

Л. И. ПЕЦ, П. А. ВАГАНОВ, И. КНОТ, Ю. Л. ХАЛДНА,  
Г. ШВЕНКЕ, К. ШНИР, Р. Я. ЮГА

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ЗОЛАХ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА ПРИБАЛТИЙСКОЙ ГРЭС

Сланец-кукерсит в основном сжигается для выработки электроэнергии. В Эстонской ССР работающие на этом сланце Прибалтийская и Эстонская ГРЭС за год потребляют около 20 млн. т сланца и дают около 10 млн. т сланцевой золы, которая используется в различных областях народного хозяйства республики: летучая зола электрофильтров является сырьем для строительных материалов, зола циклонов употребляется для известкования кислых почв. Намечается использование сланцевой золы в составе материала для монолитной закладки сланцевых и фосфоритных шахт [1]. Расширение аспектов применения золы делает необходимым более подробное исследование ее состава и свойств.

Макрокомпонентный и минералогический состав сланца-кукерсита и его минеральной части хорошо изучены. Минеральную часть сланца составляют карбонатный и терригенный компоненты. Терригенный представлен кварцем, полевым шпатом, гидрослюдой, хлоритом и аутигенным пиритом. Он тонкодисперсен и характеризуется высокой летучестью. Карбонатный сложен кальцитом и доломитом и менее летуч [2—4]. Гранулометрический состав сланцевых зол электростанций тоже известен [5]. При улавливании летучей золы происходит ее сепарация по крупности частиц, причем самая мелкая достигает четвертого поля электрофильтра и дымовой трубы.

Микроэлементный состав сланца-кукерсита и сланцевых зол изучен гораздо меньше, поскольку содержание в нем многих микроэлементов очень низкое. Геохимики отмечают слабую металлоносность сланца-кукерсита и накопление в нем лишь некоторых подвижных элементов: мышьяка, сурьмы, таллия [6]. Прямым эмиссионным спектральным анализом в золе сланца Ленинградского месторождения определено всего восемь элементов [7]. Для повышения чувствительности этого метода анализа был разработан метод группового концентрирования, который дал возможность определить в золе сланца-кукерсита 13 элементов [8]. Знание макро- и микроэлементного состава дает возможность рассчитать парные корреляции между макро- и микроэлементами. Такие корреляционные связи уже изучены для черных, глинистых и дикионемовых сланцев [9—11].

Целью данной работы было, с одной стороны, определение большого числа микроэлементов в товарном сланце-кукерсите и его минеральной части, а также исследование их распределения в сланцевой золе из различных технологических узлов котельной установки электростанции, а с другой — изучение корреляционных связей между макро- и микроэлементами в сланцевой золе. Работа выполнена на основе научного содружества между Ленинградским государственным университетом (ЛГУ), Таллинским политехническим институтом и Институтом химии АН ЭССР (далее — Институт химии) и по плану меж-

дународного межвузовского сотрудничества между Ленинградским и Гамбургским университетами по теме «Использование ядерно-физических методов в геологии и экологии».

### Экспериментальная часть

Серии из 11 проб были отобраны на Прибалтийской ГРЭС из котла типа ТП-67 (№ 25) в основных технологических узлах — от бункера загрузки товарного сланца до дымовой трубы — при нормальном режиме работы. После тщательного перелопачивания пробы массой в несколько десятков килограмм из нее отбирали представительную среднюю пробу. Сокращение пробы проводили квартованием конуса. После многократных сокращений среднюю пробу (около 0,5 кг) помещали в воздухонепроницаемую тару. Дополнительному помолу подвергали пробы сланца, шлака и золы пароперегревателей. Перед анализом пробы высушивали при температуре 105°C.

Используются высокочувствительные аналитические методы: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), рентгено-спектральный флуоресцентный анализ (РСФА) и его разновидность, связанная с применением эффекта полного отражения первичного пучка (РСФАО). При этом был осуществлен межлабораторный эксперимент — одни и те же пробы анализировали в четырех лабораториях.

Применяемый в ЛГУ метод ИНАА базируется на использовании высокоинтенсивных потоков нейтронов реактора и комплекса из двух детекторов излучения, позволяющих регистрировать наведенную активность в широком диапазоне энергии гамма-излучения. Анализируемые образцы помещали в ампулы из особо чистого кварца, которые укладывали в алюминиевый контейнер, имеющий на стенках и крышках слой кадмия толщиной 1 мм, и облучали в течение 50 ч в потоке нейтронов плотностью  $8 \cdot 10^{13}$  нейтр. см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>. Гамма-спектры измеряли в два этапа — через 6—7 и 25—30 дней после облучения.

