، یک نمونه زغال‌سنگ از هر لایه به وسیله دستگاه پراش اشعه مجهول (XRD) دانشگاه دامغان (مدل ادونس دی‌ایت شرکت بروکر)، مجهز به منبع تابش Cu-Ka (۳۰ kV، ۳۱ mA) فیلتر شده با نیکل با طول موج (۵۶ A°/۱۵۴۰) در گستره (۷۰-۵) ۲θ نیز مورد آنالیز قرار گرفت. برای مطالعه بیشتر ویژگی‌های کانی‌ها و تعیین توزیع برخی از عناصر در زغال‌سنگ، نمونه‌های زغال‌سنگ به وسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips مجهز به طیف‌سنج پراکنش انرژی اشعه مجهول (EDX) متعلق به دانشگاه تربیت مدرس نیز مورد آنالیز قرار گرفت.

برای تعیین بازده خاکستر لایه‌های زغال‌سنگی و همچنین تهیه خاکستر مورد نیاز برای آنالیزهای ژئوشیمیایی، نمونه‌های زغال‌سنگی پودر شده بر اساس روش‌های ASTM D-3174 و ISO-1171 به خاکستر تبدیل شد.

حدود ۲ گرم از خاکستر تهیه شده از هر لایه زغال‌سنگی، برای تعیین مقادیر عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک به آزمایشگاه ALS Chemex کانادا فرستاده شد. در این آزمایشگاه مقدار ۱۳ عنصر (Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Th, Tl, U, V, Zn) با استفاده از دستگاه ICP-MS و همچنین مقدار عناصر (Mn, P) به صورت اکسید توسط دستگاه ICP-AES اندازه‌گیری شد. پردازش داده‌های ژئوشیمیایی (تعیین ضرایب همبستگی پیرسون بین تمرکز عناصر فرعی و بازده خاکستر) با استفاده از نرم‌افزارهای آماری SPSS و Excel انجام شد.

#### ۴- بحث

##### ۴-۱. ویژگی‌های عمومی زغال‌سنگ‌های منطقه اولنگ

ارزش حرارتی زغال‌سنگ‌های منطقه اولنگ از ۸۵۳۷ kcal/kg تا ۸۶۱۷ تغییر می‌کند و بازتاب و یترنیت این لایه‌ها نیز دارای محدوده‌ای از ۰/۸۴ تا ۰/۹۳ است که بر اساس طبقه‌بندی روسی که در ایران استفاده از آن متداول است و در آن مارک زغال‌سنگ‌ها را بر اساس ارزش حرارتی، درصد مواد فرار و بازتاب و یترنیت تعیین می‌کنند، مارک این زغال‌سنگ‌ها از نوع گازی چرب است و بر اساس طبقه‌بندی ارائه شده توسط Ward (1984) که در آن بازتاب و یترنیت منبای طبقه‌بندی است، این زغال‌سنگ‌ها از نوع بی‌تومینه A با مواد فرار زیاد هستند. بازده خاکستر این زغال‌سنگ‌ها از ۵/۶ تا ۳۰/۸ درصد وزنی، مقدار مواد فرار آنها از ۲۸ تا ۲۶ درصد وزنی و مقدار گوگردشان از ۰/۶ تا ۱/۰۲ درصد وزنی تغییر می‌کند. بررسی‌های سنگ‌شناسی نشان می‌دهد که هر سه گروه ماسرالی و یترنیت، اینرتینیت و لیپتینیت در زغال‌سنگ‌های منطقه اولنگ حضور دارند (سلیمانی و همکاران، ۱۳۹۲). یترنیت مهم‌ترین گروه ماسرالی حاضر در نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ است و درصد حجمی آن در این زغال‌سنگ‌ها از ۸۲/۹ تا ۹۵/۵ درصد حجمی تغییر می‌کند. فراوانی و یترنیت و از طرفی فراوانی کم ماسرالی اینرتینیتی در این

تمرکز ۱۵ عنصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Sn, Ni, Pb, Tl, Th, U, V, Zn, P) را نیز در خاکستر این نهشته‌های زغال‌سنگی مورد بررسی قرار داده شد و مدل رخداد این عناصر در این زغال‌سنگ‌ها تعیین شد.

#### ۲- زمین‌شناسی منطقه

منطقه زغالی اولنگ با طول جغرافیایی ۵۵° تا ۵۰° ۵۵' و عرض جغرافیایی ۳۶° ۴۵' تا ۳۷°، در فاصله ۷۰ کیلومتری شمال خاوری شاهرود، ۲۰ کیلومتری جاده آسفالت آزاد شهر و ۳۱ کیلومتری جنوب و جنوب خاوری شهرستان رامیان از توابع استان گلستان واقع شده است (شکل ۱).

این منطقه در ناودیس قشلاق - اولنگ که ناودیس با محور شمال خاوری - جنوب باختری می‌باشد، قرار گرفته است (شکل ۱-ج). رسوبات زغال‌سنگی این منطقه بخشی از گروه شمشک (تریاس زیرین - ژوراسیک میانی) هستند، که رسوبات این گروه از پایین به آهک‌های دولومیتی سازند الیکا و از بالا به آهک‌های سازند دلیچای (ژوراسیک زیرین - میانی) و آهک‌های ستبر لار (کرتاسه) محدود می‌شوند (Seyed-Emami et al., 2001).

Assereto (1966) سازند شمشک را به چهار واحد سنگی تقسیم کرده که از پایین به بالا شامل ماسه‌سنگ پایینی، سری زغال‌دار پایینی، ماسه‌سنگ بالایی و سری زغال‌دار بالایی است. سازند شمشک در البرز مرکزی و خاوری عمدتاً دارای آثار زغال‌سنگی فراوانی است (شکل ۱-ب) و معادن مهم زغال‌سنگ ایران در این سازند گسترش دارند (درویش‌زاده، ۱۳۸۳).

با توجه به ویژگی‌های سنگ‌شناسی، زیستی و گستردگی سازند شمشک در البرز و ایران مرکزی، این سازند را به مرتبه گروه ارتقا داده‌اند و در مناطق مختلف با عنوان چرخه رسوبی تریاس پسین - ژوراسیک میانی و با نام گروه شمشک از آن یاد می‌کنند (آق‌ناباتی، ۱۳۷۷ و ۱۳۸۳).

گروه شمشک شامل رسوبات سیلیکاتی ریز تا درشت‌دانه است که این رسوبات همراه با لایه‌های زغال‌سنگی و شیل‌های کربناتی با سطوح چینه‌شناسی متفاوت هستند. محیط قدیمی رسوب‌گذاری این گروه شامل سیستم‌های آبرفتی، باتلاقی و دریاچه‌ای افزون بر محیط‌های دریایی کم ژرفا تا ژرف با نسبت اکسیژن محلی که سبب نهشته شدن رسوبات غنی از کربن آلی شده است، می‌باشد (Stampfli, 1978; Rad, 1982 & 1986; Baudin & Tehrani, 1991; Fürsich et al., 2005; Seyed-Emami et al., 2006; Shekarifard et al., 2009).

بر اساس تقسیم‌بندی منطقه‌ای گروه شمشک در البرز خاوری شامل ۶ سازند آکراسر، الله‌بند، کلاریز، آلاشت، شیرین‌دشت و دانسیرت است. سازندهای کلاریز و آلاشت، سنگ‌های میزبان اصلی نهشته‌های زغال‌سنگی در البرز هستند. این دو سازند اساساً شامل رسوبات سیلتی - رسی و ماسه‌سنگ‌های ریزدانه همراه با میان‌لایه‌های فراوانی از شیل‌های زغالی و کربناتی هستند که در محیط‌های رودخانه‌ای، باتلاقی و دریاچه‌ای نهشته شده‌اند (Fürsich et al., 2009).

رسوبات زغال‌سنگ‌دار منطقه اولنگ متعلق به سازند کلاریز با سن تریاس بالایی تا ژوراسیک زیرین (رتین - هتانزین) است (شکل ۲). سنگ‌های در برگیرنده زغال‌سنگ‌ها در این منطقه شامل ماسه‌سنگ‌های دانه‌ریز و دانه‌درشت، سیلتستون و آرزلیت دانه‌ریز است (رئسی، ۱۳۷۲).

#### ۳- روش مطالعه

نمونه برداری از لایه‌های زغالی K<sub>31</sub> و K<sub>30</sub> و K<sub>32</sub> معدن رضی، لایه‌های زغالی K<sub>18</sub> و K<sub>21</sub> ملج آرام فوقانی (معدن البرزگان) و چهار لایه زغالی K<sub>15</sub>، K<sub>4</sub>، K<sub>13</sub>، K<sub>14</sub> ملج آرام زیرین انجام شد (موقعیت زمین‌شناسی این معادن بر روی شکل ۱-ب و موقعیت چینه‌شناسی لایه‌های مورد مطالعه بر روی ستون چینه‌شناسی شکل ۳ مشخص شده است).

خاکستر زغال سنگ لایه های مختلف نشان دهنده غنی شدگی بسیار فراوان عناصر P و Ba در لایه  $K_{21}$  معدن البرزگان است.

