

Ю. Л. ХАЛДНА, К. А. ИЛЬМОЯ, И. К. ИОХАННЕС,
Я. О. ПЕНЧУК, Э. А. ВЕЛЬС

РТУТЬ В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ ЭСТОНСКОЙ ССР

Диктионемовые сланцы, залегающие на северном побережье Эстонии от полуострова Палдиски на западе до г. Нарва на востоке [1], богаты ванадием, молибденом, цинком, никелем, хромом, медью и другими микроэлементами [2, 3]. В связи с предстоящей эксплуатацией фосфоритного месторождения в Тоолсе (Эстонская ССР), которая, вероятно, затронет и лежащие над фосфоритами диктионемовые сланцы, мы считаем целесообразным дополнить данные о микроэлементах в диктионемовых сланцах Тоолсеского месторождения [2, 3] данными о содержании в них ртути.

Содержание ртути определяли как в исходном диктионемовом сланце, так и в его фракциях, полученных по методике [4]. Это позволяло установить, с каким компонентом ртути связана в диктионемовых сланцах. Концентрацию ртути определяли методом атомной абсорбции в ее холодных парах, используя соответствующий прибор, изготовленный в химической лаборатории Тартуской санэпидстанции.

Основная трудность определения концентрации ртути в минеральном сырье и в горючих ископаемых состоит в том, чтобы перевести ртуть в анализируемый раствор, избегая при этом ее потерь. Известно, что при использовании традиционных методов разложения анализируемых проб, ртуть полностью улетучивается во время щелочного сплавления [5] и частично теряется в процессе кипячения и выпаривания ее кислых растворов [6]. Чтобы этого не происходило, можно разлагать пробы серной кислотой в присутствии избытка окислителя (перманганата калия, иодноватой кислоты) на холоде [7]. Отметим, что диктионемовые сланцы относятся к числу трудноразлагаемых, требующих повышенных температур для процесса [8].

В настоящей работе пробы диктионемовых сланцев разлагали в специальных микроавтоклавах (рабочий объем 20 см^3) с внутренними фторопластными гильзами [9]. Помещенные туда растворы и пробы соприкасались лишь с фторопластом. Для определения содержания ртути использовали навески проб по $0,15 \text{ г}$, к которым добавляли концентрированные растворы азотной, хлористоводородной и фтористоводородной кислот (по $1,5 \text{ см}^3$ каждого), и сразу же герметично закрывали микроавтоклав. Для разложения пробы микроавтоклав выдерживали при температуре $120 \pm 5^\circ \text{C}$ в течение часа. После его охлаждения избыток фтористоводородной кислоты связывали в комплексный ион BF_4^- , добавляя 10 см^3 3-процентного раствора борной кислоты и повторно выдерживая герметично закрытый микроавтоклав при температуре $120 \pm 5^\circ \text{C}$ в течение 30 мин. Микроавтоклав охлаждали, а раствор переносили в мерную колбу (50 см^3) и доводили до метки.

Описанным способом разлагали исходный диктионемовый сланец, концентрат органического вещества (ОВ), минеральный остаток I и II, чистый пирит, бедный пирит и фракцию кварцевого песка (таблица). Из них полностью, то есть с получением прозрачного раствора,

разлагались минеральный остаток I, чистый пирит и кварцевый песок. Остальные фракции дали растворы с хлопьевидным легким буровато-оранжевым осадком, объем которого уменьшался до легкой мути в следующем порядке: концентрат ОВ > бедный пирит > минеральный остаток II > исходный сланец. Этот осадок представлял собой в основном неполностью окисленное ОВ, поэтому можно было предположить, что в жестких условиях разложения проб ртуть практически полностью переходила в раствор.