Спектры регистрировали с помощью германиево-литиевого детектора и детектора из особо чистого германия. Первый характеризуется энергетическим разрешением 2,5 кэВ по гамма-линии 1333 кэВ радионуклида <sup>60</sup>Со и используется для энергетического диапазона 200—1700 кэВ. Энергетическое разрешение второго детектора — 0,5 кэВ для линии 121,8 кэВ радионуклида <sup>122</sup>Eu, он предназначен для сканирования диапазона 20—600 кэВ. Использовали амплитуд-

Таблица 1

Пределы обнаружения элементов методом ИНАА  $C_{\min}$ , %, и отношения  $C_{\min}$  к кларку элемента в земной коре  $K$

Элемент	$C_{\min}$	$C_{\min}/K$	Элемент	$C_{\min}$	$C_{\min}/K$
Fe	$5 \cdot 10^{-3}$	0,001	Au	$1 \cdot 10^{-7}$	0,2
Rb	$5 \cdot 10^{-4}$	0,03	Sc	$5 \cdot 10^{-6}$	0,005
Cs	$4 \cdot 10^{-6}$	0,01	Co	$2 \cdot 10^{-6}$	0,001
Zn	$2 \cdot 10^{-3}$	0,1	Ni	$6 \cdot 10^{-4}$	0,1
Hg	$1 \cdot 10^{-5}$	1	Th	$4 \cdot 10^{-5}$	0,03
As	$1 \cdot 10^{-4}$	0,6	U	$3 \cdot 10^{-5}$	0,1
Se	$1 \cdot 10^{-5}$	2	Zr	$1 \cdot 10^{-3}$	0,1
Br	$1 \cdot 10^{-4}$	0,5	Hf	$5 \cdot 10^{-6}$	0,05
Sr	$3 \cdot 10^{-3}$	0,1	Ta	$5 \cdot 10^{-7}$	0,005
Ba	$3 \cdot 10^{-3}$	0,05	Cr	$4 \cdot 10^{-4}$	0,05
Sb	$5 \cdot 10^{-6}$	0,1	Mo	$2 \cdot 10^{-4}$	2
Ag	$2 \cdot 10^{-6}$	0,3	Ir	$2 \cdot 10^{-7}$	0,2

ный анализатор импульсов на 4096 каналов; обработку спектрометрической информации и подсчет концентраций осуществляли с помощью мини-ЭВМ. В качестве многоэлементных эталонов были взяты стандартные образцы горных пород СССР и США: «гранит СГ-1», «трапп СТ-1», «габбро СГД-1», «базальт ВСР-1», «андезит АГВ-1». Кроме того, содержание некоторых элементов определяли по методике внутренних стандартов.

В ЛГУ методом ИНАА в пробах сланцевой золы были измерены содержания 32 элементов. По критерию  $3\sqrt{N\phi}$ , где  $N\phi$  — фон измеряемых спектров в области соответствующего пика аналитической гамма-линии, были рассчитаны значения пределов обнаружения, а затем определены их отношения к средним содержаниям элементов в земной коре по А. П. Виноградову [12] (табл. 1).

В Институте физики Научно-исследовательского центра в Геестакте, ФРГ (ГКСС, далее — Институт физики) применение метода ИНАА имеет свои особенности. Поскольку ядерный реактор находится в непосредственной близости от лаборатории нейтронно-активационного анализа, все пробы облучали нейтронами дважды. Первое облучение — кратковременное (5 мин) — осуществляли при плотности потока тепловых нейтронов  $(4,4-8,4) \cdot 10^{12}$  нейтр. см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>. Образцы массой 50—70 мг анализировали в несколько этапов — после различной по длительности выдержки (от 4 мин до 18 ч) после облучения. Содержание элементов определяли абсолютным и относительным методом. Для абсолютного метода использовали никелевый моностандарт, когда поток надтепловых нейтронов контролируется путем облучения золотой фольги. Относительные измерения основаны на использовании многоэлементных стандартных образцов Национального бюро стандартов США: «уголь NBS 1632a» и «вещество городских аэрозолей NBS 1648». После кратковременного облучения определяли элементы, радиоактивные изотопы которых имеют малый период полураспада.

Второе облучение образцов — длительное — продолжалось 12 ч. Анализируемые и стандартные образцы массой около 70 мг находились в кварцевых ампулах, плотность потока тепловых нейтронов —  $6,5 \cdot 10^{13}$  нейтр. см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>. После второго облучения измерения делались в два этапа — через 3—8 и 26—35 дней после активации, время измерения спектров — от 4 до 12 ч. Для абсолютных измерений были взяты следующие моностандарты: железо, цирконий, золото. Относительные измерения проводили с теми же стандартными образцами, что и при кратковременном облучении. Методом ИНАА в Институте физики были определены содержания 38 элементов.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с многократным отражением первичного пучка (РСФАО) разработан в Институте физики [13] и успешно применяется там для исследования микроэлементного состава различных объектов. Источник излучения — рентгеновская трубка с молибденовым или вольфрамовым анодом, отражатели и подложки для образцов изготовлены из полированного кварца. Из тонко измельченных проб готовят взвесь, делят ее на две части, и к одной из них добавляют стандартный раствор с известным содержанием растворенных элементов. Взвеси наносят на кварцевые подложки и высушивают. Толщина анализируемых образцов составляет несколько микрометров. Углы между узким коллимированным первичным пучком и плоскостями поверхности отражателей и подложки очень малы — всего несколько минут, что обеспечивает полное отражение первичного пучка. Таким образом резко снижается вклад рассеянного излучения в фон измеряемых полупроводниковым детектором спектров. Это увеличивает отношение полезных сигналов к фону

и соответственно понижает пределы обнаружения элементов. Описанным методом в пробах сланцевой золы и сланца были определены содержания 23 элементов.

В Институте химии методом РСФА определены макрокомпоненты и девять микроэлементов, причем микрокомпоненты — на рентгенофлуоресцентном анализаторе АРФ-6. Эффект матрицы учитывали по некогерентно рассеянному на пробе излучению, которое получали с помощью рентгеновской трубки с серебряным анодом в режиме 30 кВ и 60 мА.

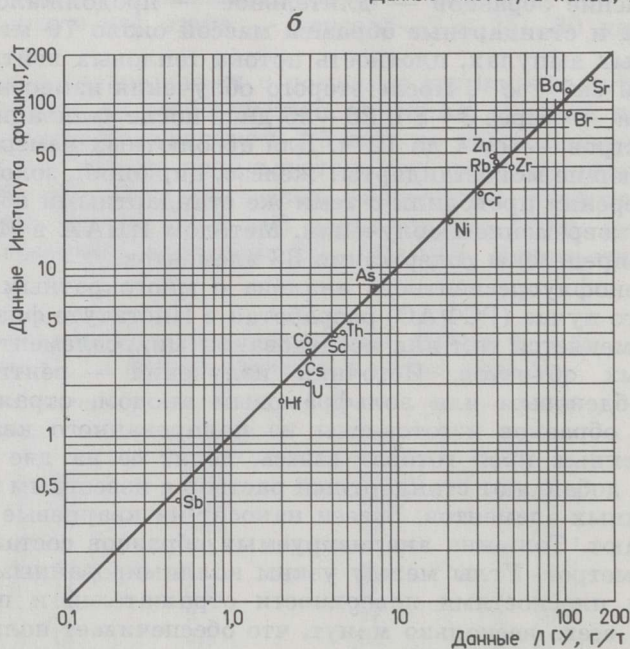
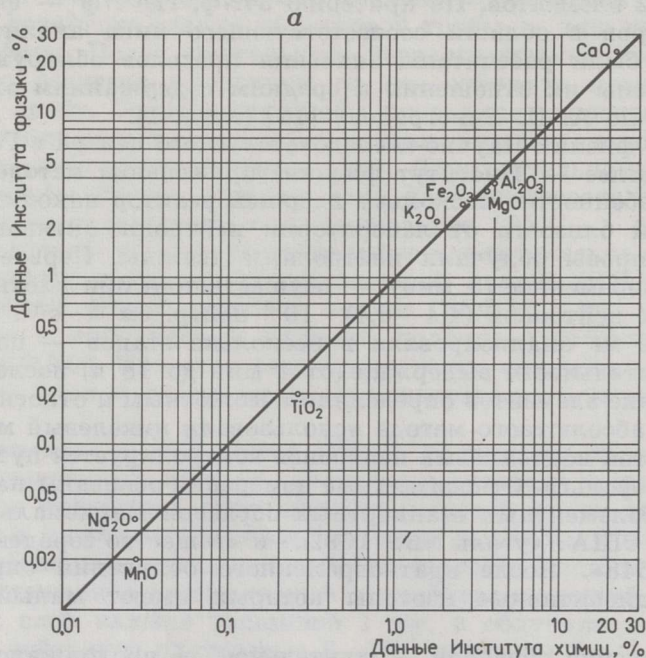


Рис. 1  
Интеркалибровка содержания макрокомпонентов (а) и микроэлементов (б) в сланце-кукерсите,  $K=1$

## Содержание макрокомпонентов в сланце-кукерсите и его золе, %

Проба	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	П.п.л.	Σ
Сланец-кукерсит	13,88	0,26	3,9	2,47	0,05	3,49	21,48	0,04	1,68	0,07	0,88	51,75	99,95
Шлак	23,28	0,36	6,02	4,08	0,08	3,19	45,33	0,07	2,21	0,11	1,33	14,57	100,63
Зола пароперегревателей	27,76	0,47	7,55	5,3	0,09	3,16	45,35	0,09	3,36	0,13	1,69	4,80	99,76
Зола циклонов	27,22	0,47	7,45	5,52	0,08	3,15	44,22	0,09	2,74	0,13	2,21	6,73	100,2
K <sub>с</sub>	0,98	0,99	0,99	1,04	0,89	1	0,97	1	0,81	1	1,3		
Зола электро-фильтров:													
I K <sub>с</sub>	26,76	0,46	7,26	5,24	0,08	2,93	43,43	0,09	3,36	0,12	2,5	8,22	100,5
II K <sub>с</sub>	0,96	0,97	0,96	0,99	0,89	0,93	0,96	1	1	0,92	1,48		
III K <sub>с</sub>	32,03	0,56	8,59	5,15	0,07	2,83	36,26	0,12	5,41	0,13	1,35	6,89	99,58
IV K <sub>с</sub>	1,15	1,18	1,14	0,97	0,78	0,89	0,8	1,33	1,61	1	0,8		
K <sub>с</sub>	32,70	0,59	8,91	5,19	0,07	2,66	35,35	0,13	6,09	0,15	1,48	6,29	99,61
K <sub>с</sub>	1,18	1,07	1,18	0,98	0,78	0,84	0,78	1,44	1,81	1,15	0,87		
IV K <sub>с</sub>	32,53	0,61	9,30	5,16	0,07	3,05	33,5	0,15	6,94	0,16	1,11	6,19	98,21
K <sub>с</sub>	1,17	1,28	1,23	0,97	0,78	0,96	0,74	1,67	2,06	1,23	0,66		
Зола дымовой трубы													
K <sub>с</sub>	—	0,48	8,82	4,20	0,04	1,96	30,45	0,17	6,84	—	—	—	—
K <sub>с</sub>	—	1	1,17	0,79	0,45	0,62	0,67	1,94	2,03	—	—	—	—

Примечание. K<sub>с</sub> — коэффициент обогащения микроэлементом летучих зол, рассчитанный относительно содержания данного микроэлемента в золе пароперегревателя; I, II, III и IV — поля электрофильтра (здесь и в таблицах 3—5).

Содержание легколетучих микроэлементов в сланце-кукереците и его золе, г/т

Проба	As	Sb	Se	Cl	Br	Rb	Cs	Pb	Zn	Cd	Hg
Сланец-кукерсит	7,6	0,47	<0,1	1850	100	39,05	2,32	23,5	48,7	4	<0,1
K <sub>с</sub> *	1,15	0,23	0,16	11,56	16,6	0,19	0,19	0,29	0,61	133	
Шлак	9,16	0,41	0,1	330	23,6	42,5	1,81	13	81,5		<0,1
Зола пароперегревателей	8,35	0,47	0,2	565	27,9	62,8	3,1	39,5	72	6	<0,1
Зола циклонов	7,43	0,48	0,15	1760	135	57,5	2,53	56,5	61	2	<0,1
K <sub>с</sub>	0,89	1,02	0,75	3,11	4,83	0,91	0,82	1,43	0,84		
Зола электрофильтров:											
I K <sub>с</sub>	18,26	0,62	0,3	1960	225	68,7	4,06	42	70,7	—	<0,1
II K <sub>с</sub>	2,19	1,32	1,5	3,47	8,06	1,09	1,31	1,06	0,98	—	
III K <sub>с</sub>	28,8	1,31	1	4250	541	120	7,9	97,5	116	—	<0,1
IV K <sub>с</sub>	3,45	2,79	5	7,52	19,4	1,91	2,55	2,47	1,61	—	
K <sub>с</sub>	32,3	1,42	0,95	4540	640	134	9,33	113,5	135,3	—	<0,1
K <sub>с</sub>	3,87	3,02	4,75	8,03	22,9	2,13	3	2,87	1,88	—	<0,1
K <sub>с</sub>	37,7	1,76	0,7	5040	760	157,5	10,35	121,5	140,3	—	<0,1
K <sub>с</sub>	4,51	3,74	3,5	8,92	27,2	2,51	3,34	3,07	1,95	—	
Зола дымовой трубы	45,13	1,63	0,6	7600	685	167,75	10,8	163,5	183,6	—	<0,1
K <sub>с</sub>	5,4	3,47	3	13,45	24,55	2,67	3,48	4,14	2,55	—	

\* K<sub>с</sub> — коэффициент обогащения микроэлементом сланца-кукерецита, рассчитанный относительно кларкового содержания микроэлемента в земной коре [12] (здесь и в таблицах 4 и 5).

Содержание умереннолетучих микроэлементов в сланце-кукереците и его золе, г/т

Проба	Sr	Ba	Sc	Y	Ga	Co	Ni	Cu	Ag	Au
Сланец-кукерецит	150,75	140	4,2	5,4	8	2,9	21	17	0,1	0,01
К <sub>к</sub>	0,33	0,17	0,42	0,18	0,27	0,14	0,22	0,3	1	10
Шлак	334	153	5,8	11,6	9	4,1	29	24,5	0,1	0,005
Зола пароперегревателей	339	214	6,8	13,2	9	4,8	30	23	0,15	0,006
Зола циклонов	344	205	7,1	14	5	4,9	28,5	23	0,15	0,003
К <sub>к</sub>	1,01	0,96	1,04	1,06	0,55	1,02	0,95	1	1	0,5
Зола электрофильтров:										
I К <sub>к</sub>	332	204	7,5	12	7	5,2	35	13	0,2	0,005
II К <sub>к</sub>	291	235	1,1	0,91	12	1,08	1,16	0,56	1,33	0,83
III К <sub>к</sub>	262	1,1	1,16	1,06	12	5,8	38	19	0,4	0,007
IV К <sub>к</sub>	257	257	8,1	15	12	1,21	1,27	16	2,66	1,16
К <sub>к</sub>	0,77	1,2	1,19	1,14	12	6,1	38	16	0,5	0,01
К <sub>к</sub>	257	252	8,2	18	21	1,27	41	18	3,33	1,66
К <sub>к</sub>	0,76	1,18	1,2	1,36	2,33	1,31	1,37	0,78	0,5	0,01
Зола дымовой трубы	259	256	8,3	17	21	6,4	53	33	0,5	0,019
К <sub>к</sub>	0,76	1,2	1,22	1,29	2,33	1,33	1,77	1,43	3,33	3,16

Содержание труднолетучих микроэлементов в сланце-кукерсите и его золе, г/т

Проба	Th	U	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Ir
Сланец-кукерсит	3,4	2,9	49	1,8	28	4,5	1	37,5	3	0,6	0,002
К <sub>к</sub>	0,31	0,91	0,24	0,3	0,21	0,22	0,28	0,37	1,5	0,3	—
Шлак	5,9	5,5	74	2	34	7	0,8	53,5	5,5	0,8	—
Зола паропере- гревателей	8,3	5,5	94	2,8	49	9	1	38,7	5	1,8	—
Зола циклонов	7,4	5,1	104	3,1	60,5	9,2	1,1	47	6,25	2,2	—
К <sub>к</sub>	0,89	0,93	1,11	1,11	1,23	1,02	1,1	1,21	1,25	1,22	—
Зола электро- фильтров:											
I К <sub>к</sub>	8,5	4,9	98	2,9	45,4	10,5	1,5	48,6	7	—	—
II К <sub>к</sub>	1,02	0,89	1,04	1,03	0,93	1,17	1,5	1,25	1,4	—	—
III К <sub>к</sub>	9,1	7,5	122	3,4	59	10,5	1,5	65,9	10,3	—	—
IV К <sub>к</sub>	1,1	1,36	1,3	1,21	1,2	1,17	1,5	1,7	2,06	—	—
К <sub>к</sub>	8,3	5,2	120	3,4	61	11	1,7	77,9	9,7	—	—
К <sub>к</sub>	1	0,94	1,28	1,21	1,24	1,22	1,7	2,01	1,94	—	—
К <sub>к</sub>	9,2	5,9	157	3,7	89	12	1,8	78,6	11,3	—	—
К <sub>к</sub>	1,11	1,07	1,67	1,32	1,81	1,33	1,8	2,03	2,26	—	—
Зола дымовой трубы	10,6	5,8	120	3,6	39	11	1,9	85,83	12,3	—	0,002
К <sub>к</sub>	1,28	1,05	1,28	1,28	0,79	1,22	1,9	2,22	2,46	—	—



Межлабораторный эксперимент проведен по всем пробам серий; в данной статье приведены результаты по сланцу-кукерситу. Макрокомпоненты определены методом ИНАА в Институте физики и методом РСФА в Институте химии (рис. 1, а), микроэлементы — методом ИНАА в Институте физики и ЛГУ (рис. 1, б). Налицо хорошая сходимость результатов. Для большинства определенных микроэлементов погрешность воспроизводимости не превышает 10—15%.

Хотя серии проб отбирались с промежутком в два месяца, они оказались очень сходными как по макрокомпонентному, так и по микроэлементному составу, поэтому все данные приводятся по одной серии.

Содержания макрокомпонентов и микроэлементов, коэффициенты обогащения микроэлементами сланца-кукерсита и летучих зол, рассчитанные соответственно относительно кларковых содержаний микроэлементов в земной коре [12] и содержаний в золе пароперегревателя, приведены в таблицах 2—5. Данные по золам пароперегревателей и циклонов представляют собой средние значения проб, отобранных из правого и левого агрегатов. Предполагая, что микроэлементы присутствуют в сланцевой золе главным образом в форме оксидов, мы условно разделили микроэлементы на три группы по степени летучести (таблицы 3—5 и рис. 2). Концентрации многих из них раньше не определялись, а установленные нами содержания элементов, определявшихся ранее в пробах сланца-кукерсита (Ni, Cr, Zr, Cu, V, Pb,

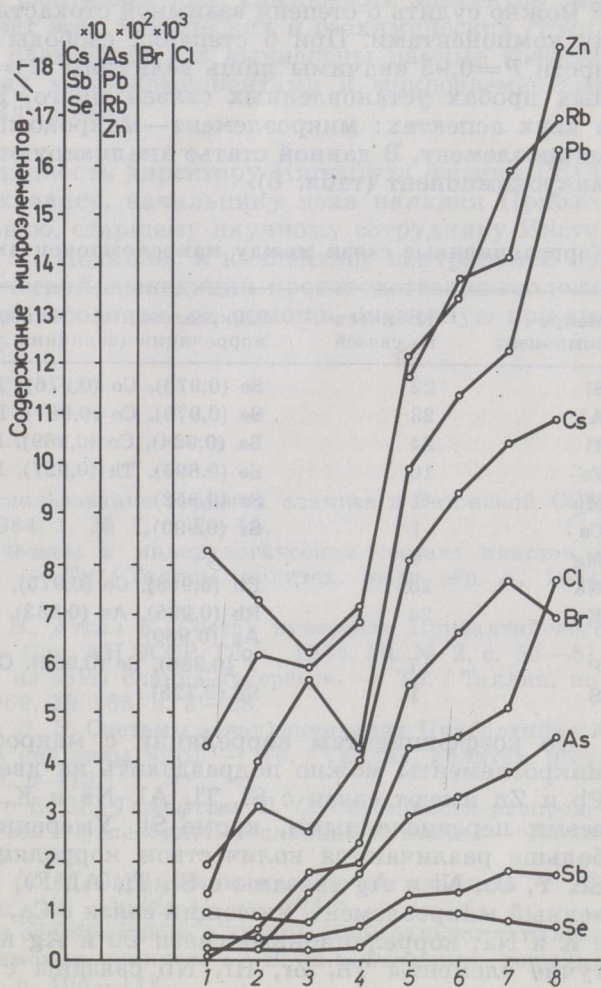


Рис. 2  
Содержание высоколетучих микроэлементов в шлаке (1) и сланцевой золе пароперегревателя (2), циклона (3), I, II, III и IV полей электрофилтра (4—7 соответственно), дымовой трубы (8)

Sr и Ba), хорошо согласуются с данными для проб сланца-кукерсита Ленинградского месторождения сланцев [7].

## Обсуждение результатов

Шлак, золы пароперегревателей и циклонов близки по макрокомпонентному составу и заметно обогащены кальцием. Пылевидные золы полей электрофильтров и дымовой трубы постепенно обогащаются Si, Ti, Al, Na и K, вероятно, за счет элементов летучего терригенного компонента. В то же время в этих золах уменьшается содержание Ca, Mg и Mn, что может быть связано с меньшей летучестью карбонатного компонента. Содержание железа меняется мало. Два неметалла — фосфор и сера — различаются как количеством, так и распределением: фосфор распределен во всех золах равномерно, повышенное содержание серы в золе первого поля электрофильтра может быть связано с ее осаждением из дымовых газов при охлаждении.

В сланце-кукерсите и шлаке повышено содержание As, Cl, Br и Cd. Летучая зола значительно обогащается легколетучими элементами и в меньшей степени — умереннолетучими и труднолетучими. Исключение составляет Sr, концентрация которого уменьшается.

Парные коэффициенты корреляции были рассчитаны для 11 макрокомпонентов и 28 микроэлементов золы электростанции. По величине  $R$  можно судить о степени взаимной стохастической зависимости между компонентами. При 6 степенях свободы и доверительной вероятности  $P=0,95$  значимы лишь величины  $R \geq 0,707$  [14]. В исследованных пробах установленных связей много. Их можно рассматривать в двух аспектах: микроэлемент—макрокомпонент и микроэлемент—микроэлемент. В данной статье анализируются связи микроэлемент—макрокомпонент (табл. 6).

Таблица 6

### Корреляционные связи между макрокомпонентами и микроэлементами

Макрокомпонент	Количество связей	Микроэлементы с наибольшим коэффициентом корреляции (величина дана в скобках)
Si	22	Se (0,976), Co (0,976), Th (0,953), Nb (0,952)
Al	23	Se (0,978), Co (0,987), Ba (0,963), Nb (0,967)
Ti	24	Ba (0,984), Co (0,989), Hf (0,973), Nb (0,961)
Fe	10	Se (0,896), Th (0,927), Nb (0,872)
Mn	1	Sr (0,952)
Ca	1	Sr (0,990)
Mg	0	—
Na	23	Rb (0,948), Co (0,975), Zr (0,981), Mo (0,957)
K	24	Rb (0,995), As (0,962), Sb (0,969), Pb (0,964), Ag (0,980)
P	17	Y (0,986), Se (0,930), Co (0,940), Zr (0,928)
S	1	Sr (0,725)

По коэффициентам корреляции с макроэлементами легколетучие микроэлементы можно подразделить на две группы: Rb, Cs, As, Sb, Pb и Zn имеют связи с Si, Ti, Al, Na и K, тогда как Cl и Br — со всеми перечисленными, кроме Si. Умереннолетучие микроэлементы больше различаются количеством корреляционных связей. Так, Ba, Sc, Y, Co, Ni и Ag связаны с Si, Ti, Al, Fe, Na, K и P; Sr — единственный микроэлемент, имеющий связи с Ca, Mn и S; Ga связан только с K и Na; корреляционные связи Cu и Ag не обнаружены. Труднолетучие элементы Th, Zr, Hf, Nb связаны с Si, Ti, Al, Fe, Na, K и

R, а Ta, Cr, Mo и V — со всеми перечисленными, кроме Fe. U имеет корреляционные связи только с Si, Ti и Al.

Итак, почти все микроэлементы связаны с элементами глинистых материалов терригенного компонента, и только Sr зависит от карбонатного компонента. При этом коэффициенты обеднения Ca и Sr очень близки. Особенности распределения микроэлементов между шлаком и летучими золами обусловлены, по-видимому, схемой сжигания сланца в котельных установках электростанции, и, следовательно, информация о распределении микроэлементов может служить новой качественной характеристикой этой системы. Знание такой характеристики необходимо, в частности, при исследовании возможности извлечения тех или иных микроэлементов из сланцевой золы, а также при ее целенаправленном использовании.

## Выводы

1. Многоэлементный анализ пригоден для исследования любого вида твердого топлива (без его озоления), базируется на высокочувствительных методах и позволяет эффективно контролировать эволюцию элементного состава золы на всех стадиях технологического процесса золоулавливания.
2. Число определяемых в сланцевой золе химических элементов значительно расширено за счет всех химических и геохимических групп. По результатам анализа сланцевых зол вычислены парные коэффициенты корреляции между макрокомпонентами и микроэлементами и установлены связи между ними.

Авторы выражают благодарность директору Института физики ГКСС (ФРГ) профессору В. Михаэлису, начальнику цеха наладки Прибалтийской ГРЭС А. Г. Соловью, старшему научному сотруднику Института химии АН ЭССР И. К. Иоханнес и коллективу центральной лаборатории опытно-методической экспедиции производственно-геологического объединения «Севзапгеология» за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А., Эпик И. Использование горючих сланцев в Эстонской ССР. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 7—15.
2. Торпан Б. К. О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукуерита. — Тр. / Таллин. политех. ин-т; сер. А, 1954, № 57, с. 22—31.
3. Вингисаар П., Каттай В., Угсал К. Состав кукуерита Прибалтийского сланцевого бассейна. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1984, 33, № 2, с. 55—61.
4. Кикас В. Х. Вяжущие из золы сланца-кукуерита. — Тр. / Таллин. политех. ин-т; сер. А, 1959, № 168, с. 5—28.
5. Кикас В. Х., Когерман Э. Э. Системы золоулавливания Прибалтийской ГРЭС и получаемые на ней виды золы. — Тр. / Таллин. политех. ин-т; сер. А, 1968, № 272, с. 3—13.
6. Иванов В. В., Поплавко Е. М., Тимофеева О. С. Особенности распределения элементов-примесей в углеродистых сланцах Эстонии. — Геохимия, 1984, № 6, с. 903—912.
7. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983, с. 144. *microcl. de sordides en. oblaste immergebiles*
8. Иоханнес Э. Я. Методы спектрального и химико-спектрального анализа кукуеритов и диктионемовых сланцев. — В кн.: Формации горючих сланцев. Таллин, 1973, с. 105—112.

9. Калмурзаев К. Е., Дегыненко Л. А. О корреляционных связях химических элементов в породах черных сланцев. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия; вып. 7, кн. 2. М., 1981, с. 62—68.
10. Armands G. Geochemical Studies of Uranium, Vanadium and Molybdenum in Swedish Alum Shale. — Stockholms Contr. Geol., v. 27, Stockholm, 1972—1973, p. 3—88.
11. Халдна Ю. Л., Палвадре Р. Ю., Ахелик В. Р. и др. Корреляционные связи между химическими элементами в диктионемовых сланцах. — Химия тв. топлива, 1984, № 4, с. 23—27.
12. Краткий справочник по геохимии. — М., 1977, с. 49—50.
13. Schwenke H., Knoth I. Highly sensitive energy dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exsiting beam. — Nucl. Instr. Methods, 1982, 193, p. 239—243.
14. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. — М., 1969, с. 210.

Представил А. Я. Аарна

Таллинский политехнический институт

Ленинградский государственный университет

Институт физики Научно-исследовательского центра  
г. Геестахт, ФРГ

Институт химии

Академии наук Эстонской ССР

г. Таллин

Поступила в редакцию

3. 07. 1985

L. I. PETS, P. A. VAGANOV, J. KNOTH, Ü. L. HALDNA,  
H. SCHWENKE, C. SCHNIER, R. J. JUGA

#### MICROELEMENTS IN OIL-SHALE ASH OF THE BALTIC THERMOELECTRIC POWER PLANT

In the Estonian SSR oil-shale ash from local power plants is used in the building materials industry and for liming acid soils. Its ever increasing application suggests the need for a better knowledge of the composition of microelements contained in it.

Ash samples were taken from all main aggregates of ash collection systems. The use of high-sensitive methods of analysis enabled us to considerably increase the number of the elements to be determined, while all chemical and geochemical groups were involved. The methods used are suitable for analysis of all types of solid fuels. Analysis showed the composition of micro- and macroelements to undergo changes (Tables 2—5, Fig. 2). That may be due to the volatility of different terrigenous and carbonate components of ash. The terrigenous component is more volatile that leads to enrichment of ash with micro- and macroelements. The latter include Si, Al and Ti.

On the basis of data obtained the relationship between micro- and macroelements was established and their correlation factors were calculated.

Tallinn Polytechnical Institute

Leningrad State University

Research Centre,

Institute of Physics

Gehstadt (FRG)

Academy of Sciences of the Estonian SSR,

Institute of Chemistry

Tallinn