در جدول ۳ مقادیر عنصری اندازه گیری شده در خاکستر زغال سنگ های منطقه اولنگ با مقادیر گزارش شده این عناصر در زغال سنگ های جهان (Swaine, 1990)، خاکستر زغال سنگ های جهان (Yudovich et al., 1985)، شیل ها (Turekian & Wedepohl, 1961) و خاک ها (Swaine, 1995) مقایسه شده است. تمامی عناصر PHTEs نسبت به کلارک پسته غنی شدگی نشان می دهند (ضریب غنی شدگی این عناصر نسبت به کلارک از ۱/۵ تا ۱۳ تغییر می کند که غنی شدگی دو عنصر Mo با ضریب غنی شدگی ۱۳ و P با ضریب غنی شدگی ۶/۲ بسیار قابل توجه است. مقدار این دو عنصر در خاکستر زغال سنگ های مورد مطالعه در مقایسه با خاکستر زغال سنگ های جهان، شیل ها و خاک ها نیز افزودگی قابل توجهی نشان می دهد. عناصر U و Pb نیز با ضرایب غنی شدگی ۳/۵ و ۳/۸ نسبت به کلارک پسته غنی شدگی نشان می دهند.

مقدار عناصر Mn, Zn و P در خاکستر زغال سنگ های منطقه اولنگ بسیار بیشتر از مقدار متوسط این عناصر در خاکستر زغال سنگ های جهان است و بقیه عناصر گروه PHTEs دارای مقداری معادل یا کمی بیشتر یا کمتر از خاکستر زغال سنگ های جهان هستند. تمامی عناصر PHTEs به استثنای Zn نسبت به شیل ها نیز غنی شدگی نشان می دهند (شکل ۹ و ۱۰).

غنی شدگی عنصر P نسبت به خاکستر زغال سنگ های جهان و شیل ها بسیار قابل توجه است به گونه ای که مقدار آن به ترتیب ۴/۳ و ۹/۳ بار بیشتر از مقدار این عنصر در خاکستر زغال سنگ ها و شیل ها است. مقدار عناصر Zn و Mn نیز به ترتیب ۹/۳ و ۴ برابر بیشتر از متوسط خاکستر زغال سنگ های جهان است. همانطور که پیشتر نیز گفته شد عناصر Mn, Mo, U, Pb, Zn و P جزو عنصری هستند که (Swaine & Goodarzi, 1995) تمرکز آنها را در زغال سنگ ها خطرناک ارزیابی می کنند.

#### ۴-۴. نحوه رخداد عناصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک

عناصر فرعی در زغال سنگ ها به هر دو شکل آلی (همراه با اجزای آلی) و غیر آلی (کانی ها) حضور دارند و بیشتر این عناصر به طور همزمان می توانند در هر دو شکل در زغال سنگ ها حضور داشته باشند (Raask, 1985; Swaine, 1990; Radenovic, 2006). رفتار عناصر فرعی در جریان سوختن، مراحل به کارگیری و فروشویی یا آشویی باطله های زغال سنگی به وسیله غلظت این عناصر و همچنین مدل رخدادشان در زغال سنگ ها کنترل می شود (Finkelman, 1994 & 1995; Swaine, 2000; Xu et al., 2003). مه و دود، گازهای مضر، عناصر فرعی سمی، اجزای آلی و ذرات رادیواکتیو، آلوده کننده های ساطع شده از سوزاندن زغال سنگ یا شسته شده از باطله های تولیدی زغال سنگ هستند. طبیعتاً توزیع عناصر فرعی میان اجزای آلی و غیر آلی، کیفیت محصولات تولید شده از سوخت زغال سنگ را تحت تأثیر قرار می دهد.

ضرایب همبستگی پیرسون مقادیر عناصر فرعی با بازده خاکستر امکان تعیین قرابت آلی یا غیر آلی این عناصر را فراهم می سازد. عناصر مورد بررسی بر اساس ضرایب همبستگی شان با بازده خاکستر در دو گروه جای می گیرند: (۱) عناصر با  $r_{\text{ash}} < -0.5$  که دارای منشأ اساساً آلی هستند. عناصر U, Co, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni در این گروه جای می گیرند؛ (۲) عناصر با  $r_{\text{ash}} > -0.5$  که هم دارای قرابت آلی و هم غیر آلی هستند. عناصر V, Sn, Th, Ti, P, Cr, Ba, Zn در این گروه جای می گیرند (جدول ۴).

مدل رخداد تعیین شده بر اساس آنالیزهای آماری (محاسبه ضریب همبستگی پیرسون) برای عناصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) به همراه مدل های رخدادی پیشنهادی (Finkelman, 1995) برای این عناصر، در جدول ۴ ارائه شده است.

زغال سنگ ها نشان دهنده بالا بودن خاصیت کک شوندگی این زغال سنگ ها است (Soleimani & Taghipour, 2012).

#### ۴-۲. کانی شناسی (سنگ شناسی معدنی)

– **مطالعات میکروسکوپی:** بررسی های میکروسکوپی نشان دهنده حضور کانی های رسی، پیریت، کوارتز و سیدریت در لایه های زغال سنگی منطقه اولنگ است. کانی های رسی اغلب به صورت پرکننده های ترک ها، شکستگی ها و نیز حفرات سلولی فوزینیت، سمی فوزینیت و اسکر تینیت رخ داده اند.

حضور پیریت در برخی از لایه های مورد مطالعه چه در نمونه های دستی و چه در مقاطع صیقلی تهیه شده چشمگیر است. پیریت در این لایه ها از دو نوع اولیه (فرامبوییدال و شکل دار) و ثانویه (پرکننده رگه ها، رگچه ها و حفرات سلولی یا جانشین شده) است. بخش بیشتر پیریت موجود در لایه های زغال سنگی منطقه اولنگ ثانویه هستند. به طور کلی پیریت های لایه های زغال سنگی مورد مطالعه در زیر میکروسکوپ به صورت نیمه شکل دار، رگه ای، فرامبوییدال، دیسکی شکل و افشان (شکل ۴) و در نمونه دستی به صورت رگه ای و پولکی دیده می شوند (شکل ۵).

سیدریت تنها کانی کربناتی تشخیص داده شده در این زغال سنگ ها است که اغلب به صورت ندول های سیدریتی و ندرتاً به صورت رگه ها، رگچه ها و پرکننده حفرات سلولی دیده می شود. ندول های سیدریتی در این زغال سنگ ها اغلب همراه با پیریت های دیسکی شکل مشاهده می شوند (شکل ۵).

بر اساس بررسی های Ward et al. (1999) سیدریت معمولاً در زغال سنگ هایی رخ می دهد که دارای مقدار کمی از پیریت نوع اولیه هستند. هر چند در برخی موارد ممکن است سیدریت همراه با بلورهای پیریتی اولیه نیز رخ دهد (Kortenski & Bakardjiev, 1993).

(Gould & Smith, 1979) اظهار داشتند که فراوانی سیدریت های اولیه معمولاً نشان دهنده آن است که زغال سنگ ها اساساً تحت شرایط غیر دریایی یا حداقل تحت تأثیر باتلاق یا آب های سازندی با مقدار سولفات کم نهشته شده اند. در چنین شرایطی، آهن موجود در محلول در صورت حضور  $H_2S$  (تولید شده به صورت باکتریایی) با آن ترکیب شده و کانی پیریت را به وجود می آورد، در غیر این صورت با  $CO_2$  محلول (رها شده از تخمیر مواد آلی) در آب ترکیب می شود و کانی سیدریت را ایجاد می کند.

– **آنالیز پراش اشعه مجهول (XRD):** آنالیز پراش اشعه مجهول (XRD) نمونه زغال سنگ و خاکستر تهیه شده در دمای  $400^{\circ}C$  از لایه های زغال سنگی نشان دهنده حضور کانی های کوارتز، سیدریت، پیریت، بیوتیت، آاناتاز و کائولینیت و ایلیت در این لایه ها است (جدول ۱ و شکل ۶). کائولینیت فراوان ترین کانی رسی حاضر در لایه های زغال سنگی مورد مطالعه است که در تمامی لایه ها حضور دارد.

– **آنالیز SEM-EDX:** آنالیز پراش اشعه مجهول (XRD) زغال سنگ های منطقه اولنگ نشان می دهد که کانی های رسی حاضر در این زغال سنگ ها غالباً از نوع کائولینیت و ایلیت هستند. آنالیز نقطه ای (EDX) و تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) نیز نتایج آنالیز پراش اشعه مجهول (XRD) را در ارتباط با حضور کانی های کائولینیت و ایلیت تأیید می نماید (شکل ۷) و افزون بر آن حضور کانی کلریت در زغال سنگ های مورد مطالعه را نیز به اثبات می رساند (شکل ۸).

#### ۴-۳. عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک

در این مطالعه مقادیر ۱۵ عنصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک (Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Sn, Ni, Pb, Ti, Th, U, V, Zn, P Mn) در خاکستر لایه های زغال سنگی منطقه اولنگ اندازه گیری شده است که تمامی آنها در دو گروه عنصری آخر تقسیم بندی عناصر مضر ارائه شده توسط Swaine & Goodarzi (1995) قرار می گیرند (جدول ۲). بررسی عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک به طور مجزا برای

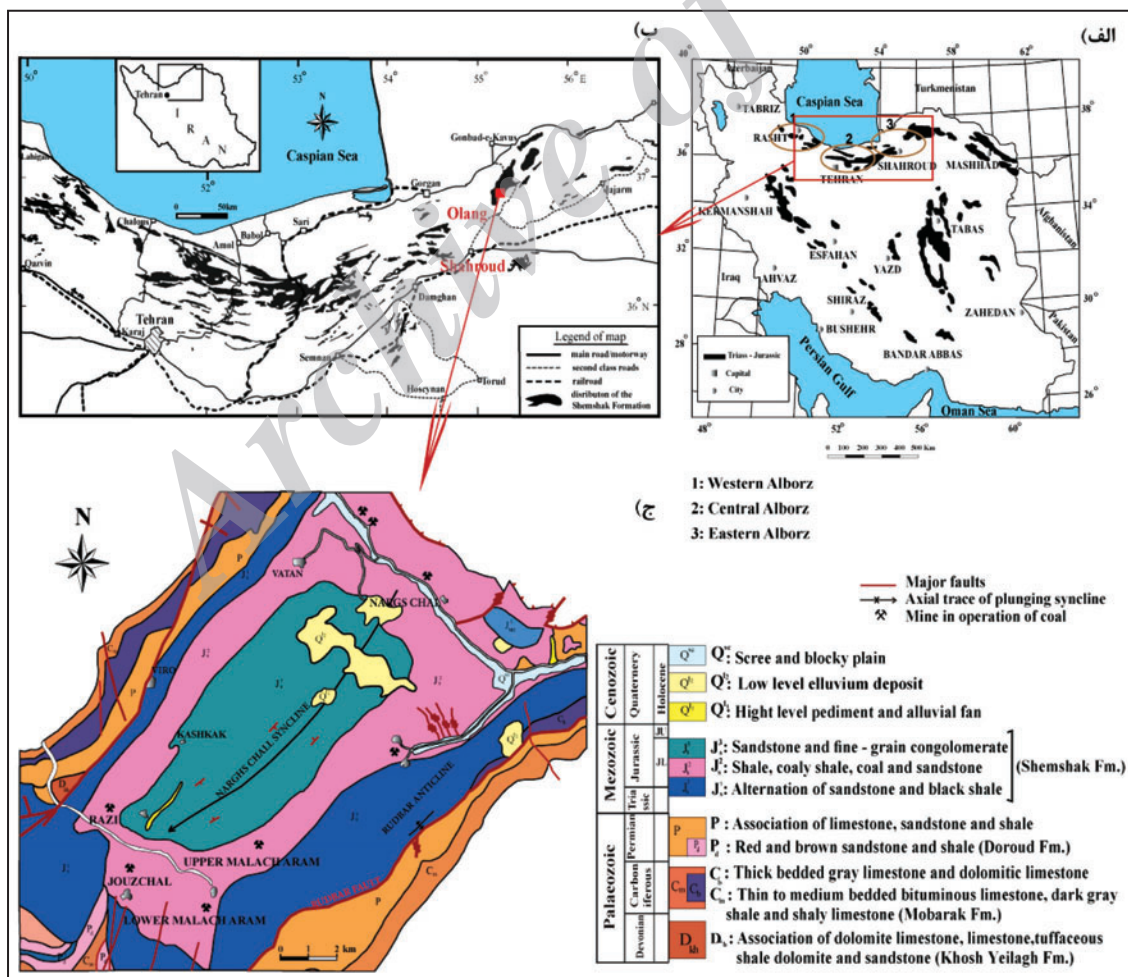
## ۵- نتیجه گیری

البرزگان است. همچنین مقایسه متوسط این عناصر در زغال سنگ‌های این منطقه با مقادیر کلارک، خاکستر زغال سنگ‌های جهان، شیل‌ها و خاک‌ها نیز نشان می‌دهد که بیشتر این عناصر در خاکستر زغال سنگ‌های مورد مطالعه غنی شده هستند که از این میان عناصر Mn, Mo, U, Pb, Zn و P دارای غنی‌شدگی قابل توجهی هستند. عناصر مورد بررسی در این مطالعه بر اساس ضرایب همبستگی شان با بازده خاکستر در دو گروه جای می‌گیرند: گروه اول ( $r_{ash} < -0.5$ ) شامل عناصر Ni, Mo, Cu, Pb, Mn, Co و U است که دارای منشأ اساساً آلی هستند. گروه دوم ( $r_{ash} > -0.5$ ) شامل عناصر V, Sn, Th, Ti, Cr, Ba و Zn است که هم دارای منشأ آلی و هم غیرآلی هستند. با توجه به اینکه این عناصر جزو عناصری هستند که Swaine & Goodarzi (1995) تمرکز آنها را در زغال سنگ‌ها خطرناک ارزیابی کرده‌اند و در صورت رها شدن در محیط می‌توانند دارای اثرات زیست محیطی خطرناکی باشند و نیز توجه به این نکته که بخش بیشتر این عناصر دارای منشأ (قرابت) آلی هستند یعنی همراه با بخش آلی زغال سنگ بوده و فرایندهای زغال‌شویی تأثیر چندانی در رفع آنها ندارد. از این رو باید برای دفع باطله‌ها و نیز خاکستر به‌جای مانده پس از سوختن این زغال سنگ‌ها چاره‌ای اندیشیده شود.

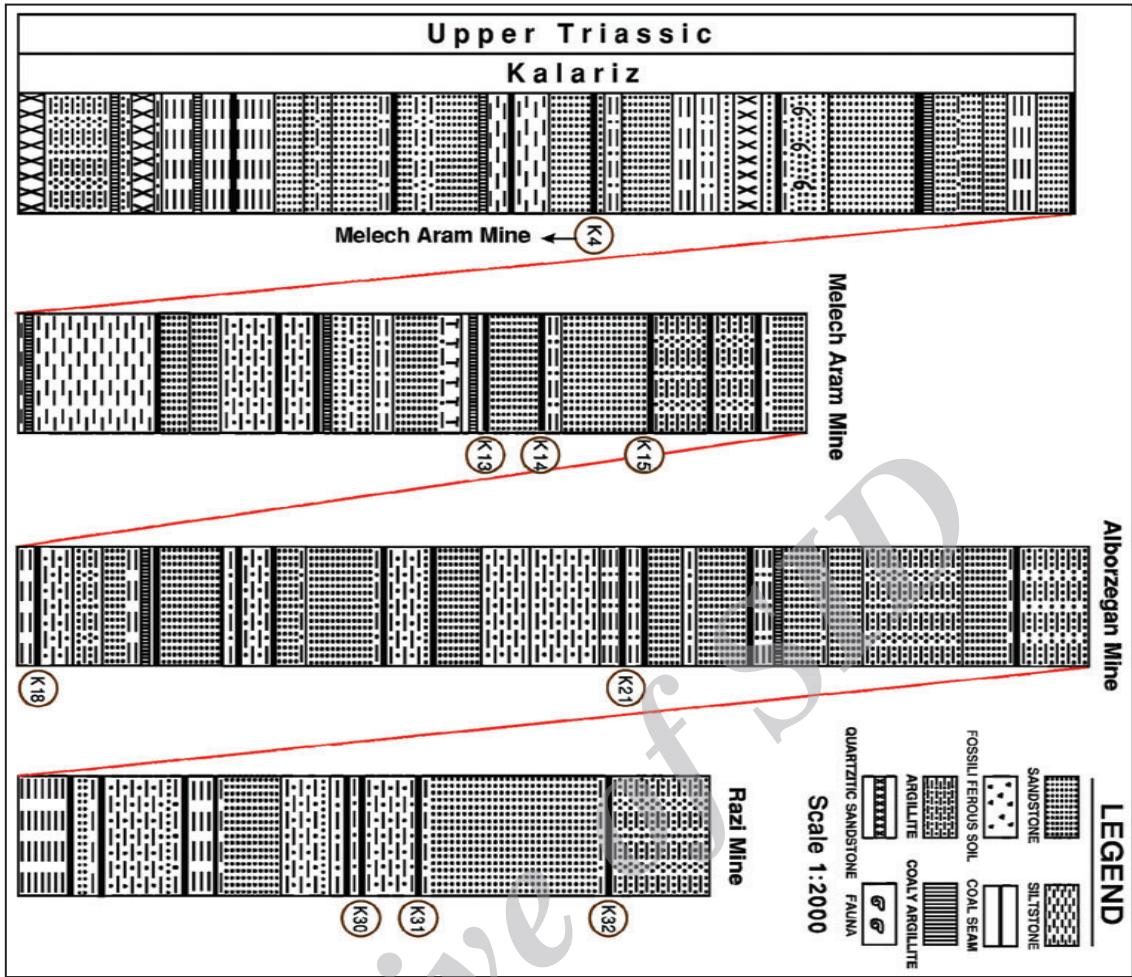
مشاهدات میکروسکوپی، نتایج آنالیز پراش اشعه مجهول نمونه زغال سنگ و خاکستر آن و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و آنالیز نقطه‌ای (EDX) نشان‌دهنده حضور کانی‌های کانولینیت، ایلیت، کلریت، کوارتز، سیدریت، بیوتیت و پیریت در لایه‌های زغال سنگی منطقه اولنگ است. پیریت در این لایه‌ها از دو نوع اولیه (فرامبوییدال و شکل دار) و ثانویه (پرکننده رگه‌ها، رگچه‌ها و حفرات سلولی یا جانشین شده) است، که بخش اعظم آن از نوع ثانویه است. سیدریت نیز به هر دو صورت اولیه (کنکرسین‌های سیدریتی) و ثانویه (رگه‌ها، رگچه‌ها و پرکننده حفرات سلولی) در این لایه‌ها حضور دارد که بخش اعظم آن از نوع اولیه و اکثراً همراه با پیریت است.

فراوانی کنکرسین‌های سیدریتی (اولیه) و نبود کانی‌های سولفاتی همچون ژیس نشان می‌دهد که لایه‌های زغال سنگی منطقه اولنگ اساساً تحت شرایط غیر دریایی یا حداقل تحت تأثیر باتلاق یا آب‌های سازندی با مقدار سولفات کم نهشته شده‌اند که این امر محیط قدیمی رسوبگذاری تعیین شده برای گروه شمشک شامل سیستم‌های آبرفتی، باتلاقی و دریاچه‌ای را نیز تأیید می‌نماید.

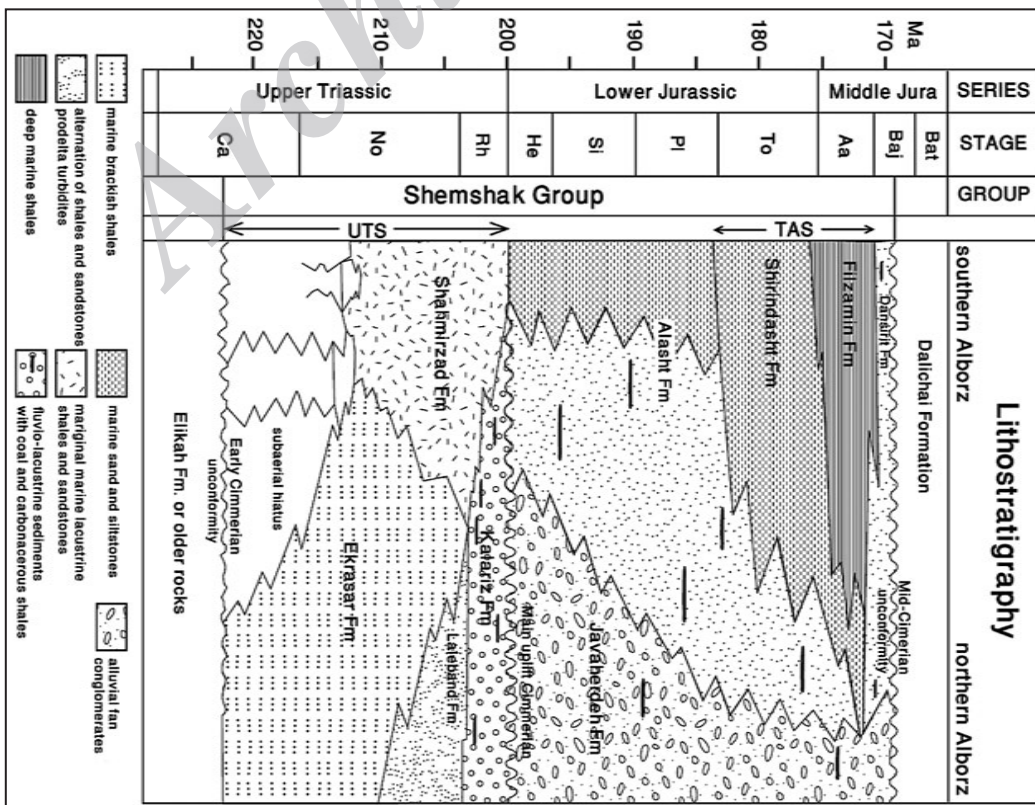
بررسی عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک لایه‌های زغال سنگی منطقه اولنگ نشان‌دهنده غنی‌شدگی بسیار فراوان عناصر P و Ba در لایه K<sub>2</sub> معدن



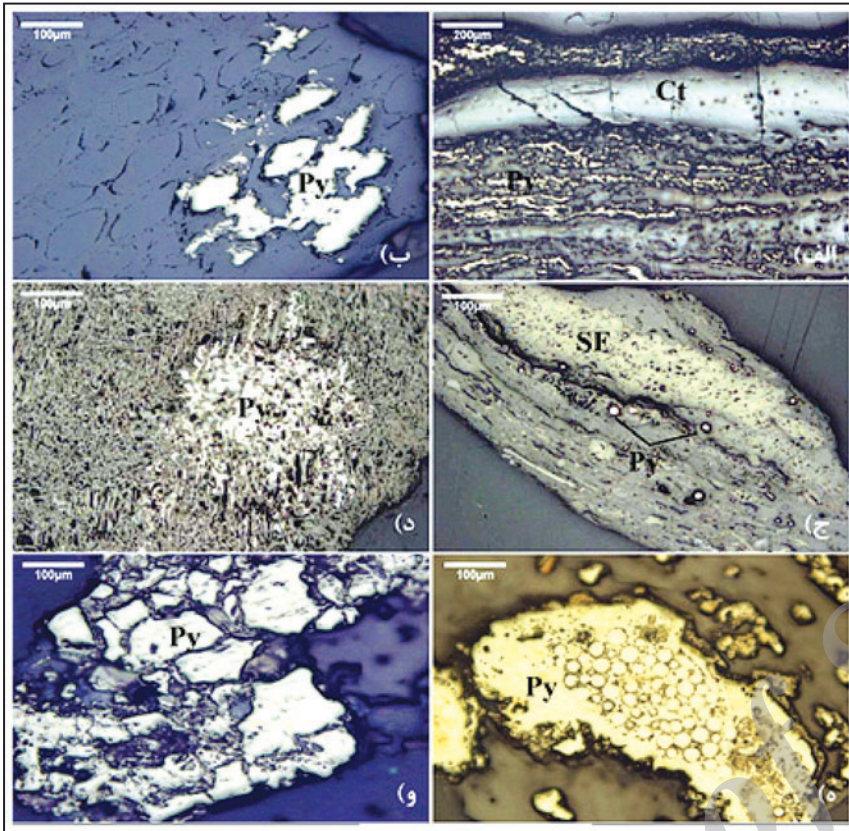
شکل ۱- (الف) نقشه پراکندگی رسوبات زغال سنگ دار ایران که منطقه اولنگ بر روی آن مشخص شده است (Yazdi & Esmailnia, 2004)؛ (ب) نقشه پراکندگی رسوبات سازند شمشک در البرز مرکزی و خاوری که منطقه مورد مطالعه بر روی آن مشخص شده است (Seyed-Emami et al., 2006). راه‌های دسترسی به این منطقه نیز در این نقشه مشخص است؛ (ج) نقشه زمین‌شناسی بخشی از منطقه اولنگ که معادن مورد مطالعه در آن واقع شده‌اند (با تغییرات از زهراب، ۱۳۸۳).



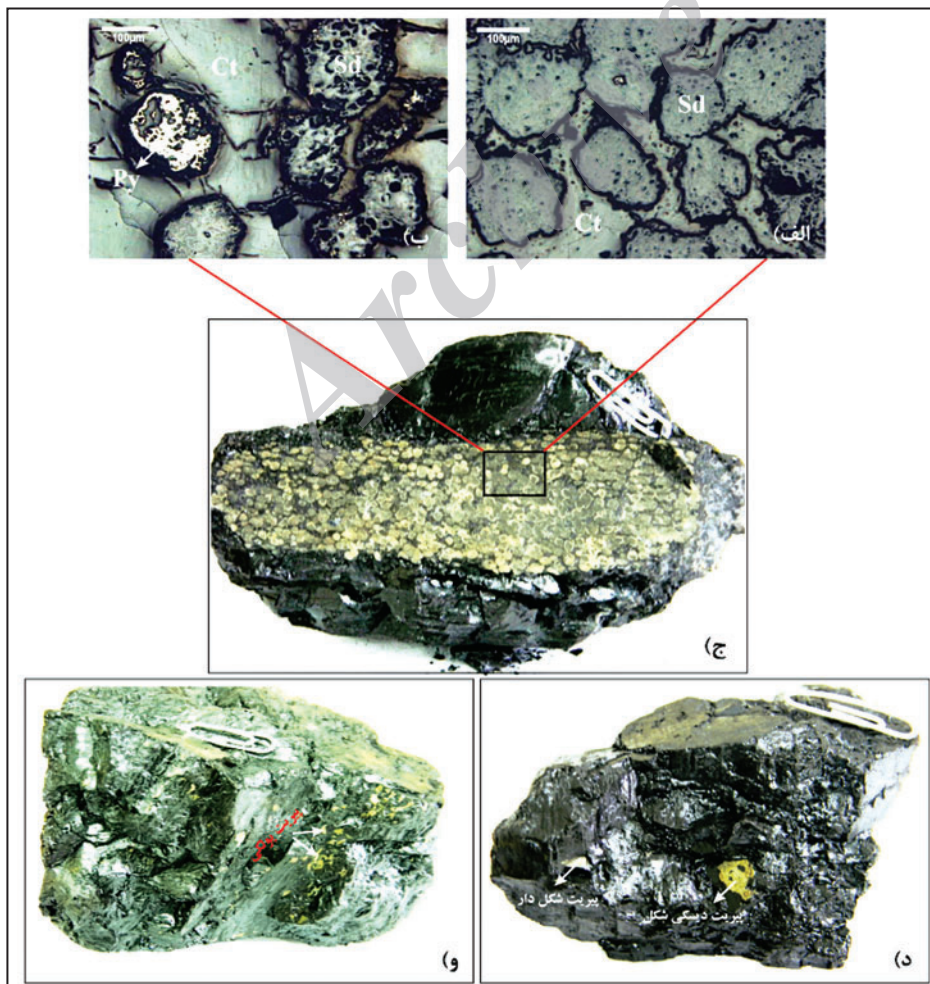
شکل ۳- ستون چینه‌شناسی لایه‌های زغال سنگی منطقه اولنگ که لایه‌های مورد مطالعه بر روی آن مشخص شده‌اند (رتبسی، ۱۳۷۲).



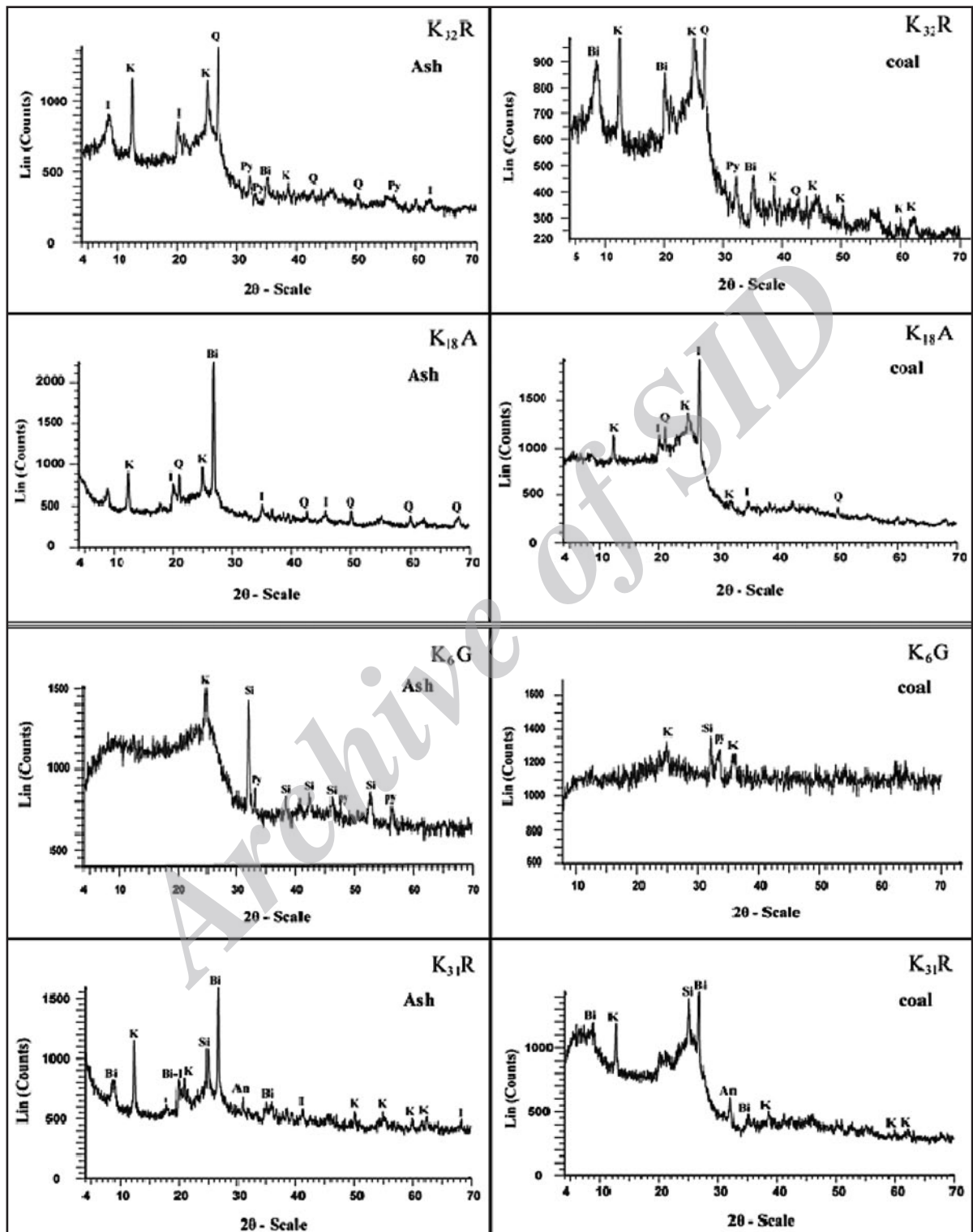
شکل ۲- سنگ چینه‌نگاری گروه شمشک در البرز (Shekarizad et al., 2011).



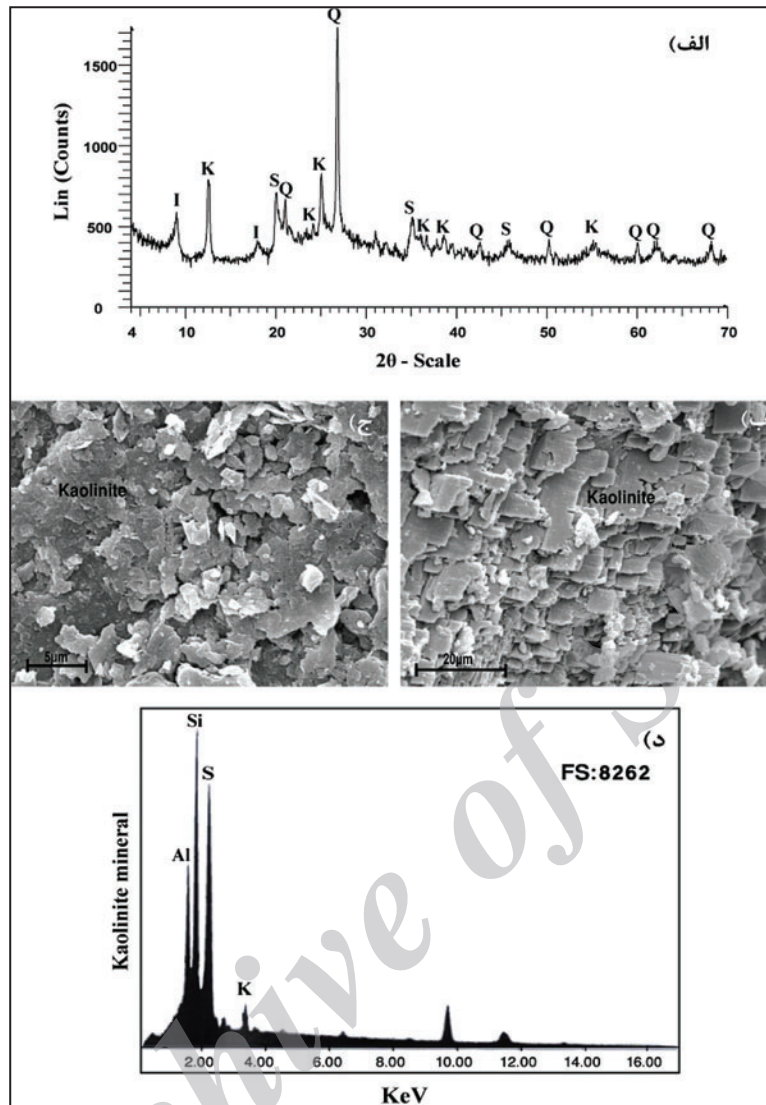
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی انعکاسی اشکال مختلف پیریت‌های دیده شده در لایه‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ با استفاده از نور سفید و بزرگنمایی ۱۰ و ۲۰. الف) پیریت رگه‌ای و افشان به همراه کالوتلینیت (Ct)؛ ب) پیریت‌های دیسکی شکل که سطح آنها توسط ماده معدنی پوشیده شده است؛ ج) پیریت افشان در زمینه‌ای از ماسرال‌های ویتزینیت و سمی فوزینیت (Sf)؛ د) پیریتی که حفرات سلولی فوزینیت را پر کرده است؛ ه) پیریت فراموبیدال؛ و) پیریت نیمه‌شکل‌دار.



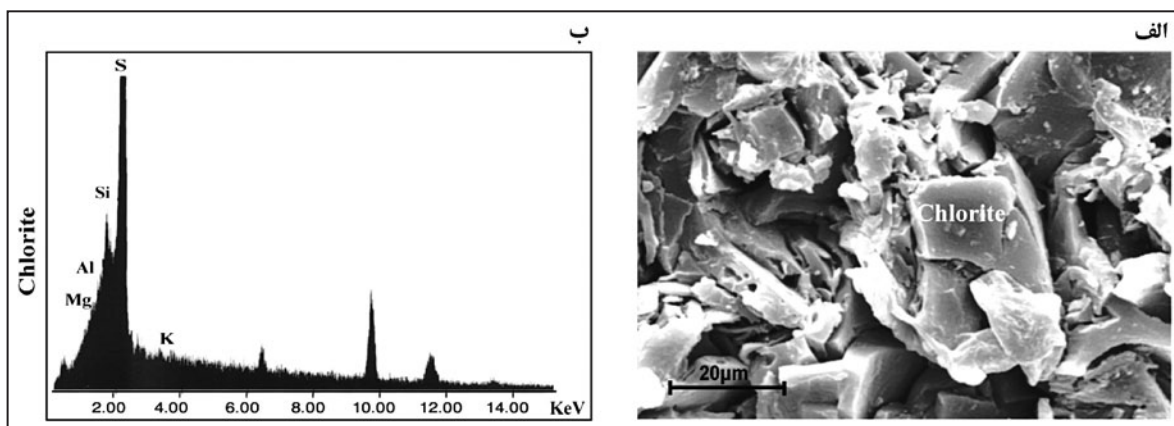
شکل ۵- کنکرسيون‌های سیدریتی به همراه پیریت در زیر میکروسکوپ و نمونه‌های دستی. شکل‌های الف و ب) تصاویر میکروسکوپی کنکرسيون‌های سیدریتی و پیریتی دیده شده در نمونه دستی هستند؛ ج) رگه‌ای از پیریت و سیدریت‌های کنکرسيونی در نمونه دستی لایه K<sub>6</sub>G؛ د) پیریت شکل‌دار؛ و) پیریت پولکی Py؛ پیریت، Sd: سیدریت، Ct: کالوتلینیت (ویتزینیت).



شکل ۶- نمودارهای پراش اشعه مجهول (XRD) زغال سنگ و خاکستر نهشته های زغال سنگی منطقه اولنگ. K: کانولینیت، آ: ایلیت، Si: سیدریت، Q: کوارتز، Py: پیریت، Bi: بیوتیت، An: آاناتاز.

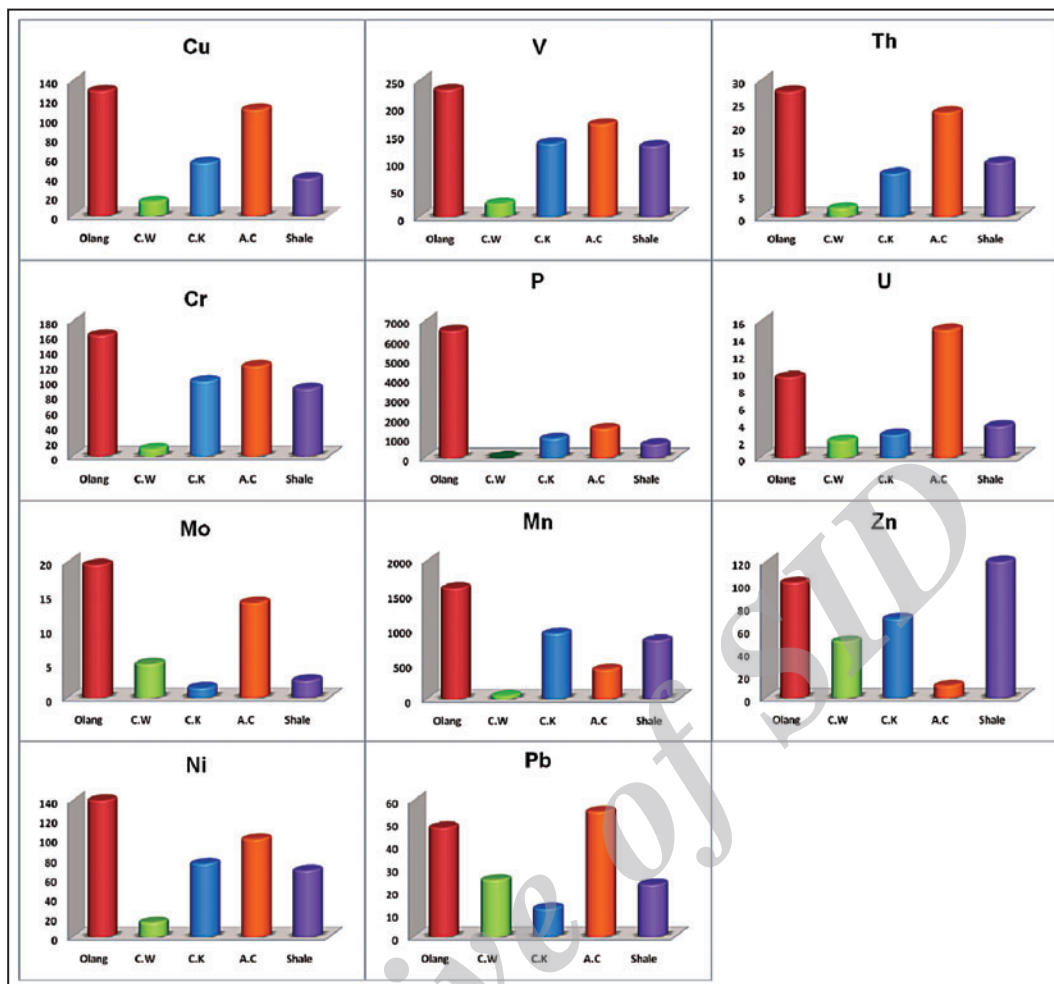


شکل ۷- الف) نمودار پراش اشعه مجهول خاکستر تهیه شده در دمای ۴۰۰°C از لایه K<sub>4</sub>M که نشان‌دهنده حضور کانی‌های کائولینیت (K)، کوآرتز (Q) و سیدریت (S) در این لایه است؛ ب و ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از نمونه زغال‌سنگ لایه K<sub>4</sub>M که نشان‌دهنده حضور کانی کائولینیت (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>) در این لایه است. در تصویر ب فرم صفحات کتایی این کانی به خوبی قابل مشاهده است؛ د) آنالیز نقطه‌ای (EDX) همان نمونه.

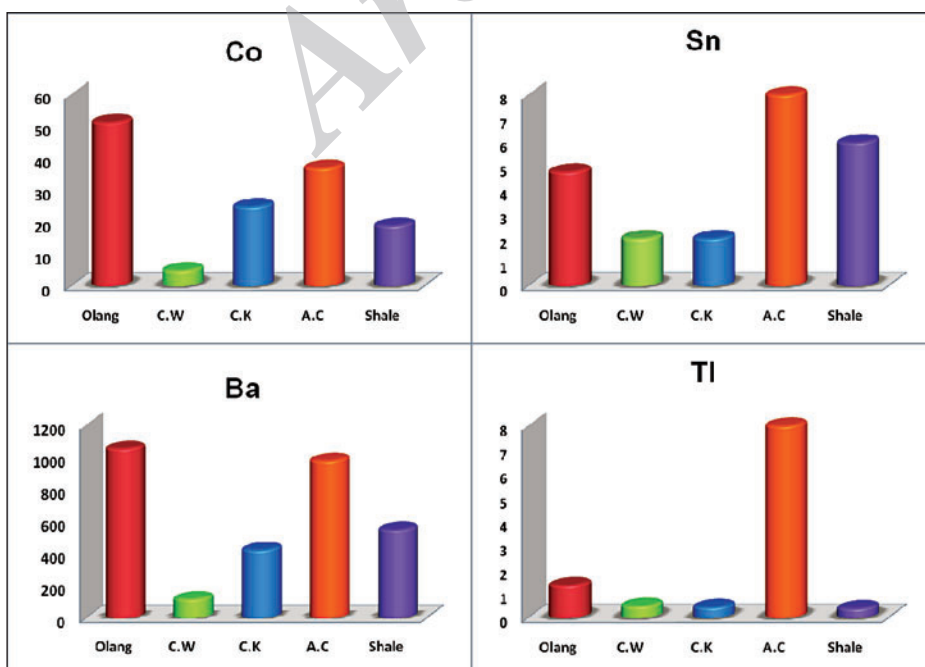


شکل ۸- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی و ب) آنالیز نقطه‌ای بر روی زغال‌سنگ که نشان‌دهنده حضور کانی کلریت است.





شکل ۹- نمودار ستونی فراوانی عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک در نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ و مقایسه آن با فراوانی این عناصر در زغال‌سنگ‌های جهان (C.W)، کلارک پوسته (C.K)، خاکستر زغال‌سنگ‌های جهان (A.C) و شیل‌ها. فراوانی عناصر بر حسب ppm است (این عناصر در گروه دوم تقسیم‌بندی Swaine & Goodarzi (1995) قرار می‌گیرند که تمرکز آنها در زغال‌سنگ‌ها خطرناک ارزیابی می‌شود).



شکل ۱۰- نمودار هیستوگرام فراوانی عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک در نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ و مقایسه آن با فراوانی این عناصر در زغال‌سنگ‌های جهان (C.W)، کلارک پوسته (C.K)، خاکستر زغال‌سنگ‌های جهان (A.C) و شیل‌ها (این عناصر در گروه سوم تقسیم‌بندی Swaine & Goodarzi (1995) قرار می‌گیرند که تمرکز آنها در زغال‌سنگ‌ها اثرات زیان‌بار چندانی در پی ندارد).

جدول ۱- کانی‌های دیده شده در لایه‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ با توجه به نتایج آنالیز (XRD).

لایه‌های زغالسنگ	کانی‌ها
K <sub>4</sub> M	کوارتز - کانولینیت - سیدریت - ایلیت
K <sub>6</sub> G	سیدریت - کانولینیت - پیریت - ایلیت
K <sub>14</sub> M	کوارتز - کانولینیت
K <sub>18</sub> A	بیوتیت - ایلیت - کوارتز - کانولینیت
K <sub>31</sub> R	بیوتیت - سیدریت - کانولینیت - آناز
K <sub>32</sub> R	کوارتز - کانولینیت - ایلیت - پیریت - بیوتیت

جدول ۲- مقادیر عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) در خاکستر لایه‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ (بر حسب ppm).

عناصر	معدن البرزگان		معدن رضی			معدن ملج آرام			
	K <sub>18</sub> A	K <sub>21</sub> A	K <sub>30</sub> R	K <sub>31</sub> R	K <sub>32</sub> R	K <sub>4</sub> M	K <sub>13</sub> M	K <sub>14</sub> M	K <sub>15</sub> M
Ba	۶۷۱	۲۵۵۰	۶۹۳	۹۱۷	۹۸۰	۵۲۳	۹۹۶	۱۲۳۰	۹۳۲
Co	۲۹/۴	۳۱/۲	۱۱۴/۵	۴۸/۷	۳۲/۶	۱۳/۴	۶۲/۳	۲۸/۳	۱۰/۱/۵
Cr	۱۵۰	۲۴۰	۲۵۰	۱۶۰	۱۵۰	۱۶۰	۵۰	۱۹	۱۰۰
Cu	۶۲	۲۵۳	۱۹۳	۱۲۰	۱۰۳	۸۴	۶۹	۱۳۶	۱۴۴
Mo	۷	۱۴	۴۱	۱۹	۱۱	۳	۲۱	۱۵	۴۵
Mn	۵۰۰	۵۰۰	۹۰۰	۱۹۰۰	۹۰۰	۲۰۰	۴۲۰۰	۶۰۰	۵۰۰
Ni	۹۸	۱۵۲	۳۲۱	۱۳۱	۱۰۲	۵۴	۷۸	۱۲۲	۱۹۹
Pb	۳۱	۶۳	۴۲	۵۰	۴۲	۳۱	۵۱	۵۳	۶۹
Sn	۵	۸	۵	۵	۵	۵	۳	۵	۲
Th	۲۸/۳	۴۵/۴	۲۴/۷	۲۶	۲۵/۴	۲۶/۴	۲۶/۴	۲۶/۶	۱۹/۳
Tl	۰/۸	۱/۱	۱/۲	۱	۳	۰/۹	۱	۱/۶	۱/۶
U	۶/۷۲	۱۳/۷	۱۰/۵	۸/۱۵	۶/۹۴	۶/۸۸	۱۰/۱۵	۱۱	۱۱
V	۲۰/۱	۳۰/۹	۲۹۲	۲۶۰	۲۶۷	۲۲۵	۷۷	۳۰/۸	۱۵۷
Zn	۷۵	۶۰	۱۲۷	۱۰۵	۹۵	۶۲	۵۸	۱۶۲	۱۷۲
P	۲۵۰۰	۳۳۰۰۰	۸۰۰	۳۹۰۰	۴۴۰۰	۳۴۰۰	۳۱۰۰	۳۱۰۰	۴۱۰۰
Ash %	۲۱/۱	۶/۱	۸/۳	۱۲/۹	۲۴/۸	۳۰/۸	۸	۲۲/۸	۵/۶

جدول ۳- محدوده مقادیر عناصر دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) در خاکستر لایه‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگ، زغال‌سنگ‌ها و خاکستر زغال‌سنگ‌های جهان، شیل و خاک بر حسب ppm.

عناصر	خاکستر زغال‌سنگ‌های منطقه اولنگ		زغال‌سنگ‌های جهان <sup>۱</sup>		EF	کلاک پسته <sup>۲</sup>	خاکستر زغال سنگ‌های جهان <sup>۳</sup>	شیل <sup>۴</sup>	خاک <sup>۵</sup>
	محدوده	متوسط	محدوده	متوسط					
Ba	۵۲۳-۲۵۵۰	۱۰۵۴/۷	۲۰-۱۰۰۰	۱۲۰	۴۲۵	۲/۵	۹۸۰	۵۵۰	۱۰۰-۳۰۰۰
Co	۱۳/۴-۱۱۴/۵	۵۱/۳۲	۰/۵-۳۰	۵	۲۵	۲	۳۷	۱۹	۱-۴۰
Cr	۱۹-۲۵۰	۱۶۱/۱	۰/۵-۶۰	۱۰	۱۰۰	۱/۶	۱۲۰	۹۰	۵-۱۰۰۰
Cu	۶۲-۲۵۳	۱۲۹/۳	۰/۵-۵۰	۱۵	۵۵	۲/۴	۱۱۰	۳۹	۲-۱۰۰
Mo	۳-۴۵	۱۹/۵۶	۰/۱-۱۰	۵	۱/۵	۱۳	۱۴	۲/۶	۰/۲-۵
Mn	۲۰۰-۵۰۰۰	۱۶۰۰	۵-۳۰۰	۵۰	۹۵۰	۱/۷	۴۳۰	۸۵۰	۲۰۰-۳۰۰۰
Ni	۵۴-۳۲۱	۱۳۹/۷	۰/۵-۵۰	۱۵	۷۵	۱/۹	۱۰۰	۶۸	۲-۵۰۰
Pb	۳۱-۶۹	۴۸	۲-۸۰	۲۵	۱۲/۵	۳/۸	۵۵	۲۳	۲-۱۰۰
Sn	۲-۸	۴/۷۸	۱-۱۰	۲	۲	۲/۴	۸	۶	۱-۲۰
Th	۱۹/۳-۴۵/۴	۲۷/۶	۰/۵-۱۰	۲	۹/۶	۲/۹	۲۳	۱۲	۱-۳۵
Tl	۰/۸-۱/۶	۱/۳۶	>۰/۲-۱	-	۰/۴۵	۳	۸	۰/۴	۰/۱-۱/۸
U	۶/۷۲-۱۳/۷	۹/۴۵	۰/۵-۱۰	۱-۳	۲/۷	۳/۵	۱۵	۳/۷	۰/۷-۹
V	۲۰-۳۰۹	۲۳۲/۹	۲-۱۰۰	۲۵	۱۳۵	۱/۷	۱۷۰	۱۳۰	۲۰-۵۰۰
Zn	۵۸-۱۷۲	۱۰۱/۷۸	۵-۳۰۰	۵۰	۷۰	۱/۵	۱۱	۱۲۰	۱۰-۳۰۰
P	۸۰۰-۳۳۰۰۰	۶۵۰۰	۱۰-۳۰۰۰	-	۱۰۰۰	۶/۲	۱۵۰۰	۷۰۰	۳۰-۵۳۰۰

1-Swaine (1990)

2- From Rudnick &amp; Gao (2003)

3- Data for ash of hard coal from Ketris &amp; Yudovich (2009)

4- Turekian &amp; Wedepohl (1961)

5- Mainly Swaine (1955)

EF: Enrichment Factor

جدول ۴- ضرایب همبستگی پیرسون عناصر فرعی دارای پتانسیل محیطی خطرناک (PHTEs) با بازده خاکستر زغال سنگ‌های منطقه اولنگک.

عناصر	$r_{ash}$	مدل‌های رخداد پیشنهادی Finkelman (1995)	مدل‌های رخداد تعیین شده در این مطالعه
(Ba) باریم	-۰/۴۳	باریت و دیگر کانی‌های باریمدار	منشأ آلی (همراه با فسفریت‌ها یا اجزای آلی فسفاتی)
(Cr) کروم	۰/۰۲	دارای منشأ آلی یا همراه با رس‌ها	منشأ آلی و غیر آلی (همراه با رس‌ها)
(Co) کوبالت	-۰/۷۱	پیریت، برخی نیز در سولفیدهای فرعی	منشأ آلی
(Cu) مس	-۰/۵۵	کالکوپیریت	همراه کربنات‌ها و فسفات‌ها
(Pb) سرب	-۰/۷۲	گالن	کربنات‌ها
(Mn) منگنز	-۰/۶۱	کربنات‌ها، سیدریت و آنکریت	منشأ آلی
(Mo) مولیبدن	-۰/۷۴	احتمالاً سولفیدها	منشأ آلی
(Ni) نیکل	-۰/۵۹	ناشناخته	منشأ آلی
(P) فسفات	-۰/۳۵	فسفات‌ها	فسفات‌های با منشأ آلی و غیر آلی
(Tl) تالیم	۰/۲۳	همراه با پیریت	منشأ آلی و همراه با کانی‌های آلومینوسیلیکاتی
(Th) توریم	-۰/۱۷	موناژیت با غلظت‌های پایین در زینتیم و زیرکان	منشأ آلی و همراه با فسفات‌ها و کربنات‌ها
(Sn) قلع	۰/۱۴	اکسیدها و سولفیدهای قلع	منشأ آلی و همراه با کانی‌های آلومینوسیلیکاتی
(V) وانادیم	۰/۲۲	رس‌ها و تجمعات آلی	منشأ آلی و همراه با کانی‌های آلومینوسیلیکاتی
(U) اورانیم	-۰/۷۳	اکثراً همراه با مواد آلی و برخی در زیرکان	همراه با کربنات‌ها و فسفات‌ها با منشأ آلی
(Zn) روی	-۰/۱۷	اسفالریت	منشأ آلی و غیر آلی

## کتابنگاری

- آفانیاتی، ع.، ۱۳۷۷- چینه‌شناسی ژوراسیک ایران، سازمان زمین‌شناسی و اکتشاف معدنی کشور، کتاب شماره ۶۵، دو جلد، ۷۴۶ صفحه.
- آفانیاتی، ع.، ۱۳۸۳- زمین‌شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۴۵۵ صفحه.
- درویش‌زاده، ع.، ۱۳۸۳- زمین‌شناسی ایران، چینه‌شناسی، تکتونیک، دگرگونی و ماگماتیسزم بر اساس مصوبه شورای عالی برنامه‌ریزی وزارت علوم، انتشارات امیرکبیر، ۴۳۴ صفحه.
- رئیس، ا.، ۱۳۷۲- گزارش کارهای اکتشافی معدن ملج آرام، استراتیگرافی و تکتونیک، شرکت البرز شرقی، ۸۷ صفحه.
- زهرا، الف.، ۱۳۸۳- نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ خوش‌بیلاقی، وزارت صنایع و معادن، سازمان زمین‌شناسی و اکتشاف معدنی کشور.
- سلیمانی مارشک، ز.، تقی‌پور، ن. و اهری‌پور، ر.، ۱۳۹۲- سنگ‌نگاری آلی نهشته‌های زغال‌سنگی منطقه اولنگک، البرز خاوری، فصلنامه علوم زمین، ایران، شماره ۹۰، صفحه ۲۱ تا ۳۲.

## References

- Assereto, R., 1966- The Jurassic Shemshak Formation in Central Elburz (Iran). *Rivista Italiana di Palenotologia stratigraphia*. 74: 3-21.
- Baudin, F. & Tehrani, K., 1991- Faciès organiques et maturation thermique du Lias supérieur de la Formation de Shemshak (Elbourz central, Iran), *Eclogae Geologicae Helvetiae* 84: 727-738.
- Finkelman, R. B. & Gross, M. K. P., 1999- The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology* 40: 91-101.
- Finkelman, R. B., 1981- Modes of occurrence of trace elements in coal. U.S. Geological Survey Open-File Report, pp. 81-99.
- Finkelman, R. B., 1994- Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal levels of confidence, *Fuel Processing Technology* 39: 21-34.
- Finkelman, R. B., 1995- Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), *Environmental Aspects of Trace Elements of Coal*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, pp. 24-50.
- Finkelman, R. B., Orem, W., Castranova, V., Tatu, C. A., Belkin, H. E., Zheng, B., Lerch, H. E., Maharaj, S. V. & Bates, A. L., 2002- Health impacts of coal and coal use: possible solutions, *International Journal of Coal Geology* 50: 425-443.

- Fürsich, F. T., Wilmsen, M., Seyed-Emami, K., Cecca, F. & Majidifard, M. R., 2005- The Upper Shemshak Formation (Toarcian-Aalenian) of the eastern Alborz: Biota and paleoenvironments during a transgressive-regressive cycle. *Facies* 51: 365-384.
- Fürsich, F. T., Wilmsen, M., Seyed-Emami, K., Cecca, F. & Majidifard, M. R., 2009- Lithostratigraphy of the Upper Triassic-Middle Jurassic Shemshak Group of northern Iran. In *South Caspian to Central Iran basins* (eds M.F. Brunet, M. Wilmsen & J.W. Granath). The Geological Society, London, Special Publications 312: 129-160.
- Gould, K. W. & Smith, J. W., 1979- The genesis and isotopic composition of carbonates associated with some Permian Australian coals. *Chemical Geology* 24: 137-150.
- ISO1171, 1997- Solid mineral fuels – determination of ash. 4pp.
- Ketris, M. P. & Yudovich, Y. E., 2009- Estimations of Clarks for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78, 135 - 148.
- Kortenski, J. & Bakardjiev, S., 1993- Rare earth and radioactive elements in some coals from the Sofia, Svoge and Pernik Basins, Bulgaria. *Int. J. Coal Geol.*, 22, 237-246.
- PECH, 1980- Trace element geochemistry of coal resource development related to environmental quality and health. Washington, DC: National Academy Press., pp. 1-8.
- Raask, E., 1985- The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal. *Prog. Energy Combust. Sci.* 11: 97-118.
- Rad, F. K., 1982- Hydrocarbon potential of the eastern Alborz Region, NE Iran. *Journal of Petroleum Geology* 4: 419-435.
- Rad, F. K., 1986- A jurassic delta in Eastern Alborz, NE Iran. *Journal of petroleum geology* 9(3): 281-294.
- Radenovic, A., 2006- Inorganic constituents in coal. *Kem. Ind.* 55: 65-77.
- Rudnick, R. L. & Gao, S. X., 2003- Composition of the continental crust, *Treatise on geochemistry* 3: 1-64.
- Seyed-Emami, K., Fürsich, F. T. & Schairer, G., 2001- Lithostratigraphy, ammonite faunas and palaeoenvironments of Middle Jurassic strata in North and Central Iran. *Newsletters on Stratigraphy* 38: 163-184.
- Seyed-Emami, K., Fürsich, F. T., Wilmsen, M., Cecca, F., Majidifard, M. R., Schairer, G. & Shekarifard, A., 2006- Stratigraphy and ammonite fauna of the upper Shemshak Formation (Toarcian-Aalenian) at Tazareh, eastern Alborz, Iran. *Journal of Asian Earth Sciences* 2: 259-275.
- Shekarifard, A., Baudin, F. & Seyed-Emami, K., 2009- Characterization of organic matter in the fine-grained siliciclastic sediments of the Shemshak Group (Upper-Triassic to Middle Jurassic) in the Alborz Range, northern Iran. In *South Caspian to Central Iran basins* (eds M.F. Brunet, M. Wilmsen & J.W. Granath). The Geological Society, London, Special Publications 312: 161-174.
- Shekarifard, A., Baudin, F., Seyed-Emami, K., Schnyder, J., Laggoun-Défarage, F., Riboulleau, A., Brunet, M. F. & Shahidi, A., 2012- Thermal maturity of the Upper Triassic-Middle Jurassic Shemshak Group (Alborz Range, Northern Iran) based on organic petrography, geochemistry and basin modelling: implications for source rock evaluation and petroleum exploration. Published in "Geological Magazine 149(1) :19-38.
- Soleimani, Z. & Taghipour, N., 2012- Petrographic characteristics and palaeoenvironmental setting of Upper Triassic Olang coal deposits in northeastern Iran, *International Journal of Coal Geology* 92: 82 - 89.
- Stach, E., Mackowsky, M. T., Teichmüller, M., Taylor, G. H., Chandra, D. & Teichmüller, R., (eds.) 1982- Stach's textbook of coal petrology, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535 pp.
- Stampfli, G. M., 1978- Etud geoloiquile de IElbourz oriental au sud de Gondad-e-Qabus, (Iran NE). Unpublished Ph.D thesis, Universite Geneve., 329 pp.
- Swaine, D. J. & Goodarzi, F., 1995- Environmental aspect of trace elements in coal. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands. 312 P.
- Swaine, D. J., 1955-The trace element content of soils, Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden, 157pp.
- Swaine, D. J., 1990- Trace Elements in Coal. Butterworth & Co. Publ., 278 pp.
- Swaine, D. J., 2000- Why trace elements are important. *Fuel Process. Technol.* 65-66: 21-33.
- Turekian, K. K. & Wedepohl, K. H., 1961- Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust". *Bull. Geol. Soc. America.* 72: 175-192.
- Valkovic, V., 1983- Trace Elements in Coal, vol. 1. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 210. Ward, C.R., (Ed.), (1984). *Coal Geology and Coal Technology*. Blackwell, Melbourne, 345 pp.
- Ward, C. R., (Ed.) 1984- *Coal Geology and Coal Technology*. Blackwell, Melbourne, 345 pp.
- Ward, C. R., Spears, D. A., Booth, C. A., Staton, I. & Gurba, L. W., 1999- Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology* 40: 281- 308.
- Xu, M., Yan, R., Zheng, C. & Qiao, Y., 2003- Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Process. Technol.* 85: 215-237.
- Yazdi, M. & Esmaeilnia, A., 2004 - Geochemical properties of coals in the Lushan coal field of Iran. *International Journal of Coal Geology* 60: 73- 79.
- Yudovich, Y. E., Ketris, M. P. & Merts, A. V., 1985- Impurity Elements in Coals. Nauka Press, Leningrad (in Russian).