

زمین شیمی زغال سنگ

هارولد شو برت

مقدمه

از آنجا که زغال سنگ از زمین استخراج می شود و تشکیل آن در جریان یک رشته فرایندهای شیمیایی صورت می گیرد، مطالعه منشأ و ترکیب آن قسمتی از موضوع گسترده زمین شیمی است. عناصر عمده موجود در زغال سنگ عبارت اند از: کربن، هیدروژن و اکسیژن، همراه با مقادیری کمتر، گوگرد و نیتروژن. بدون شک زغال سنگ از گیاهان تشکیل شده است؛ بقایای اجزای گیاهی از قبیل گرده را می توان در بسیاری از انواع زغال سنگ یافت، همچنین می توان از زغال سنگ ترکیباتی آلی را جدا کرد که ساختارشان همنبیه به ترکیبات گیاهی است.

به همین دلیل، مطالعه زغال سنگ را می توان به طور محدودتر به صورت یک شاخه زمین شیمی آلی طبقه بندی کرد. کربن موجود در زغال سنگ از ۶۵ تا ۹۰٪ متغیر است و قدمت آن تقریباً بین ۳۵ میلیون تا بیش از ۳۵۰ میلیون سال است. گیاهان سهیم در تشکیل زغال سنگ، شامل بوریا های عظیم الجثه ای بوده است که از دیرباز از بین رفته اند و همچنین سرخس هایی که هم اکنون نیز وجود دارند. مسلماً موضوع زمین شیمی زغال سنگ بسیار پیچیده است، ولی با وجود این تبدیل ماده گیاهی به زغال سنگ با همان اصول عمومی واکنشهای آزمایشگاهی، قابل توجیه است. در آزمایشگاه غالباً با تغییر دمای واکنش می توانیم سرعت آن را تغییر دهیم یا شرایط مساعدی برای تشکیل محصول معینی ایجاد کنیم. بعداً خواهیم دید که یکی از عوامل عمده مؤثر بر تشکیل زغال سنگ دماست، و در مراحل بعد متوجه اثر فشار نیز می شویم.

اکثر ما به استفاده نهایی از زغال سنگ توجه می کنیم و آن را سوختی برای سوزاندن و کسب انرژی به حساب می آوریم. استفاده از زغال سنگ، مسلماً بدون اشکال نیست. یکی از بدترین این اشکالات خروج اکسیدهای گوگرد است که از احتراق گوگرد موجود در زغال سنگ ایجاد می شوند و نیز، جمع آوری و از بین بردن بی خطر خاکستر آن (یعنی اجزای معدنی و غیر قابل احتراق زغال سنگ). واکنشهای زغال سنگ، مثل هر ماده شیمیایی دیگری شامل شکستن پیوندها، تشکیل پیوندهای جدید و تبدیل ساختارهای مولکولی

به مولکولهای جدید است. ساختارهای مولکولی و پیوندهای شیمیایی زغال سنگ را که هنگام مصرف، موجب بروز رفتارهای آن می شوند، نمی توان اتفاقیهای تصادفی طبیعت دانست. این پیوندها در واقع نتیجه منطقی یک رشته تبدیلهای زمین شیمیایی هستند که ماده آلی تشکیل دهنده زغال سنگ متحمل شده است. زمین شیمی مربوط به تشکیل زغال سنگ، ترکیب و خواص آن را ایجاد می کند که اینها نیز به نوبه خود، هنگام مصرف زغال سنگ موجب رفتارهای آن می شوند.

مفهوم درجه بندی

با مشاهده نمونه هایی از زغال سنگهای جمع آوری شده از سراسر جهان، موادی می بینیم با نام «زغال سنگ» که در گستره ای از یک ماده مرطوب قهوه ای رنگ و سست، تا «الماس سیاه» که سخت و فروزنده است، قرار دارند. از آنجا که خواص زغال سنگ خیلی متغیر است، جهت تشخیص انواع زغال سنگ با خواص مشابه به روشی برای طبقه بندی و نامگذاری آن نیاز داریم.