Определение содержания ртути во фракциях диктионемового сланца Тоолсеского месторождения

Фракция	Выход фракции, %	Содержание ртути, г/т					Извлечение ртути во фракцию, %
		В параллельных пробах					
						Среднее (P=95%)	
Исходный сланец	100,0	0,72	1,06	0,72	0,85	0,84±0,26	100,0
Минеральный остаток I	38,9	0,65	0,59	0,80	...	0,68±0,25	32,5
Концентрат ОВ (57,8%)	15,5	1,77	1,89	1,75	1,86	1,82±0,11	10,0
Минеральный остаток II	18,1	0,46	0,47	0,40	0,59	0,48±0,13	30,6
Чистый пирит	2,1	0,59	0,58	0,60	0,91	0,67±0,25	1,6
Пиритовый концентрат	14,0	0,59	0,58	0,64	0,78	0,65±0,14	10,5
Остаток флотации пирита — кварц	11,4	0,99	1,33	1,19	0,97	1,12±0,21	14,8
Итого	100,0					0,87	100,0

Вышеуказанные растворы с продуктами разложения проб (по 50 см³ каждого) использовали при атомно-абсорбционном определении концентрации ртути, проводившемся по стандартной методике [10]. Результаты определения приведены в таблице, по данным которой снят фон содержания ртути в растворах, обусловленный содержаниями ртути в использованных химических реактивах и в пересчете на использованную навеску проб соответствующий 0,19±0,06 г ртути на тонну сланца.

Наиболее высокое содержание ртути — 1,82 г/т — в концентрате ОВ. Однако это еще не значит, что ОВ в ходе осаждения адсорбировало ртуть из водных растворов. Не исключено, что часть ртути связывалась с ОВ после его осаждения — при выделении сероводорода из ОВ в анаэробных условиях.

Поскольку доля ОВ в диктионемовых сланцах невелика (выход концентрата ОВ 15,5%), в балансе (см. таблицу) наиболее существенную роль играет ртуть, связанная с минеральными компонентами сланцев — минеральным остатком I и II.

Подводя итоги, можно сказать, что диктионемовые сланцы содержат относительно мало ртути, по сравнению с некоторыми другими видами каустобиолитов [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мингареев Р. Ш., Тучков И. И. Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. — М., 1980, с. 213—223.
2. Петерсель В., Минеев Д., Лоог А. О минералогии и геохимии оболочек песчаников и диктионемовых сланцев Северной Эстонии. — Учен. зап. Тартуского гос. ун-та, 1981, вып. 561. Труды по геологии IX, с. 30—49.
3. Лоог А. К геохимии нижнего ордовика Эстонии. — Тр. / Ин-т геологии АН ЭССР, 1962, 10, с. 273—289.
4. Палвадре Р., Утсал К., Ахелик В., Халдна Ю. Исследование минераль-

ного состава граптолитового аргиллита Эстонии. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 162—170.

5. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М., 1967, с. 221.
6. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филипова Л. А. Аналитическая химия ртути. — М., 1974, с. 231.
7. Lindstedt G. A Rapid Method for the Determination of Mercury in Urine. — *Analyst*, 1970, 95, p. 264—271.
8. Клаос-Хачатурян Е., Талкоп Р., Одинец В. Подготовка проб аргиллитов для атомноабсорбционного анализа. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 2, с. 109—113.
9. Price W. J., Whiteside P. J. General Method for Analysis of Siliceous Materials. — *Analyst*, 1977, 102, p. 664—671.
10. Aliseda J. A. Standardization of Methods for the Determination of Traces of Mercury. — *Anal. chim. acta*, 1979, 109, p. 209—228.
11. Ригин В. И. Атомно-флюоресцентное определение ртути в углях, золах, растениях и почвах. — *Ж. аналит. химии*, 1981, 36, с. 1522—1525.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
19. 02. 1986

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Ü. L. HALDNA, K. A. ILMOJA, I. K. JOHANNES,
J. O. PENCHUK, E. A. VELS

MERCURY IN ESTONIAN DICTYONEMA SHALE

Atomic absorption spectrophotometry was used to determine mercury in the Toolese dictyonema shale (Estonian SSR) and its 6 fractions obtained by flotation procedures. The mercury content in the samples under study was found to be rather low — 0.87 ppm.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn