

<https://doi.org/10.3176/oil.1998.3.04>

## ВЕРОЯТНАЯ ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КУКЕРСИТА

## PROBABLE MODES OF OCCURRENCE OF ELEMENTS IN KUKERSITE MINERAL MATTER

Л. И. ПЕЦ

L. PETS

Таллинн, Эстония

Tallinn, Estonia

*Mode of occurrence is the way in which an element is chemically bound in the solid fuel. Taking the macroelements mineral composition of kukersite for the basis, the probable mode of occurrence of elements in kukersite mineral matter has been suggested.*

Большая часть добываемого в Эстонии сланца-кукерсита используется в качестве местного топлива на электростанциях республики. Этот вид топлива характеризуется большим содержанием минеральной части. Её влияние на условия работы котельного агрегата электростанции изучены И. Эпиком [1] и А. Отсом [2].

Однако данных о концентрации макро- и микроэлементов в кукерсита и его золах недостаточно для оценки их реального поведения в котлоагрегате и воздействия на него. Недостающее звено – данные о форме нахождения элемента в изучаемом объекте. Именно форма нахождения определяет поведение элемента как в процессах сжигания топлива в топке и формирования зольного уноса по тракту золоудаления, так и в конечных продуктах сжигания.

Цель данной работы – определить возможные формы нахождения элементов в минеральной части кукерсита исходя из её минерального состава и свойств отдельных минералов. Данные в этой области необходимы для решения комплекса задач, связанных как с технологией сжигания кукерсита, так и с экологическим влиянием продуктов его сжигания.

В зависимости от концентрации элементов в природных объектах принята следующая геохимическая классификация [3]:

- Главные элементы, или макроэлементы ( $C > 1 \%$ ) – Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na и K.
- Второстепенные элементы ( $C = 0, n \%$ ) – Ti, Mn, P и S.
- Микроэлементы ( $C < 0, n \%$ ) – все остальные элементы периодической системы.

Изучение минералов макроэлементов в минеральной части кукерсита начал Б. Торпан [4]. Методом рационального анализа он определил следующий минеральный состав средней пробы кукерсита:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO(орг.)}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO(орг.)}$ , кварц, ортоклаз, гипс, пирит. 12,6 % от массы пробы остались не идентифицированными. Б. Торпан предполагал в остатке наличие алюмосиликатов, в том числе и биотита.

Минералы кукерсита в иммерсионных средах были определены под руководством Н. Л. Дилакторского [5]. В результате приведённый выше список минералов был дополнен лимонитом, гидрослюдами, мусковитом и единичными зёрнами циркона, турмалина, лейкоксена, граната, глауконита, рутила, анатаза и титанита.

Изучение минерального состава кукерсита продолжил К. Утсал [6, 7]. Используя рентгенодифрактометрический метод анализа (РДА), он разработал методику качественного и количественного определения минералов в сланцах. В кукерсите К. Утсал определил следующие минералы: кальцит, доломит, кварц, гидрослюда, хлорит, полевошпат, гипс, сидерит и пирит.

Этим же методом автор данной статьи определила минеральный состав товарного сланца-кукерсита. Работа проводилась в лаборатории рентгенографии кафедры минералогии С.-Петербургского университета. Дифрактограммы снимали на приборе ДРОН-2,0, с Со-анодом и ВИП 2-50-60М; углы съёмки 15–60°; режим работы прибора: напряжение на рентгеновской трубке 35 КВ, сила анодного тока 10 МА, скорость счётчика 2 град/мин, диапазон чувствительности 400 имп/с; постоянное время съёмки 5 с. Однако при использованных методиках подготовки образцов и снятия дифрактограмм расширить круг минералов, ранее определенных методом рентгенодифрактометрии, не удалось.

Таблица 1. Минералы минеральной части сланца-кукерсита

Table 1. Minerals Found in Kukersite

Породообразующие	Второстепенные	Акцессорные
Гидрослюда, кальцит, кварц, микроклин, ортоклаз	Гипс, доломит, сидерит, пирит, плагиоклазы, хлорит	Рутил, анатаз, лейкоксен, биотит, мусковит, глауконит, гранат, лимонит, сфен, турмалин, циркон, эпидот

Минеральный состав кукерсита приведен в работах А. Отса [2] и В. Каттая [8]. Сводные данные по минералам, определённым в кукерсите, даны в табл. 1. Судя по минеральному составу кукерсита, макро- и второстепенные элементы входят в состав соединений и минералов, приведенных в табл. 2. Единственным элементом, не имеющим соответствующего минерала, оказался фосфор. Его наиболее распространенный минерал – апатит не обнаружен ни в одной из проб кукерсита, хотя определен в пробах диктионемового сланца [9].

**Таблица 2. Преимущественная форма нахождения макро- и второстепенных элементов в минеральной части кукерсита**  
**Table 2. Main Modes of Occurrence of Major and Minor Elements in Kukersite Mineral Matter**

Элемент	Тип соединения	Минерал
Si	Оксиды, силикаты	Кварц, гранат, циркон, плагиоклазы, микроклин, биотит, гидрослюда, глауконит, мусковит, сфен, турмалин, хлорит, эпидот, ортоклаз
Al	Силикаты	Плагиоклазы, микроклин, биотит, гидрослюда, глауконит, гранат, мусковит, турмалин, хлорит, эпидот, ортоклаз
Fe	Карбонаты, силикаты, сульфиды, гидроксиды	Сидерит, биотит, глауконит, гранат, турмалин, хлорит, эпидот, пирит, лимонит
Ca	Карбонаты, сульфаты, силикаты	Кальцит, доломит, гипс, плагиоклазы, гранат, сфен, турмалин, эпидот
Mg	Карбонаты, силикаты	Доломит, биотит, глауконит, гранат, турмалин, хлорит
Na	Силикаты	Плагиоклазы, биотит, глауконит, турмалин
K	Силикаты	Биотит, гидрослюда, глауконит, микроклин, мусковит, ортоклаз
Mn	Карбонаты, силикаты, сульфиды	Кальцит, доломит, сидерит, биотит, гранат, пирит
Ti	Оксиды, силикаты	Рутил, анатаз, лейкоксен, биотит, сфен
S	Сульфаты, сульфиды	Гипс, пирит

Самую многочисленную группу элементов составляют микроэлементы. В товарном сланце-кукерсите и его золах рядом инструментальных и химических методов анализа определены содержания 44 микроэлементов [10–14]. По геохимической классификации они подразделяются на рассеянные и минералогенные элементы [3]. Из элементов, ранее определенных количественно, к рассеянному относятся Rb, Sc, Cd, Hf, Re и Ga. В минералах они могут находиться в виде сорбированных и обменных катионов, изоморфных примесей (ИП) и микропроявлений [15–21]. Дополнительно к

перечисленным формам минералогенные элементы образуют и собственные минералы. Так как содержания микроэлементов в кукерсите малы, то и вероятность образования их собственных минералов невелика. Действительно, обнаружен минерал только одного циркония – циркон.

Микроэлементный состав отдельных минералов сланца-кукерсита еще не изучался ни качественно ни количественно.

В данной статье рассматриваются возможности нахождения того или иного микроэлемента в отдельных минералах сланца-кукерсита, приведенных в табл. 1.

**Гидрослюда** – глинистый слоистый минерал с жесткой решёткой. Из микроэлементов видообразующими катионами могут быть V(III), Cr(III) и Ni(II), а видообразующим межслоевым – ион Ва. Гидрослюда характеризуется наличием внешней адсорбционной поверхности, способной адсорбировать ионы Zn, Cu, Ni и Co [18]. Изоморфное замещение в гидрослуде протекает по схеме Rb, Cs → K и Ва → 2K [16].

Кроме гидрослуды в сланце-кукерсите определены отдельные зерна высококремневой гидрослуды – глауконита и обычных слюд: биотита и мусковита. Для них тоже характерны вышеприведенные изоморфные замещения.

**Карбонатное вещество** минеральной части кукерсита представлено карбонатом кальция в кристаллической форме кальцита, доломитом и сидеритом. С кальцитом изоморфны ионы Co, Ni, Zn, Y, Ln, U(IV) и Th(IV), ионные радиусы которых меньше ионного радиуса кальция. Изоморфный ряд Ca–Sr–Ba был выделен ещё В. И. Вернадским, но изоморфизм бинарного типа Ca–Sr и Sr–Ba затруднён из-за значительной разности в величине радиусов ионов. При гетерогенном же изоморфизме типа  $2Sr \rightarrow Ca + Ba$  разность радиусов минимальна и замещение протекает с внедрением в кристаллическую решётку кальцита ионов Sr и Ba [20]. К семейству карбонатов относятся и второстепенные минералы: доломит и сидерит. Доломит, являясь двойной солью, одновременно обладает свойствами кальцита и магнезита. Следовательно, доломит сохраняет ИП как кальцита, так и магнезита. Сидерит в качестве изоморфных примесей имеет ионы Zn и Co.

Для **кварца** характерны ИП следующих микроэлементов: Ni, Cu, Nb и Ag [18].

Из семейства **щелочных полевых шпатов** в кукерсите определены калиевые полевые шпаты – микроклин и ортоклаз. ИП в них могут быть следующие микроэлементы: Rb, Cs, Sr, Ba и Pb. В присутствии Ti,

имеющего геохимическое сродство к Zr и Nb, наличие последних вероятно в структуре калиевых полевых шпатов. В подсемействе плагиоклазов для альбита имеют место ИП микроклина, а в структуре анортита отсутствуют Rb и Cs.

**Лимонит** – смесь оксидов и гидроксидов железа. Обладая большой сорбционной способностью, он сорбирует ионы Cu, Zn, Cd, Co, Ni и Pb [18].

Изучение тяжелой фракции обломочных минералов кукуерсита выявило наличие пирита (3 %) и крайне малых количеств акцессорных минералов: **рутила, анатаза, лейкоксена, граната, сфена, турмалина, циркона и эпидота** [5]. Это – минералы-хозяева редких элементов.

С **пиритом** связаны халькофильные элементы: Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ag, Hg, Pb, Mo, As, Se и Sb. Формы нахождения микроэлементов в структуре пирита: изоморфное замещение, образование микро-включений в виде твердого раствора и сорбция на сульфидном веществе. Велика вероятность нахождения в пирите самородных Ir и Au.

В структуре минералов группы **рутила** по изоморфному замещению  $Fe + (Nb, Ta) \rightarrow 2Ti$  и геохимическому сродству Ti к ряду элементов могут находиться V, Cr, Zr, Nb и Ta.

Окраска зёрен **граната**, выделенных из минеральной части кукуерсита, зеленоватая [5]. Это даёт основание отнести его к железистым гранатам с большим содержанием Fe и Ti. По геохимическому сродству к последнему в структуре граната могут находиться V, Cr, Zr и Mo.

Особенности состава и структуры **сфена** определяют содержание в нём ряда микроэлементов за счёт изоморфизма  $Sr, Ln \rightarrow Ca$ ;  $Nb, Ta \rightarrow Ti$ .

Выделенные кристаллы **турмалина** имели зелёную, коричневую и полихромную окраску, что свидетельствует о наличии в структуре минерала ионов Fe(II,III) и Cr(III). Структура этого минерала благоприятствует следующим изоморфным замещениям:  $Sc, Zn \rightarrow Fe(II)$ ;  $Ta, Cr, Ga \rightarrow Fe(III)$ .

Состав **циркона**, несмотря на его простую структуру, очень своеобразен. Ионы ряда элементов: U, Th, Hf, Nb, Ta, Y, Ln, и Sc – способны замещать в нём ион Zr. По сравнению с другими элементами они концентрируются в цирконе в значительно большей степени, а для Hf циркон – основной минерал-хозяин.

В структуре **эпидота** могут иметь место как изовалентные, так и гетеровалентные изоморфные замещения  $Sr \rightarrow Ca$ ;  $Ln(III), Fe(II) \rightarrow Ca, Al$ .

**Таблица 3. Вероятные формы нахождения микроэлементов в минеральной части кукерсита**

**Table 3. Probable Modes of Occurrence of Microelements in Kukersite Mineral Matter**

Элемент	Тип соединения	Минералы
Rb, Cs	Силикаты	Гидрослюда, микроклин, биотит, мусковит, глауконит, ортоклаз
Sr	Карбонаты, силикаты	Кальцит, микроклин, плагиоклазы, ортоклаз, сфен, эпидот
Ba	Карбонаты, силикаты	Кальцит, гидрослюда, микроклин, плагиоклазы, биотит, мусковит, глауконит, ортоклаз
Sc	Карбонаты, силикаты	Кальцит, плагиоклазы, биотит, турмалин, циркон
Y	Карбонаты, силикаты	Кальцит, плагиоклазы, циркон
Ln	Карбонаты, силикаты	Кальцит, плагиоклазы, сфен, циркон, эпидот
Th, U	Карбонаты, силикаты	Кальцит, циркон, сфен
Zr	Силикаты, оксиды	Циркон, микроклин, ортоклаз, плагиоклазы, рутил
Hf	Силикаты	Циркон
Nb	Силикаты, оксиды	Микроклин, плагиоклазы, биотит, циркон, сфен, кварц, рутил
Ta	Силикаты, оксиды	Биотит, сфен, турмалин, циркон, рутил
V, Cr	силикаты, оксиды	Гидрослюда, рутил, турмалин
Mo, W, Re	Силикаты, оксиды, сульфиды	Плагиоклазы, сфен, рутил, пирит
Co	Силикаты, карбонаты сульфиды, гидроксиды	Гидрослюда, кальцит, сидерит, пирит, лимонит
Ni	Силикаты, карбонаты оксиды, сульфиды, гидроксиды	Гидрослюда, кальцит, кварц, пирит, лимонит
Cu	Силикаты, сульфиды	Гидрослюда, пирит
Zn	Силикаты, карбонаты сульфиды, гидроксиды	Гидрослюда, биотит, турмалин, кальцит, сидерит, пирит, лимонит
Ag	Оксиды, сульфиды	Кварц, пирит
Cd, Hg	Сульфиды, гидроксиды	Пирит, лимонит
Pb	Силикаты, сульфиды гидроксиды	Микроклин, ортоклаз, плагиоклазы, лимонит, турмалин, пирит
As, Sb	Сульфиды	Пирит
Se	Селениды	Пирит
F	Силикаты	Биотит, мусковит
Ir, Au	Самородные	Пирит

Вышеприведённые данные об изоморфных и сорбционных свойствах минералов одновременно качественно характеризуют микроэлементный состав каждого из них.

В табл. 3 вероятные формы нахождения микроэлементов в минеральной части кукерсита, основаны на изоморфных, сорбционных свойствах отдельных минералов и на геохимическом средстве элементов.

Формы нахождения элементов тесно связаны с их электронным строением, а также со структурой и свойствами минералов. Список из сорока микроэлементов возглавляют  $s^1$ -элементы – Rb и Cs. Их основная форма нахождения – обменные ионы в силикатах. Далее отчетливо выделяется группа элементов с  $s^2$ -,  $d^1$ - и  $f^{1-14}$ -электронной структурой, имеющих друг с другом диагональное сходство, с карбонатной и силикатной формой нахождения. Элементы-комплексообразователи от Zr до Ta с электронной структурой  $d^{2,3}$  представлены в виде силикатов и оксидов. Сидерофильные элементы ( $d^{3-5}$  и  $d^{7,8}$ ) дополнительно к предыдущим формам могут иметь и сульфидную форму. Халькофильные элементы ( $d^{9,10}$  и  $p^{2-4}$ ) наряду с обязательной сульфидной формой имеют ещё силикатную, карбонатную и оксидную. Представленный в табл. 3 список микро-элементов минеральной части кукерсита завершают благородные самородные Ir и Au в пирите.

Автор благодарит В. Б. Трофимова, сотрудника лаборатории рентгенографии кафедры минералогии С.-Петербургского университета, за помощь при снятии дифрактограмм и профессора ТТУ Э. Пирруса за внимательное рецензирование рукописи статьи и критические замечания к ней.

## PROBABLE MODES OF OCCURRENCE OF ELEMENTS IN KUKERSITE MINERAL MATTER

Production of energy in Estonia is based on kukersite combustion. One of the most serious problems of kukersite utilization is the depositing of sintered ash on the heat exchange surfaces of kukersite-fired boilers. These deposits not only drastically reduce the efficiency of the boiler, but also enhance the corrosion [1, 2].

Knowing the concentration of the elements present in kukersite and its ashes [10-14] is generally not sufficient information to determine their potential impact. The mode of occurrence is the way in which an element is chemically bound in the kukersite. The mode of occurrence can determine the fate of an element

during combustion, its environmental impact, and its potential as a by-product. In mineral matter of kukersite, the mode of occurrence of elements concerns mineral structure.

Minerals of kukersite were established by rational, immersion, and X-ray diffraction methods of analysis [4-7]. Major, minor, and trace minerals found in kukersite mineral matter are listed in Table 1. Mineral matter of kukersite is characterized by a high calcite content.

Table 2 is a list of the more likely modes of occurrence for major and minor elements in kukersite mineral matter. Fe, Ca, and Mn exist in a variety of forms. For example, Ca occurs in at least four modes: carbonates, sulfates, silicates and phosphates.

Isomorphic, ion-sorption and ion-exchange properties of minerals are described with reference to [14-18, 20]. These properties are particularly essential for determination of probable modes of occurrence of microelements in kukersite mineral matter.

Table 3 summarizes probable modes of occurrence of microelements, showing that there exists a relationship between electronic structure of elements and crystal structure of minerals.

Rb and Cs are  $s^1$ -elements; for them the probable mode of occurrence is the form of an exchange ion in silicates. Elements with electronic structures  $s^2$ ,  $d^1$ , and  $f^{1-14}$  occur as carbonates and silicates. Complex elements ( $d^{2,3}$ ) are associated with silicate and oxide. Siderophilic elements ( $d^{3-5}$  and  $d^{7,8}$ ) occur at least in the following forms: silicate, oxide, and sulfide. The main mode of occurrence for sulfophilic elements ( $d^{9,10}$  and  $p^{2-4}$ ) is sulfide in pyrite. Precious metals - Au and Ir - may occur as native metals in pyrite.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эпик И. П. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. – Таллинн, 1961.
2. Отс А. А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов. – Москва : Энергоатомиздат, 1987.
3. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды. – Москва : Недра, 1976.
4. Торпан Б. К. О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукуерсита // Тр./ Таллинн. политех. ин-т. 1954. Серия А. № 57. С. 22–31.
5. Дилакторский Н. Л., Галибина Е. А. К вопросу о процессах минералообразования, протекающих при нагревании сланцевой золы и твердении гидратированных продуктов обжига. Сланцевольные материалы в строительстве. – Таллинн, 1955.
6. Утсал К. Р. Применение рентгенодифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 1. С. 69–80.



7. Утсал К. Р. Особенности минеральной части и органического вещества горючих сланцев Сирии по рентгенодифрактометрическим исследованиям // Там же. 1987. Т. 4, № 2. С. 188–199.
8. Каттай В. В. Вещественный состав горючих сланцев основных месторождений Европейской части СССР // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 2. С. 117–132.
9. Loog A., Aruväli J., Petersell V. The nature of potassium in Themadocian Dictyonema shale (Estonia) // Oil Shale. 1996. V. 13, No. 4. P. 341–350.
10. Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1985. Т. 2, № 4. С. 379–390.
11. Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К. Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 419–425.
12. Пец Л. И., Отт Р. Э. Ртуть в минеральной части продуктов сжигания и переработки сланца-кукерсита // Там же. 1989. Т. 6, № 3. С. 287–290.
13. Пец Л. И., Гроссе Ю. И. Фтор в минеральной части продуктов сжигания эстонских горючих сланцев // Там же. 1993. Т. 10, № 2–3. С. 211–219.
14. Пец Л. И., Миллер А. Д. Рений в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Тр./Таллинн. политех. ин-т. 1989. № 685. С. 93–96.
15. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. – Москва : Атомиздат, 1973.
16. Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е., Прохоров В. Г. Справочник по геохимии. – Москва : Недра, 1990.
17. Булах А. Г., Кривовичев В. Г., Золотарев А. А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. – С.-Петербург : Из-во С.-Петерб. ун-та, 1995.
18. Годовиков А. А. Минералогия. – Москва : Недра, 1983.
19. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев : Наукова Думка, 1975.
20. Конев А. А., Уцаповская З. Ф., Тихонова Г. А. и др. Новые данные об изоморфизме Са, Sr, Ba в карбонатах // 6-й Всесоюз. симпозиум по изоморфизму : Тез. докл. – Звенигород, 1988. С. 105.
21. Штрюбель Г., Циммер З. Х. Минералогический словарь. – Москва : Недра, 1987.

Presented by I. Öpik

Received January 26, 1998