از ماده گیاهی اولیه و تغییر نیافته گرفته، تا زغال سنگهایی با مقدار هر چه بیشتر کربن، و بالاخره کربن گرافیتی تقریباً خالص، از لحاظ ترکیب و خواص درجه بندی پیوسته ای وجود دارد. موقعیت هر زغال سنگ در این سلسله، یعنی از ماده گیاهی تا گرافیت، نشانگر میزان تکامل زمین شیمیایی آن است؛ یعنی میزان تکامل هر زغال سنگ درجه آن را مشخص می کند. از آنجا که افزایش تکامل زغال سنگ، مقدار کربن آن را افزایش می دهد و نیز به زمان طولانیتری نیاز دارد، درجه بندی زغال سنگ به طور کیفی تعیین کننده سن و مقدار کربن آن است؛ گروه های مختلف زغال سنگ نیز بر مبنای درجه بندی آن مشخص می شوند.

سیستم درجه بندی مورد استفاده در ایالات متحده، نتیجه نیاز به طبقه بندی زغال سنگ جهت مصارف تجاری آن (یعنی سوزاندن آن برای تولید انرژی الکتریکی و محصول کک برای صنعت ذوب فلزات) است. چنانچه زغال سنگ را تا کمی بیش از 1000°C حرارت دهیم، آب آن خارج می شود و این کاهش وزن، نشانگر مقدار

رطوبت زغال سنگ است. اگر نمونه را در غیاب هوا تا 950°C ، گرما دهیم مواد متنوعی شامل اکسیدهای کربن و بسیاری از ترکیبات آلی به دست می آیند. تکتک این ترکیبات مشخص نشده اند. آنها را روی هم رفته «ماده فرار» می گویند. در این آزمایش کاهش وزن، همان مقدار ماده فرار زغال سنگ است. این ماده فرار از قبل در زغال سنگ وجود نداشته که در دمای 950°C خارج شود، بلکه با جدا شدن برخی از اجزای آلی زغال سنگ بر اثر گرما تشکیل می شود.

پس از خروج ماده فرار، جسم باقیمانده یک زغال غنی از کربن است. چون کربن این زغال، فرار نیست، آن را بنابر یک اصطلاح شیمیایی قدیمی «ثابت» می نامند. حرارت دادن زغال در هوا، موجب سوختن کربن ثابت و باقی ماندن خاکستر آن می شود. این خاکستر را وزن می کنند و جهت محاسبه مقدار کربن ثابت، مجموع رطوبت، ماده فرار و خاکستر را از ۱۰۰٪ کم می کنند.

تعیین مقدار رطوبت، ماده فرار، خاکستر و کربن ثابت زغال سنگ را تجزیه گروهی زغال سنگ می نامند. اصطلاح «گروهی» در شیمی تجزیه مفهوم ویژه ای دارد و به عملی گفته می شود که گروهی از اجزای سازنده را، نه به طور مجزا، بلکه آنها را بر روی هم به صورت یک ماده کلی واحد، معرفی می کنند. در تجزیه گروهی زغال سنگ، هیچ گاه ترکیبات تشکیل دهنده ماده فرار را به طور جدا گانه تعیین نمی کنند، بلکه به جای آن کل موادی را که در دمای 950°C از زغال سنگ خارج می شود روی هم به عنوان ماده فرار حساب می کنند (مثال دیگر، گزارش سختی آب به صورت «کلسیم کربنات» است که در آن موادی که واقعاً در سختی آب سهیم اند در نظر گرفته نمی شود).

در واقع قسمت آلی زغال سنگ به طور کامل در کربن ثابت و ماده فرار آن است. به تعبیری، رطوبت و خاکستر، ناخالصیهایی هستند که به زغال سنگ مربوط نمی شوند. فقط قسمت کربن دار زغال سنگ است که در طی تکامل آن دچار تغییر می شود و پس از سوختن، انرژی آزاد می کند. از این رو، برای مقایسه زغال سنگی با زغال سنگ دیگر، بهتر است فقط قسمت کربن دار یا قسمت آلی آنها را با هم مقایسه کنیم، یعنی مقدار ماده فرار و کربن ثابت موجود را بر مبنای نمونه عاری از رطوبت یا نمونه عاری از خاکستر و رطوبت مقایسه کنیم. تصحیح نتایج این تجزیه بر پایه هریک از این دو مبنای یک عمل ساده جبری است. به گفته دقیق تر در زغال سنگ خاکستر وجود ندارد. خاکستر، محصول تغییر فاز و نیز واکنشهای اجزای معدنی است که به هنگام احتراق کربن ثابت صورت می گیرد.

این اجزاء از ابتدا در زغال سنگ وجود داشته است. چون تبدیل ماده معدنی به خاکستر مثل آبیگری از خاک رس و اکسایش پیریت به اکسیدهای آهن با کاهش وزن همراه است؛ در نتیجه، وزن خاکستر حاصل، با وزن ماده معدنی اولیه برابر نیست. از آنجا که اندازه گیری خاکستر از اندازه گیری ماده معدنی ساده تر است، برای محاسبه مقدار ماده معدنی موجود در زغال سنگ از خاکستر آن، معادلاتی ارائه شده است. در ایالات متحده، برای این محاسبه، استفاده از فرمول پارا بیشتر معمول است. فرمول پار به شرح

زیر است:

گوگرد ۰۵۵۵ + (خاکستر) ۱۰۰۸ = ماده معدنی

هرگاه مقدار ماده معدنی محاسبه شده باشد امکان دارد که تجزیه زغال سنگ را بر یک مبنای بدون ماده معدنی بیان کنیم.

سیستم طبقه بندی * ASTM بر پایه مقدار کربن ثابت و ماده فرار خشک عاری از ماده معدنی و ارزش گرمایی آن بر پایه زغال سنگ مرطوب عاری از ماده معدنی بنا شده است؛ ارزش گرمایی عبارت است از مقدار انرژی که هنگام سوختن زغال سنگ آزاد می شود. در ایالات متحده و انگلستان این ارزش گرمایی با واحد Btu/lb معین می شود. برای طبقه بندی زغال سنگ، ارزش گرمایی بر یک مبنای زغال مرطوب ولی بدون ماده معدنی گزارش می شود. این سیستم طبقه بندی در جدول زیر نشان داده شده است. طبقه بندی ASTM، زغال سنگها را به چهار طبقه تقسیم می کند که هریک به نوبه خود به دو یا چند گروه تقسیم می شود. نام کاربرد معمولی هر درجه از نام طبقه مربوط به آن گرفته شده است. مثل آنتراسیت، زغال سنگ قیری، زغال سنگ شبه قیری و لینیت.

طبقه بندی ASTM زغال سنگ بر حسب درجات آن

طبقه و گروه	درصد کربن ثابت	درصد ماده فرار	ارزش گرمایی Btu/lb*
الف. آنتراسیتی			
۱. هتا آنتراسیت	بیش از ۹۸	کمتر از ۲	
۲. آنتراسیت	۹۸ - ۹۲	۸ - ۲	
۳. نیمه آنتراسیت	۹۲ - ۸۶	۱۴ - ۸	
ب. قیری			
۱. فراریت کم	۸۶ - ۷۸	۲۲ - ۱۴	
۲. فراریت متوسط	۷۸ - ۶۹	۳۱ - ۲۲	
۳. فراریت زیاد A	کمتر از ۶۹	کمتر از ۳۱	بیش از ۱۴۰۰۰
۴. فراریت زیاد B			۱۴۰۰۰ - ۱۳۰۰۰
۵. فراریت زیاد C			۱۳۰۰۰ - ۱۰۵۰۰
ج. شبه قیری			
۱. شبه قیری A			۱۱۵۰۰ - ۱۰۵۰۰
۲. شبه قیری B			۱۰۵۰۰ - ۹۵۰۰
۳. شبه قیری C			۹۵۰۰ - ۸۳۰۰
د. لینیتی			
۱. لینیتی A			۸۳۰۰ - ۶۳۰۰
۲. لینیتی B			کمتر از ۶۳۰۰

* Btu مخفف British thermal unit است هر Btu/ b برابر با ۰۵۶ cal/g می باشد.

