

غنی‌شدگی و کانی‌های میزبان لیتیم در معدن زغالسنگ پروده طبس

خالق خشنودی (نویسنده مسئول)^۱، سمانه ضیاپور^۲

^۱ هیئت علمی، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران

khoshnoodi78@gmail.com

^۲ پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران sa.ziapour@gmail.com

چکیده

لیتیم به عنوان یک فلز حیاتی مهم شناخته می‌شود و در وسایل نقلیه انرژی جدید، باتری‌های لیتیومی، صنایع هواپیماسازی و گداخت کاربرد دارد. کشف زغالسنگ با تمرکز بالای لیتیم برای رشد سریع صنعت انرژی‌های جدید اهمیت زیادی دارد. حوضه رسوبی زغال‌دار طبس از مهم‌ترین حوضه‌های زغال‌دار و معدن پروده از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین معادن زغال در کشور است. تجزیه شیمیایی نمونه‌های باطله ریزدانه کارخانه زغال‌شویی پروده به روش *JCP-OES* مقدار متوسط لیتیم را ۲۲۷ پی‌پی‌ام (۲۳۵-۲۱۳/۵ پی‌پی‌ام) نشان می‌دهد که در مقایسه با مقدار متوسط لیتیوم در زغالسنگ‌های جهان و چین که به ترتیب برابر با ۱۲ و ۳۱/۸ پی‌پی‌ام است، غنی‌شدگی قابل توجهی (حداقل ۱۸ برابر) دارد. براساس مطالعات میکروسکوپ الکترونی، کانی اصلی بخش غیرآلی باطله‌های کارخانه زغال‌شویی پروده کانی‌های رسی است که شامل ایلیت و به مقدار کمتر کائولینیت می‌باشد. کانی اصلی میزبان لیتیم در بخش غیرآلی زغالسنگ‌های جهان شامل کائولینیت، ایلیت، اسمکتیت، کلریت و کوکثیت است که لیتیوم به صورت جذب سطحی یا درون شبکه آنها حضور دارد، در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت کانی اصلی میزبان لیتیم در معدن زغالسنگ پروده و همچنین باطله‌های آن، ایلیت و کائولینیت است.

واژه‌های کلیدی

لیتیم، زغالسنگ، پروده، حوضه زغال‌دار طبس



۱. مقدمه

امروزه نیاز صنعت و افزایش تقاضا برای برخی مواد با خواص ویژه و تکنولوژی‌های پیشرفته (*High-Technology*)، لزوم ارزیابی دقیق منابع زمین‌شناسی را با توجه به تکنولوژی آینده از فلزات و کانی‌ها آشکار می‌سازد. یکی از این عناصر که در تکنولوژی‌های پیشرفته امروزی کاربرد دارد، عنصر لیتیم است. لیتیم یکی از پر کاربردترین فلزات در صنایع مختلف از جمله پزشکی، داروسازی، الکترونیک، صنایع نظامی، خنک کننده‌های راکتورهای هسته‌ای، صنایع سرامیک، شیشه و آلیاژهای هوا فضا است. عمده‌ترین کانی‌های لیتیم عبارتند از: اسپودومن، آمبلیگونیت، لپیدولیت، پتالیت و زین‌والدیت که همگی آنها به دسته آلومینوسیلیکات‌ها تعلق دارند. منابع اصلی زمین‌شناسی لیتیم شامل سنگ‌های غیرمعمول غنی از لیتیم به ویژه پگماتیت‌ها، برخی رس‌های آتشفشان‌زاد و شورابه‌های قاره‌ای است [۸-۹]. زغال سنگ از دفن منابع مختلف گیاهی در بازه‌های زمانی مختلف تاریخ زمین در حوضه‌های رسوبی پدید آمده و تحت تأثیر رویدادهای مختلف زمین‌شناسی قرار گرفته است. گوناگونی منشأ، زمان و محیط تشکیل زغال سنگ سبب شده تنوع ژئوشیمیایی زغال سنگ شده است [۱۰]. به طور کلی، زغال سنگ از دو بخش مواد آلی (ماسرال) و مواد غیرآلی (کانیایی) تشکیل شده است [۱۱]. بخش مواد آلی تعیین کننده نوع و رتبه زغال سنگ و در نتیجه ارزش آن برای کاربردهای مختلف است. بخش کانیایی نیز غنی‌شدگی عناصر و نوع ناخالصی در زغال سنگ را نشان می‌دهد که جایگزین بخش آلی شده و پس از سوزاندن زغال سنگ به شکل خاکستر باقی می‌مانند [۱۲].

زغالسنگ نه تنها منبعی است که عمدتاً برای تولید برق استفاده می‌شود، بلکه می‌تواند به عنوان منبعی برای فلزات حیاتی نیز در نظر گرفته شود [۱۳]. لیتیم به عنوان یک فلز حیاتی مهم شناخته می‌شود و به طور گسترده در وسایل نقلیه انرژی جدید، باتری‌های لیتیمی، همجوشی هسته‌ای قابل کنترل (گداخت)، آلیاژهای با مقاومت بالا در فضاپیماها، صنایع شیشه و سرامیک پایدار در برابر گرما و سایر زمینه‌های مهم استفاده می‌شود. با توسعه سریع صنعت انرژی جدید، تقاضا برای منابع لیتیم در حال افزایش است. با این حال، محدودیت‌هایی در بهره‌برداری و استفاده از ذخایر لیتیم نوع پگماتیت و نوع شورابه‌ای وجود دارد [۱۴]. بنابراین، جستجوی لیتیم از منابع دیگر ضروری شده است. لیتیم موجود در زغالسنگ به عنوان یکی از منابع مهم شناخته شده است [۱۵]. با بررسی عناصر کمیاب در زغالسنگ‌ها مشخص شده است که در بسیاری از میداین زغالسنگ، غنی‌شدگی برخی عناصر کمیاب وجود دارد [۱۳-۱۲، ۱۶]. در سال‌های اخیر، غنی‌شدگی بالای لیتیم در نمونه‌های زغالسنگ از مناطق مختلف چین گزارش شده است [۱۸-۱۶]. کشف زغالسنگ با غنی‌شدگی بالای لیتیم برای رشد سریع صنعت انرژی‌های جدید اهمیت زیادی دارد [۱۶].

حوضه‌های زغال‌دار ایران در دو ناحیه ساختاری البرز و ایران مرکزی گسترش دارند. حوضه رسوبی زغال‌دار طیس از مهم‌ترین حوضه‌های زغال‌دار و معدن پروده از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین معادن زغال در کشور است. معدن پروده در شمال استان یزد و جنوب استان خراسان رضوی و در فاصله ۷۵ کیلومتری شهر طیس در رسوبات زغال‌دار ایران مرکزی قرار دارد [۱]. منطقه مورد مطالعه در تقسیمات زمین‌شناسی ایران در محدوده ایران مرکزی و در ورقه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰,۰۰۰ طیس و ۱:۱۰۰,۰۰۰ کریت واقع شده است [۲]. زغال سنگ‌های معدن پروده از نوع کک‌شو می‌باشد و اغلب از نوع بیتومینه با مواد فرار کم و میزان خاکستر آن بالا و به طور متوسط ۴۰ درصد است. نظر به این که تاکنون مطالعه فراگیری به صورت مشخص روی غنی‌شدگی لیتیم در باطله‌های کارخانه زغال شویی طیس صورت نگرفته است، بنابراین این مقاله به بررسی کانی‌شناسی و ژئوشیمی تمرکز لیتیم در باطله ریزدانه کارخانه پروده می‌پردازد.

۲. زمین‌شناسی

وجود زغال سنگ در رسوبات مزوزویک (تریاس- ژوراسیک) ایران مرکزی و اکتشاف حوضه رسوبی زغال‌دار طیس برای اولین بار در سال ۱۳۵۶ گزارش شد. از سال ۱۳۵۷، وجود ذخایر زغال سنگ کک‌شو در نواحی شرق حوضه طیس (پروده و نایبند) مورد توجه قرار گرفت. حوضه زغال‌دار طیس با گسترش ۱۲۰۰ کیلومتر و مختصات جغرافیایی ۵۶°۱۵' تا ۵۶°۴۵' شرقی و ۳۲°۵۰' تا ۳۳°۰۵' شمالی در ۷۵ کیلومتری جنوب شرق شهر طیس در خراسان جنوبی واقع شده است [۳]. منطقه پروده یکی از مناطق حوضه زغال‌دار طیس است که از لحاظ ساختاری، یک تاقدیس نامتقارن و کشیده با محور شرقی- غربی است که از شمال به دشت رسی کهن کاملاً هموار کویری، از جنوب به ارتفاعات نه چندان مرتفع ژوراسیک (آب حاجی)، از خاور به رشته کوه شتری و از باختر به ارتفاعات ناحیه کلمرد (کمر مهدی)



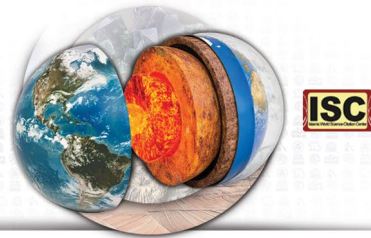
محدود می‌شود. ۲۰ لایه زغال‌دار در معدن پروده شناسایی شده است که از میان آنها، ۵ لایه اصلی $B1$ ، $B2$ ، CI ، $C2$ و D دارای ضخامت قابل توجه بوده و لایه‌های $B1$ ، $B2$ و CI لایه‌های قابل استخراج تا ۹۸ درصد قابلیت بهره برداری هستند. حداقل و حداکثر ضخامت لایه CI به ترتیب ۰/۲ و ۳/۹۵ متر است و ۵۰ درصد کل ذخیره در این لایه قرار دارد. سازند نایبند با سن تریاس پسین دربردارنده توالی زغال‌دار است که بر روی سازند شتری (تریاس میانی) قرار گرفته است [۱، ۴، ۱۹]. ضخامت سازند نایبند در منطقه پروده در حدود ۱۴۱۰ متر و متشکل از ۵ بخش است که به ترتیب از پایین به بالا عبارتند از: (۱) بخش گلکان ($TRn1$) با ضخامت ۹۵۰ متر شامل شیل‌های سبز خاکستری با تناوبی از ماسه سنگ‌های آرکوزی، (۲) بخش بیدستان ($TRn2$) با ضخامت ۱۲۰ متر متشکل از شیل و ماسه سنگ ریزدانه کوارتزی و لایه‌های پراکنده آهکی، (۳) بخش حوض شیخ ($TRn3$) با ۲۴۰ متر ضخامت شامل تناوب لایه‌های شیل و ماسه سنگ‌های کوارتزی-فلدسپاری همراه با مارن و گرهک‌های آهن، (۴) بخش حوض خان ($TRn4$) با ۲۳۰ متر ضخامت شامل تناوب لایه‌های شیل، مارن، سنگ آهک‌های آلیتی با لایه‌های زغالی قابل استخراج، (۵) بخش قدیر ($TRn5$) با ضخامت ۱۰۱۷ متر متشکل از ماسه سنگ، شیل‌های فسفیل‌دار با میان لایه‌هایی از سنگ آهک و لایه‌های زغالی. ضخامت زون زغال اصلی حدود ۱۰۰ متر است و شامل ماسه سنگ، سنگ آهک، سیلت، شیل و زغال است. لایه‌های این زون دارای امتداد جنوب شرقی-شمال غربی و شیب به سمت جنوب غرب با رخنمون ۶/۵ کیلومتری هستند. لایه‌های زغال‌دار عموماً دارای شیب ۷ تا ۹ درجه هستند، اما در رخنمون‌ها و حاشیه گسل‌ها پرسیب (۲۰-۲۵ درجه) می‌شوند [۱، ۶-۵].

۳. کارخانه زغال شویی پروده طبس

کارخانه زغال شویی پروده طبس اولین کارخانه زغال شویی تمام مکانیزه ایران است که با هدف کاهش ناخالصی‌های همراه زغال سنگ جهت مصرف در بخش کک‌سازی کارخانه ذوب آهن اصفهان در سال ۱۳۸۶ توسط متخصصین ایتالیایی در فاصله یک کیلومتری از معدن زغال سنگ نصب و راه اندازی شد. این کارخانه جهت فرآوری سالانه یک میلیون و ۵۰۰ هزار تن زغالسنگ خام و با ظرفیت تولید سالانه ۷۵۰ هزار تن کنسانتره زغال سنگ با محتوای ۱۰/۵ درصد خاکستر طراحی شده است. کارخانه زغال‌شویی طبس شامل سه بخش اصلی میدان پذیرش ورودی، ساختمان اصلی تغلیظ و ساختمان خشک کن و سیلوهای ذخیره است. در ساختمان تغلیظ، عملیات فرآوری زغالسنگ انجام می‌شود. زغال سنگ معادن مختلف مانند مرکزی (لایه CI)، شماره ۱ (لایه CI)، نگین ۲ (لایه $B1$ ، $B2$ ، CI)، نگین ۳ (لایه $B2$)، معدن جو (لایه $B2$) و معادن کوچک مجاور خوراک کارخانه را تشکیل می‌دهد ولی دارای محدودیت‌هایی از دید میزان خاکستر و پلاستومتری است. به طوری که خوراک ورودی باید در محدوده ۲۵ تا ۴۰ درصد خاکستر و پلاستومتری بالای ۱۵ میلی متر باشد. تناژ ورودی به کارخانه بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ تن در ساعت است. کنسانتره تولیدی نیز به طور میانگین دارای ۹/۵ درصد خاکستر، پلاستومتری ۱۵ میلی متر، مواد فرار ۳۰ تا ۳۲ درصد، نمره کک ۵ تا ۶، رطوبت حقیقی ۷۲ / ۱ و رطوبت ظاهری ۱۱ درصد است [۷]. خوراک ورودی به کارخانه در سه بخش ابعادی ۵۰-۶۰، ۵۰-۶۰، ۵۰-۶۰ میلی‌متر دانه‌بندی می‌شود که به ترتیب ذرات موجود در این دامنه‌های ابعادی وارد قسمت‌های واسطه سنگین درشت دانه، واسطه سنگین ریزدانه و فلوتاسیون می‌شود. باطله حاصل از کارخانه به دو شکل دانه درشت ($Waste$) و ریزدانه ($Tailing$) به ترتیب در سد باطله ($Waste dump$) و سد رسوبگیر ($Tailing dam$) انباشته می‌شوند. باطله‌های درشت به محلی در ۲ کیلومتری کارخانه زغال شویی منتقل و انبار و باطله‌های ریز در فضای پشت کارخانه زغال شویی رها می‌شوند [۵].

۴. روش تحقیق

در نمونه برداری برای انجام مطالعات کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی باطله‌های کارخانه زغال‌شویی پروده، نمونه‌ها از قسمت باطله ریزدانه خروجی جدایش ثقلی برداشت شدند. همچنین ضروری بود نمونه برداشت شده معرف کل باطله باشد. بدین منظور در مجموع مقدار ۱۰ کیلوگرم نمونه معرف از باطله‌های ریز (جدایش ثقلی) کارخانه زغال‌شویی پروده برداشت شد. تعداد ۲ نمونه از باطله‌های ریزدانه کارخانه زغال‌شویی برای تجزیه شیمیایی به روش XRF و $ICP-OES$ تهیه شد. به منظور مطالعات ژئوشیمیایی و اندازه‌گیری اکسیدهای اصلی و فرعی، تجزیه شیمیایی به روش XRF در آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای انجام گرفت (جدول ۱). نمونه‌ها در کوره سوزانده شد و سپس خاکستر تولید شده بعد از هضم توسط دستگاه $ICP-OES$ در آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای



آنالیز شد. از نتایج تجزیه شیمیایی باطله ریز کارخانه زغال‌شویی پروده در پژوهش رجب زاده و همکاران [۵] نیز استفاده شده است. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. در ادامه تعداد ۱۰ مقطع صیقلی به منظور مطالعات کانی‌شناسی باطله تهیه شد و مطالعات کانی‌شناسی بر روی این مقاطع توسط میکروسکوپ الکترونی مدل *FESEM SIGMA/VP-ZEISS* در مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور انجام شد.

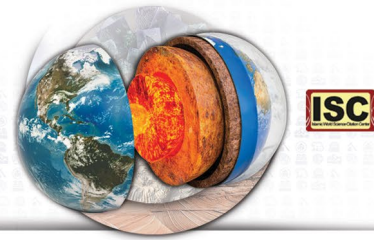
۵. کانی‌شناسی

مهم‌ترین ماسرال در نمونه‌های زغال سنگ پروده از نوع ویتروئیت است که ترکیب اصلی زغال سنگ‌های هوموسی است و جزء روشن زغال سنگ را تشکیل می‌دهد. به میزان کمتری نیز ماسرال فوزینیت و سمی ویتروئیت شناسایی شده است که نشانگر قرارگیری هوموس و بافت گیاهی پس از مرحله زغال‌شدگی است [۵]. مطالعات کانی‌شناسی به وسیله میکروسکوپ الکترونی *FE-SEM* نشان می‌دهد که کانی‌های رسی (ایلپیت، کائولینیت)، کانی‌های سیلیکاته (کوارتز)، کانی‌های سولفات (انیدریت)، کانی‌های سولفیدی (پیریت، اسفالریت، پیروتیت، کالکوپیریت)، کانی‌های کربناته (سیدریت، آنکریت، کلسیت)، کانی‌های فسفات (آپاتیت) و کانی‌های اکسیدی (مگنتیت، روتیل) در نمونه‌های مورد مطالعه وجود دارند (شکل ۱ و ۲). در نمونه‌های باطله مورد مطالعه، ایلپیت و پیریت فاز اصلی کانیایی را تشکیل می‌دهند. کانی‌های رسی عمدتاً ایلپیت و مقادیر فرعی کائولینیت فراوان‌ترین ماده معدنی در نمونه‌های مورد مطالعه هستند (شکل ۱). ایلپیت‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه اغلب دارای مقادیر کمی تیتانیم هستند و در بزرگنمایی بالا آنکلوزیون‌های بسیار ریزی از اکسید تیتانیم (روتیل) در آنها مشاهده گردید (شکل ۱-پ). سیدریت و کوارتز از دیگر کانی‌های موجود در مقادیر فرعی هستند که به صورت دانه‌های بی‌شکل مشاهده می‌شوند (شکل ۲-الف و ب). سیدریت‌ها گاه دارای منیزیم و منگنز هستند. سیدریت به صورت بلورهای بی‌شکل در زمینه زغالسنگ و یا کانی‌های رسی مشاهده شد (شکل ۲-ب) و همچنین سیدریت از دگرسانی آنکریت نیز حاصل شده است (شکل ۲-پ). آنکریت و کلسیت از کانی‌های کربناتی هستند که در مقادیر جزئی در نمونه‌های مورد مطالعه شناسایی شدند (شکل ۲-الف و پ). آپاتیت از کانی‌های فسفات‌های است که در باطله‌های ریزدانه زغال پروده به صورت جزئی به صورت بلورهای شکل‌دار تا نیمه شکل‌دار در زمینه ایلپیت وجود دارد و گاه دارای آنکلوزیون‌هایی از مگنتیت است (شکل ۲-ث).

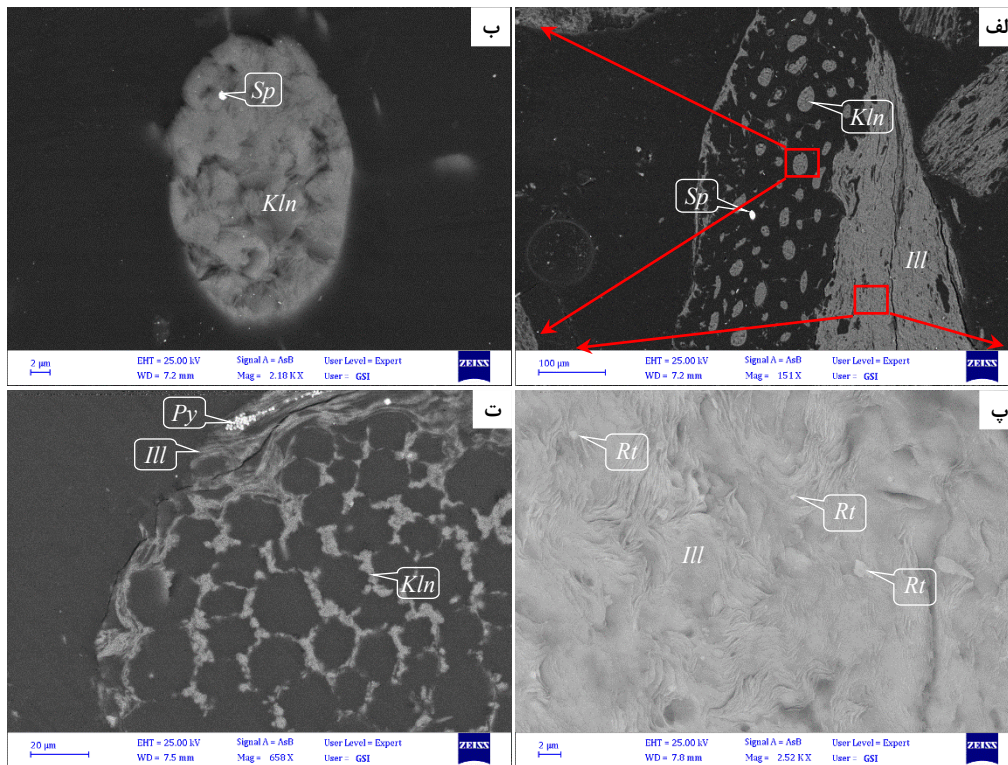
کانی اصلی فلزی در باطله زغال‌شویی پروده، پیریت همراه با مقادیر جزئی پیروتیت، کالکوپیریت، گالن، اسفالریت و مگنتیت است. پیریت معمول‌ترین کانی سولفیدی در نمونه‌های زغال سنگ در جهان است [۲۰]. شرایط احیایی محیط و فراوانی سولفور آزاد حاصل از تخریب گیاهان، شرایط مناسب برای نهشت کانی‌های سولفیدی مانند پیریت را ایجاد کرده است [۱۰]. پیریت اغلب به صورت تجمعات فرامبوییدال (شکل ۲-ج) و گاهی به صورت دانه‌های منفرد (شکل ۲-چ) در نمونه‌های مورد مطالعه مشاهده شد. تعداد زیادی از پیریت‌های موجود دارای اندازه‌های کمتر از ۲۰ میکرون هستند. کالکوپیریت در مقادیر جزئی به صورت بلورهای نیمه شکل‌دار به همراه سایر کانی‌های فلزی در نمونه‌های مورد مطالعه یافت شد (شکل ۲-ب). اسفالریت به صورت بلورهای منفرد همراه با کانی‌های رسی مشاهده شد (شکل ۱-الف) و همچنین به صورت آنکلوزیون در کانی‌های رسی نیز وجود دارد (شکل ۱-ب و ج). گالن از دیگر کانی‌های سولفیدی در مقادیر جزئی در نمونه‌های مورد مطالعه است که به صورت آنکلوزیون‌های بسیار ریز در کانی‌های رسی مشاهده شد (شکل ۲-ح).

۶. ژئوشیمی

زغالسنگ پروده در گروه زغالسنگ‌های نوع خاکستر بالا، مواد فرار کم و گوگرد متوسط تا بالا و نوع بیتومینوس رده‌بندی می‌شود [۵]. عناصر Ca و Mg , Fe , Al , Si از مهم‌ترین عناصر اصلی در زغالسنگ هستند که همراه با کانی‌های رسی، کربناتی و سولفیدها یافت می‌شوند [۲۱] و در نمونه‌های مورد بررسی نیز جزء اصلی را تشکیل می‌دهند. مجموع اکسیدهای اصلی SiO_2 و Al_2O_3 تا ۶۰/۰۴ تا ۷۳/۹۶ درصد از باطله ریز زغالسنگ پروده را به خود اختصاص داده‌اند. میانگین اکسید TiO_2 در نمونه مورد مطالعه ۱/۱ درصد و میانگین غلظت همین اکسید در زغالسنگ‌های جهان، ۰/۰۵ تا ۰/۱۳ درصد است [۲۲] که بیانگر خاستگاه آواری این اکسید در نمونه‌های مورد بررسی می‌باشد. مقدار گوگرد در باطله‌های زغالسنگ پروده بالا است که عمدتاً مربوط به تمرکز کانی پیریت در بخش باطله‌هاست.



مقدار لیتیم در باطله ریزدانه مورد مطالعه ۲۱۳/۵ تا ۲۳۵ پی‌پی‌ام است که در مقایسه با مقدار متوسط زغالسنگ‌های جهان (۱۲ پی‌پی‌ام) [۲۳] و زغالسنگ‌های چین (۳۱/۸ پی‌پی‌ام) [۲۴]، غنی‌شدگی (حداقل ۱۸ برابر) نشان می‌دهد. سایر عناصر فرعی مانند Zn, Cu, Ti, V و Ba و Sr نیز نسبت به مقادیر متوسط در زغالسنگ‌های جهان غنی‌شدگی نشان می‌دهند. در این میان عناصر مانند Zn و Cu, Li با غنی‌شدگی بیشتر از ۱۰ در رأس قرار دارند. غنی‌شدگی قابل توجه این عناصر را می‌توان به جذب سطحی عناصر توسط مواد آلی و یا کانی‌های رسی نسبت داد [۲۵]. تمرکز این عناصر در بخش باطله کارخانه نشان می‌دهد که بیشتر این عناصر در بخش غیرآلی زغالسنگ حضور دارند.



شکل ۱. تصاویر BSE از کانی‌های رسی (ایلیت و کائولینیت) در باطله‌های ریزدانه زغالسنگ پروده (Ill: ایلیت؛ Kln: کائولینیت؛ Py: پیریت؛ Rt: روتیل؛ Sp: اسفالریت)

جدول ۱. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های باطله ریزدانه کارخانه زغال‌شویی پروده

زغالسنگ‌های جهان*	R-94	002	001	برحسب	روش
-	34.57	61.45	50.32	%	XRF
-	15.59	12.51	9.72	%	XRF
-	-	9.77	19.32	%	XRF
-	1.93	5.39	4.45	%	XRF
-	0.06	0.93	1.35	%	XRF
0.23	0.33	1.05	1.16	%	XRF
0.03	0.06	0.12	0.11	%	XRF
23.38	176.84	0.16	0.17	%	XRF
-	5.22	7.93	10.72	%	XRF
-	-	750	4500	ppm	XRF
20.03	105.77	300	400	ppm	XRF
28.63	192.31	400	550	ppm	XRF



SrO	XRF	ppm	500	400	-	130.08
ZrO ₂	XRF	ppm	550	650	-	-
BaO	XRF	ppm	200	300	-	167.472
Li	ICP-OES	ppm	235	213.5	232	12
Y	ICP-OES	ppm	-	4.04	16.87	8.4

* [23]

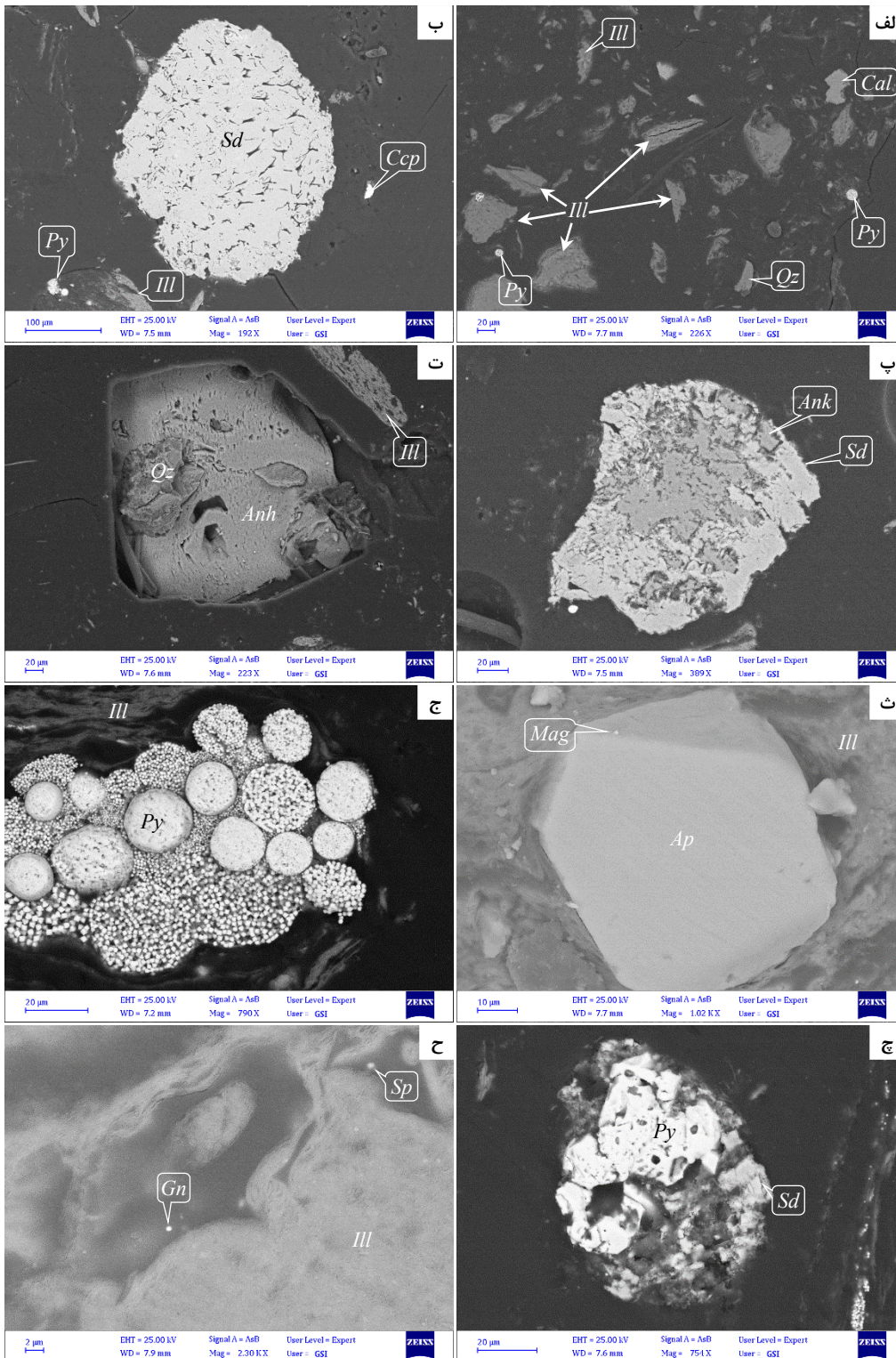
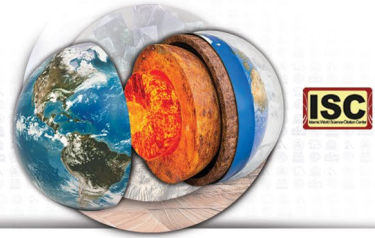
۷. بحث و نتیجه‌گیری

لیتیم یکی از عناصر استراتژیک و کاربردی در تکنولوژی‌های روز دنیا به ویژه در ساخت باتری‌های لیتیومی و گداخت هسته‌ای است. لیتیم در زغالسنگ معمولاً به صورت فرم آلی و یا معدنی وجود دارد [۱۷، ۲۶]. به طور کلی لیتیومی که به بخش غیرآلی (معدنی) زغالسنگ مرتبط است، با کانی‌های آلومینوسیلیکاته یا کانی‌های رسی همراه است [۲۷]. لیتیم به صورت جذب سطحی یا شرکت در ساختار کانی‌های رسی مانند کائولینیت [۲۸-۲۹]، ایلیت [۳۰-۳۱]، اسمکتیت [۳۲-۳۴]، کلریت [۳۵] و کوکئیت [۲۷، ۳۶] در زغالسنگ حضور دارد [۱۶]. براساس فینکلمن و همکاران [۳۷]، در برخی زغالسنگ‌های رده پایین، مقدار لیتیم به صورت اتصال با مواد ارگانیک ممکن است به ۵۰ درصد برسد. زغال سنگ‌های رده پایین (لیگنیت و نیمه قیری) در طول فرآیند تشکیل تحت تأثیر کمترین دگرگونی قرار گرفته‌اند، به طوری که مقادیر بیشتری از رطوبت و مواد فرار را حفظ نموده‌اند و کربن ثابت کمتری نسبت به زغال‌سنگ‌های قیری و آنتراسیت دارند. غنی‌شدگی لیتیم در زغال سنگ‌های لانگ یاربین نروژ و بلغارستان در ارتباط با مواد آلی است [۳۸-۳۹]. اگر لیتیم عمدتاً با کانی‌های آلومینوسیلیکات/رس در زغال‌سنگ همراه باشد، منبع آن معمولاً به مواد خشکی زاد تهنشین شده در طول انباشت زغال سنگ نارس (تورب) نسبت داده می‌شود [۲۷]. گرانیات موئیت بینشان آپلند و بوکسیت تشکیلات بنشی به عنوان منابع اصلی لیتیم در زغال سنگ‌های غنی از لیتیم در شمال چین در نظر گرفته شده‌اند [۱۴، ۱۷]. همان‌گونه که بیان شد منطقه پروده از جمله مهم‌ترین ذخایر زغال ایران در حوضه زغال‌دار طبس و شرق ایران مرکزی است. زغالسنگ پروده دارای خاکستر بالا، رطوبت پایین، مواد فرار کم و گوگرد متوسط تا بالا است. کانی‌های رسی (ایلیت و کمتر کائولینیت) همراه با مقادیر فرعی پیریت، کوارتز و سیدریت فراوان‌ترین کانی‌های بخش غیرآلی زغالسنگ پروده هستند.

- ۱- مقدار لیتیم در باطله‌های ریزدانه کارخانه زغال‌شویی طبس بین ۲۱۳/۵ تا ۲۳۵ پی‌پی‌ام است که نسبت به مقدار متوسط زغالسنگ‌های جهان دارای غنی‌شدگی قابل توجهی (بیش از ۱۷ برابر) است.
- ۲- با توجه به اینکه زغالسنگ پروده طبس با سن تریاس بالایی جزء زغالسنگ‌های رده بالا (بیتومینوس) محسوب می‌شود (رجب زاده و همکاران، ۱۳۹۴) و در این نوع زغالسنگ‌ها، لیتیم عمدتاً در بخش غیرآلی یعنی در شبکه/ جذب سطحی کانی‌های رسی وجود دارد و در نتیجه، لیتیم عمدتاً در بخش غیر آلی زغالسنگ‌های طبس قرار دارد.
- ۳- کانی‌های اصلی بخش غیرآلی باطله‌های زغال‌شویی شامل کانی‌های رسی (ایلیت و کائولینیت) است. نظر به اینکه در زغالسنگ‌های دنیا کانی اصلی میزبان لیتیم، ایلیت و کائولینیت است، در نتیجه می‌توان اظهار نمود که کانی اصلی میزبان لیتیم در زغالسنگ پروده و همچنین باطله‌های آن، ایلیت و کائولینیت است.

۸. تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای انجام شده است و از مسئولین و کارشناسان محترم مربوطه سپاسگزاری می‌شود.



شکل ۲. تصاویر BSE از، الف) وجود بلورهای بی‌شکل کوارتز، کلسیت، و ایلیت در نمونه‌های مورد مطالعه، ب) وجود بلوردرشت بی‌شکل سیدریت و بلورهای ریز کالکوپیریت و پیریت در زمینه زغال، پ) تبدیل آنکرایت به سیدریت از حاشیه، ت) وجود انیدریت در مقادیر جزئی در باطله ریزدانه، ث) انکلوژیون مگنتیت درون آپاتیت در زمینه ایلیت، ج) پیریت با بافت فراموئیدال، چ) پیریت دانه‌ای همراه با



سیدریت، ح) بلورهای بسیار ریز گالن و اسفالریت (*Anh*: انیدریت؛ *Ank*: آنکریت؛ *Ap*: آپایت؛ *Cal*: کلسیت؛ *Ccp*: کالکوپریت؛ *Gn*: گالن؛ *Ill*: ایلیت؛ *Mag*: مگنتیت؛ *Py*: پیریت؛ *Qz*: کوارتز؛ *Rt*: روتیل؛ *Sd*: سیدریت؛ *Sp*: اسفالریت)

۹. منابع

- [1] بهزاد رضوی ارمغانی، حسین معین السادات، ۱۳۷۲. زمین شناسی ایران: زغالسنگ، طرح تدوین کتاب زمین شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین شناسی کشور.
- [2] سیدعلی آقانیاتی، ۱۳۸۳. زمین شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین شناسی کشور.
- [3] محمد یزدی، ۱۳۸۲. زغالسنگ: از منشاء تا اثرات زیست محیطی، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر.
- [4] مرتضی شیبانی صفت، سهیل زارع مطلق، ۱۳۹۱. بررسی وضعیت طراحی و بازیابی لنگه های زغالی، در روش استخراج اتاق و پایه معدن مرکزی پروده ۱ طبس، اولین کنگره ملی زغال سنگ، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱-۹.
- [5] محمدعلی رجب زاده، زهره قربانی، مرتضی جلالی فرد، مهدی محمدزاده، ۱۳۹۴. ژئوشیمی و ارزیابی فراوری عناصر سمی در زغال سنگ پروده، طبس، علوم زمین، ۲۴(۹۶)، ۱۷۷-۱۸۸.
- [6] فرهنگ سرشکی، احمد واعظیان، امیر صفاری، ۱۳۹۵. بررسی تأثیر ماسرال ها در نفوذپذیری زغال سنگ های معادن پروده و طزره، پژوهش های چینه نگاری و رسوب شناسی، ۳۲(۶۳)، ۲۳-۳۴.
- [7] بهرام رضایی، ۱۳۸۰. تکنولوژی زغالشویی، انتشارات مرکز نشر.
- [8] Bradley, D.C., Stillings, L.L., Jaskula, B.W., Munk, L., McCauley, A.D., 2017. Lithium, In: Schulz, K.J., Deyoung, JH., Seal, RR., Bradley, DC (ed) Chapter K. Critical Mineral Resources of the United States- Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, U.S. Geological Survey, Professional Paper 1802-K, 1-21.
- [9] Munk, L., Hynek, S., Bradley, D.C., Boutt, D., Labay, K.A., Jochens, H., 2016. Lithium brines: a global perspective, In: Verplanck PL, Mitzman MW (eds) Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits, Reviews in Economic Geology, 18, 339-365.
- [10] Orem, W.H., Finkelman, R.B., 2004. Coal formation and geochemistry: US Geological Survey, Treatise on Geochemistry, 7, 191-222.
- [11] Gürdal, G., 2011. Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coals (Miocene), Çanakkale-Turkey, International Journal of Coal Geology, 87, 157-173.
- [12] Dai, S., Ren, D., Zhou, Y., Chou, C.L., Wang, X., Zhao, L., Zhu, X., 2008. Mineralogy and geochemistry of a super high-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China: evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation, Chemical Geology, 255, 182-19.
- [13] Dai, S., Finkelman, R.B., 2018. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects, International Journal of Coal Geology, 186, 155-164.
- [14] Qin, S., Zhao, C., Li, Y., Zhang, Y., 2015. Review of coal as a promising source of lithium, International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 9, 215-229.
- [15] Seredin, V.V., Dai, S., Sun, Y., Chekryzhov, I.Y., 2013. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies, Applied Geochemistry, 31, 1-11.
- [16] Wei, Y., He, W., Qin, G., Fan, M., Cao, D., 2020. Lithium enrichment in the No. 21 coal of the Hebi No. 6 Mine, Anhe coalfield, Henan province, China, Minerals, 10, 521-550.
- [17] Sun, Y., Zhao, C., Li, Y., Wang, J., Lin, M., 2012. Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam#6 from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, Northern China, Energy Exploration and Exploitation, 30, 109-130.
- [18] Wang, J., Wang, Q., Shi, J., Li, Z., 2015. Distribution and enrichment mode of Li in the No. 11 coal seam from Pingshuo mining district, Shanxi province, Energy Exploration and Exploitation, 33, 203-215.



- [19] Bragin, Y.N., Golubev, S.A., Polyanskiy, B.V., 1981. Paleogeography of the main stages of accumulation of lower Mesozoic coal deposits in Iran, *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, 1, 69-81.
- [20] Kolker, A., 2012. Minor element distribution in iron disulfides in coal: a geochemical review, *International Journal of Coal Geology*, 94, 32-43.
- [21] Christanis, K., Georgako, A.P., Freandez, J.L.T., Bouzinos, A., 1998. Geological factors influencing the concentration of trace element in the Philippi peatland Eastern Macedonia, Greece, *International Journal of Coal Geology*, 36, 295-313.
- [22] Zhuang, X., Querol, X., Alastuey, A., Plana, F., Moreno, N., Andrés, J.M., Wang, J., 2007. Mineralogy and geochemistry of the coals from the Chongqing and Southeast Hubei coal mining districts South China, *International Journal of Coal Geology*, 71, 263-275.
- [23] Ketris, M.P., Yudovich, Y.E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals, *International Journal of Coal Geology*, 78, 135-148.
- [24] Dai, S., Ren, D., Chou, C.L., Finkelman, R.B., Seredin, V.V., Zhou, Y., 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization, *International Journal of Coal Geology*, 94, 3-21.
- [25] Swaine, D.J., 1990. *Coal in Elements Trace*, Butterworth, London.
- [26] He, H.T., Wang, J.X., Xing, L.C., Zhao, S.S., He, M.Y., Zhao, C.L., Sun, Y.Z., 2020. Enrichment mechanisms of lithium in the No. 6 coal seam from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: Explanations based on Li isotope values and density functional theory calculations, *Journal of Geochemical Exploration*, 213, 106510.
- [27] Zhao, L., Dai, S., Nechaev, V.P., Nechaev, E.V., Graham, I.T., French, D., 2019. Enrichment origin of critical elements (Li and rare earth elements) and a MoU-Se-Re assemblage in Pennsylvanian anthracite from the Jincheng Coalfield, southeastern Qinshui Basin, northern China, *Ore Geology Reviews*, 115, 1-16.
- [28] Hoyer, M., Kummer, N.A., Merkel, B., 2015. Sorption of lithium on bentonite, kaolin and zeolite, *Geosciences*, 5, 127-140.
- [29] Greene-Kelly, R., 1995. Lithium absorption by kaolin minerals, *The Journal of Physical Chemistry*, 59, 1151-1152.
- [30] Clauer, N., Williams, L.B., Lemarchand, D., Florian, P., Honty, M., 2018. Illitization decrypted by B and Li isotope geochemistry of nanometer-sized illite crystals from bentonite beds, East Slovak Basin, *Chemical Geology*, 477, 177-194.
- [31] Bobos, I., Williams, L.B., 2017. Boron, Lithium and nitrogen isotope geochemistry of NH₄-illite clays in the fossil hydrothermal system of Harghita Băi, East Carpathians, Romania, *Chemical Geology*, 473, 22-39.
- [32] Bujdak, J., Slosiarikova, H., Novakova, L., Cicel, B., 1991. Fixation of lithium cations in montmorillonite, *Chemical Papers*, 45, 499-507.
- [33] Hindshaw, R.S., Tosca, R., Goût, T.L., Farnan, I., Tosca, N.J., Tipper, E.T., 2019. Experimental constraints on Li isotope fractionation during clay formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250, 219-237.
- [34] Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S., France-Lanord, C., 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 780-792.
- [35] Berger, G., Schott, J., Guy, C., 1988. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: Experimental investigations and modelization between 50°C and 300°C, *Chemical Geology*, 71, 297-312.
- [36] Zhao, L., Ward, C.R., French, D., Graham, I.T., Dai, S., Yang, C., Xie, P., Zhang, S., 2018. Origin of a kaolinite-NH₄-illite-pyrophyllite-chlorite assemblage in a marine-influenced



- anthracite and associated strata from the Jincheng Coalfield, Qinshui Basin, Northern China, International Journal of Coal Geology, 185, 61-78.*
- [37] Finkelman, R.B., Palmer, C., Wang, P., 2018. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal, *International Journal of Coal Geology*, 185, 138-160.
- [38] Lewinska-Preis, L., Fabiańska, M.J., Ćmiel, S., Kita, A., 2009. Geochemical distribution of trace elements in Kaffioyra and Longyearbyen coals, Spitsbergen, Norway, *International Journal of Coal Geology*, 80, 211-223.
- [39] Vassilev, S.V., Vassileva, C.G., 1997. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations, *Fuel Processing Technology*, 51, 19-45.