گاهی دو اصطلاح اضافی، در ارتباط با طبقه بندی زغال سنگ به کار می روند. نوع زغال سنگ به طبقات مختلف اجزای آلی زغال سنگ (اجزای میکروسکوپی آلی موجود در زغال سنگ که در زیر مورد بحث قرار می گیرد)؛ و به انواع و مقدار ماده معدنی آن مربوط می شود. نوع زغال سنگ منتج از انواع ماده گیاهی سهیم در تشکیل زغال سنگ، و انواع واکنشهایی است که هنگام

* American Society for Testing and Materials

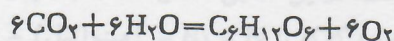
پوسیدن ماده گیاهی و تبدیل آن به زغال سنگ، به وقوع می پیوندد. برای طبقه بندی زغال سنگ، هیچ گونه سیستم قابل قبول دیگری در مقایسه با این درجه بندی وجود ندارد و در نتیجه، این درجه بندی کاربرد بسیار زیادی دارد. اصطلاح دیگر، درجه زغال سنگ است و آن مربوط به رفتار زغال سنگ در حین مصرف، و از این رو نشانگر کیفیت و ارزش اقتصادی زغال سنگ است. از آنجا که درجه زغال سنگ غالباً به وسیله مصرف برنامه ریزی شده زغال سنگ تعیین می شود، آن را برای طبقه بندی به کار نمی برند و به تعبیری، درجه زغال سنگ به وسیله نوع و درجه بندی آن مشخص می شود.

منشأ زغال سنگ

شواهد فراوانی وجود دارد که زغال سنگ از گیاهان تشکیل شده است. فسیل بقایای گیاهی را می توان در رگه های تمامی درجه بندی های زغال سنگ یافت. در درجات پایینتر، مثل لینیت، گاهی قطعات گیاهی به اندازه شاخه یا تنه درخت یافت می شوند که کاملاً، یا تا حدودی، زغال سنگی شده اند. هنگام مشاهده زغال سنگ در زیر میکروسکوپ، ساختارهایی سلولی مشابه بافت های گیاهی می بینیم. دانه های گرده و هاگ را نیز می توان از زغال سنگ جدا کرد. با استخراج حلالی زغال سنگ در سطح مولکولی، ترکیباتی از قبیل موم از آن جدامی شوند که مشابه ترکیبات موجود در گیاهان امروزی و یا مشتقات آنها هستند. این ترکیبات را که برای مدتی طولانی تر از فرایند تشکیل زغال سنگ، بدون تغییر باقی مانده اند، علامتهای زیست شناختی می نامند. زیرا تعیین هویت و یا علامت گذاری منشأ زیست شناختی نمونه توسط آنها انجام می گیرد.

بسیاری از رگه های زغال سنگ چندین متر ضخامت، و چند کیلومتر طول دارند. تولید چنین توده های وسیعی از زغال سنگ، مستلزم مجتمع های بزرگ گیاهی در محیط هایی است که برای رشد سریع گیاه مناسب باشند و مکانیسمی را برای حفاظت قسمتی از ماده گیاهی فراهم آورند.

به تعبیری تشکیل سوخته های کربن دار، انحرافی را در چرخه جهانی کربن مشخص می کند. کربن دیوکسید جو، طی رشد گیاهان به وسیله فوتوسنتز گرفته می شود:

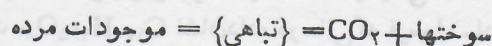


سپس کربوهیدرات های ساده ای که از طریق فوتوسنتز تولید می شوند، به عنوان منابع انرژی، توسط گیاهان مصرف شده و از این طریق مواد آلی حیاتی توسط آنها سنتز می شوند. مقدار کربن آلی روی کره زمین، تقریباً $10^{15} \times 64$ تن است. سرانجام گیاهان در حال رشد می میرند، تجزیه می شوند و CO_2 را به هوا بر می گردانند؛ یا قسمتی از یک زنجیر غذایی می شوند که در آن، جانوران گیاهان را مصرف می کنند و خود می میرند و به CO_2 تجزیه می شوند. این فرایند چرخه ای، همراه با تعادل بین CO_2 جو و CO_2 محلول در اقیانوسها، و نیز بین CO_2 و صخره های کربنات، اصولاً تمام کربن جهان را توجیه می کند. وجود سوخته های هیدروکربنی زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی، نشانگر این واقعیت است که فرایند پوسیدگی یا تباهی گیاهان، ۱۰۰٪ کامل نمی شود. کل ذخایر زغال

سنگ دنیا را $10^{12} \times 15$ تن تخمین زده اند.

البته، با اینکه چرخه جهانی کربن، با تشکیل سوخته های هیدروکربنی طبیعی، گسیخته شده است، اما سرانجام با استخراج سوخته ها از زمین و سوزاندن آنها این چرخه کامل می شود. با واکنش احتراق، کربن موجود در سوخته ها به صورت کربن دیوکسید به جو باز می گردد. به نظر می رسد که چون، سوزاندن سوخته های هیدروکربنی سریعتر از انباشتگی آنها (طی فرایندهای شیمیایی) صورت می گیرد، مقدار کربن دیوکسید جو روبه افزایش است. این افزایش کربن دیوکسید جو، ممکن است موجب شود که جهان روبه گرمی برود و این نیز به نوبه خود بر آب و هوا و جغرافیای سیاسی اثر می گذارد. افزایش دما بر اثر افزایش کربن دیوکسید، با نام اثر گلخانه ای مشهور است. بحث در مورد جزئیات اثر گلخانه ای از محدوده این مقاله خارج است.

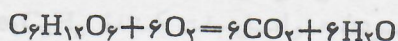
فرایند تباهی را می توان به صورت زیر نوشت:



در طبیعت، شرایط برای به حداقل رسیدن یکی از این محصولات (سوخته ها یا در این مورد زغال سنگ) مهیاست و مثل واکنشهای آزمایشگاهی، یا درونداد واکنش زیاد است و یا شرایط واکنشی، تشکیل این محصول را نسبت به دیگری برتری می دهد.

برای آنکه درونداد واکنش (یعنی ماده گیاهی) به حداقل برسد، به شرایطی نیاز داریم که رشد گیاهان را زیاد کند، به ویژه، خاک حاصلخیز، نور فراوان، گرما و رطوبت زیاد. این شرایط در محیط های گرمسیری و محیط های نزدیک به آنها وجود دارد. این محیطها، از قبیل دریاچه های گرمسیری، باتلاقها، مردابها و دلتای رودخانه ها، آب و رطوبت بسیار زیادی دارند. امروزه، مردابهای اوکفونکی^۱ و دیزمال کبیر^۲ نمونه هایی از محیط های تشکیل زغال سنگ به شمار می آیند.

پس از مردن گیاهان، بقایای آنها باید حفظ شود تا ماده خام لازم برای زغال سنگ فراهم آید؛ و برای آنکه قسمت عمده کربن به صورت زغال سنگ باقی بماند، فرایند تجزیه باید متوقف گردد. دیدگاه ساده ای از این فرایند، عکس واکنش فوتوسنتز است:

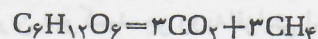


جهت به حداقل رساندن این واکنش، مقدار اکسیژن باید کم باشد. اکسیژن می تواند به چند طریق موجب تباهی شود: یکی واکنش مستقیم اکسیژن جو و یا اکسیژن محلول در آب با مواد آلی، و دیگری مصرف اکسیژن توسط باکتری های هوازی که منجر به تباهی می شود. در یک محیط مرطوب، جلوگیری از تجزیه و تباهی دشوار است. زمین یک بیشت خاک هیچ گاه از شاخه و تنه درختان پیشین پوشیده نیست، زیرا تباهی در خشکی کامل بوده و تنها چند سال به طول می انجامد. در این حالت، قسمت عمده کربن انباشته شده توسط گیاهان، به صورت کربن دیوکسید به جو باز می گردد. آب، در مقابل اکسیژن جو مثل سدی است که به طور مؤثر از تجزیه هوازی روی خشکی، کاملاً جلوگیری می کند. برای کاهش تأثیر

1. Okefenokee

2. Great Dismal

اکسیژن محلول، آب موجود در محیط، باید ابتدا فاقد اکسیژن زیاد بوده و نیز براثر مصرف شدن، اکسیژن محلول خود را بازیابی نکند. این وضعیت در باتلاقها، مردابها و دلتای رودخانه‌هایی مشهود است که حرکت آرام و تکان کمی دارند. تباهی در آب، عمدتاً توسط باکتریهای ناهوازی انجام می‌شود. این باکتریها، با تجزیه متان و کربن دیوکسید حاصل از کربو هیدراتها، اکسیژن مورد نیاز را به دست می‌آورند:



و یا اینکه از طریق واکنشهای مشابهی اکسیژن را از تجزیه پروتئینها فراهم می‌کنند. تجزیه هوازی کربوهیدراتها و پروتئینها، کربن مواد گیاهی را به صورت متان و کربن دیوکسید در می‌آورد؛ با این حال، مقدار از دست رفته هیدروژن و اکسیژن بیش از کربن بوده و در نتیجه جسم باقیمانده در مقایسه، از نظر کربن غنی تر است. مثلاً سلولوز را که معمولترین جزء سازنده ساختار گیاهی است می‌توان به صورت $C_{100}H_{165}O_{83}$ نشان داد، در حالی که فرمول ساده لینیت عبارت از $C_{100}H_{88}O_{40}$ است. چنانچه تجزیه ناهوازی، به جای یک رودخانه جاری، در محیطی ثابت، یک مرداب یا دلتا انجام گیرد، مواد حد واسطی که طی تبدیل اجزای گیاهی، به متان و کربن دیوکسید تشکیل می‌شوند می‌توانند در آب انباشته شوند. غلظت برخی از این مواد واسطه، به ویژه اسیدهای آلی و فنولها، تاحدی افزایش می‌یابد که برای باکتریهای ناهوازی سمی می‌شوند. در این حالت چون این باکتریها کشته می‌شوند تجزیه ناهوازی متوقف می‌گردد. با وجود این، تنها کسر کوچکی از خرده‌های گیاهان - تقریباً ۵ تا ۱۰ درصد - از تباهی مصون می‌مانند.

تهاجم باکتریهای ناهوازی، اولین گام در تشکیل زغال سنگ است. این فرایند گاهی به عنوان فاز زیست شیمیایی زغال سنگی شدن تلقی می‌شود و «میانزایی» نام دارد. در طول فاز زیست شیمیایی، باکتری ابتدا به کربوهیدراتهایی مثل نشاسته حمله می‌کند. سپس، سلولوز و همی سلولوز تجزیه می‌شوند و چون این مواد، چارچوبهای ساختاری بافتهای گیاهی هستند، تجزیه آنها موجب از هم پاشیدگی برگها

و سایر بافتهای نرم گیاهی و تشکیل کود می‌شود. (در محاوره، کلمه «کود» مفهوم منفی و عامیانه‌ای دارد در صورتی که از نظر علمی واژه‌ای کاملاً پر ارزش بوده و به ماده‌ای گفته می‌شود که حاوی ماده گیاهی کاملاً تجزیه شده و سیاه رنگ باشد). یکی از اجزای گیاهی به نام لیگنین که باعث سخت شدن دیواره سلولها می‌شود، در مقابل تجزیه از سلولوز مقاومتر است. لیگنین، زیست بسیاری متشکل از p -کوماریل می‌باشد. واحدهای الکلی آن، کونیسفریل و سیرینجیل هستند؛ اسکلت کربنی لیگنین اساساً بر پایه واحدهای ساختاری فنیل پروپانویید استوار است. مقاومترین مواد این گروه، اجزای تخصصی شده گیاهان، از قبیل رزینها و مومها هستند. مثالی از مومها عبارت است از موم کارنوبا که استری است متشکل از اسیدهای ۲۸ و ۲۴ کربنی با الکلهای ۳۲ و ۳۴ کربنی و در تجارت به عنوان یک جزء ترکیبی در واکسها به کار می‌رود.

کود، قادر است برخی از بقایای گیاهی را که بر اثر تجزیه نشدن لیگنین، ساختار گیاهی خود را حفظ کرده‌اند بارور کند. وقتی بقایای گیاهی روی هم انباشته می‌شوند، مواد لایه‌های زیرین متراکم می‌گردند. این بافت گیاهی متراکم، که توسط کود بارور شده، تورب است. تشکیل تورب برخلاف بسیاری از فرایندهای زمین شناختی، نسبتاً سریع است. مثلاً ته نشستی با ضخامت عره متر پس از گذشت صد سال انباشته می‌شود. در اغلب روشهای طبقه بندی، از تورب به عنوان یکی از انواع زغال سنگ یاد نمی‌کنند؛ ولی در کشورهایی مثل ایرلند و فنلاند که فاقد منابع طبیعی نفت و زغال سنگ اند تورب به عنوان سوخت به کار می‌رود.

ترجمه نوش آفرین فلاحیان

• The Geochemistry of Coal

Harold H. Schobert

Journal of Chemical Education, March 1989.

