

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA  
**TOIMETISED**

**ИЗВЕСТИЯ**

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

**PROCEEDINGS**

OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR

**KEEMIA  
ХИМИЯ**  
CHEMISTRY

**36 | 2**

**1987**

УДК 622.337.2+553.493.5

O. KIRRET, **R. KOCH**, L. RÜNDAL

## VILLANDI—LAHEKÜLA LEIUKOHTADE DIKTÜONEEMAKILDA OMADUSTEST JA KEEMILISEST KOOSTISEST

Artikkel on lühikokkuvõte uurimistöödest, mille tegi Keemia Instituudi rikastusprotsesside sektor Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakilda mõnede geokeemiliste omaduste ja makro- ning mikrokomponentse koostise selgitamiseks 1960. aastatel. Uurimiseks saadi puursüdamikud Eesti NSV Geoloogia Valitsuselt. Praegune kirjutus on jätk varem avaldatud artiklitele [1–5].

Uurimistöödeks oli kasutada 12 puursüdamikku (36 proovi) Villandi—Laheküla leiukohtadest, mille ulatus läänest itta oli 34 km. Leiukohtade paremaks iseloomustamiseks puuriti nagu varemgi nihästi lääne—idakuu ka põhja—ida-suunaliselt. Mikrokomponentidest määrati 9 elemendi — titaani, vanaadiumi, nikli, koobalti, vase, tsingi, plii, molübdeeni ja indiumi kontsentratsioon. Makrokomponentidest määrati orgaanilise aine, püriitväävli (ka püriidi), räni ( $\text{SiO}_2$  kujul), alumiiniumi, kaaliumi, kaltsiumi, magneesiumi ja raua sisaldused (tab. 1).

Ränidioksiidi, alumiiniumi, kaaliumi, kaltsiumi, magneesiumi ja raua sisaldus määrati klassikalise kvantitatiivse analüüsi meetodeil [6]. Hajutatud ja haruldaste elementide sisaldus määrati varem kasutatud meetodeil [5]. Uuena esineb indium, mille kontsentratsioon määrati polarograafiliselt. Indiumi esinemist Eesti NSV päritoluga püriidi kristallides on uurinud H. Palmre [7].

**Orgaaniline aine.** Orgaanilise aine sisalduse määramiseks diktüoneemakildas kasutati O. Kirreti, R. Kochi ja L. Ründali valemit [5]. Villandi—Laheküla leiukoha diktüoneemakildas on orgaanilise aine keskmine sisaldus 11.48%.

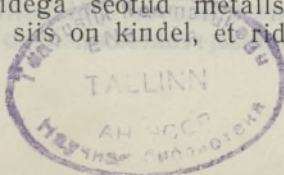
**Põlemisväärtus.** Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakilda põlemisväärtus varieerub 766—1143 kcal kilogrammi kohta. Leiukoha keskmine on 962.5 kcal/kg.

**Väävel. Püriidi tekkeloost.** Diktüoneemakildas esinevad järgmised seotud väävli liigid: sulfiid- (metallsulfiidid ja püriit, keemilise nimetusega raudpersulfiid), sulfaat- ja orgaaniline väävel. Püriit- ehk raudpersulfiidväävli sisaldus on toodud tabelis 1 ja 2, teiste väävliliikide sisaldus tabelis 2.

Varasemates töodes [1–5] ei arvestatud plii, vase, koobalti, mangaani, nikli, tsingi, vanaadiumi ja molübdeeniga seotud väävli, kuna puudusid andmed nimetatud ainete sisalduse kohta kildas.

Diktüoneemakilda üldväävel määrati Eschka meetodil. Sulfaate ja püriitse väävli määramiseks kasutati B. Torpani poolt modifitseeritud Powell-Parri meetodit. Metallsulfiidide määramiseks arvutati hajutatud ja haruldaste metallidega (Ni, Cu, Zn, Pb, V, Mo) seotud sulfiidse väävli hulk. Orgaanilise ainega seotud väävli kogus arvutati üldväävlist püriitse (raudpersulfiidse) + metallsulfiidse + sulfaate väävli lahutamiseks.

Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakilda keskmiseks väävli sisalduseks leiti 4.57%. Tabelis 2 on toodud erinevate väävliliikide esinemine Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakildas, milles kõige enam on püriitväävli, järgneb sulfaat-, orgaaniliselt seotud väävel ning haruldaste ja hajutatud metallidega seotud metallsulfiidväävel. Kuna keskkond oli  $\text{H}_2\text{S}$  tõttu taandav, siis on kindel, et rida lahuseis olevaid



## Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakilda omadustest

Puur- augu nr.	Puurimis- sügavus m	Puur- süda- miku paksus m	Pöle- mis- vää- rtus Q kcal/kg	%			
				Orgaa- niline aine	Püriitväävel	SiO <sub>2</sub>	Al
79	14.20—17.00	2.80	868	10.39	3.92 (8.47)*	—	4.94
93	10.60—12.70	2.10	963	11.53	2.39 (5.14)	55.75	5.67
84	15.35—17.40	2.05	834	9.99	4.02 (8.65)	54.73	5.47
99	24.35—26.40	2.05	1065	12.76	3.66 (7.90)	55.71	5.98
101	24.90—26.80	1.90	1106	13.25	2.54 (5.49)	52.74	6.66
103	18.10—20.30	2.20	969	11.61	3.18 (6.87)	—	5.26
113	17.25—19.00	1.75	1143	13.16	3.54 (7.65)	50.93	5.15
107	14.80—16.40	1.60	841	10.07	1.00 (2.16)	—	4.56
133	11.70—12.80	1.10	956	11.45	4.50 (9.68)	—	4.62
119	18.00—19.90	1.90	766	9.17	3.70 (7.99)	—	4.73
123	19.20—20.25	1.05	1070	12.81	4.84 (10.45)	—	4.62
131	18.50—19.65	1.15	969	11.61	2.69 (5.81)	—	4.93
Keskmine		1.80	962.50	11.48	3.33 (7.18)	53.97	5.21

\* Püriit protsentides.

metallioone oli madalamas oksüdatsiooniastmes, järelkult sadestusid mere mudavetes, kus lahuse pH oli suurem kui 8, PbS, CuS, NiS, CoS, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, tõenäoliselt ka MnS.

Seoses väävl eri liikidega väärib tähelepanu püriidi kui mineraali ehk keemilise ühendi raudpersulfiidi, nomenklatuurse nimetusega rauddisul-

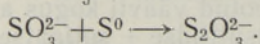
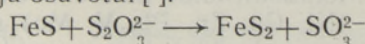
fiidi  $\text{Fe} \begin{matrix} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{matrix}$  tekkeprobleem, millest lühidalt järgnevas.

Reaktsioonivõimelise raua all mõistetakse Fe<sup>3+</sup> ühenditena merre suununud oksiide, hüdroksiide FeOOH või oksiidhüdraate Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ja Fe<sup>2+</sup> ühendeid ning väga vähesel hulgal esinevat FeS [8].

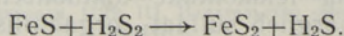
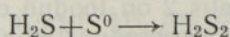
Meres bakteriaalse sulfaatreduktsiooni tagajärjel tekkinud divesinik-sulfiidi reageerimisel reaktsioonivõimelise rauaga viiakse viimane kolloidse raudmonosulfiidina (FeS-ina) mudavee setetesse. Moodustunud mineraal on tuntud hüdrotroiliidina. Selle koostisvalem on FeS·nH<sub>2</sub>S või FeS·nH<sub>2</sub>O [9, 10, 11, 12].

On avastatud veel rida kristallstruktuurilt erinevaid raudsulfiidmine-  
raale. Hüdrotroiliite tuleb pidada lähteaineks amorfse kolloidse loomuga kristalsetele sulfiididele (makkinoviit, kansiit, greigiit). Neist makkinoviiti on leitud sulfiidide koostises praegusaja setetes [8].

On tehtud mitmeid ettepanekuid reaktsioonimehhanismide kohta, et seletada ookeani mudavetes tekkinud FeS-i püriidistumist elementaarse väävl S<sup>0</sup> osavõtul vesilahuseis püriidiks ehk keemiliseks ühendiks raudpersulfiidiks FeS<sub>2</sub>. Esimene reaktsioon arvatakse kulgevat tiosulfaadi kui elementväävl ülekandja osavõtul [8]:



Teine reaktsioon kulgevat disulfaani H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> osalusel [13]:

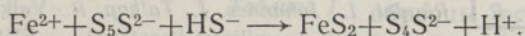


Kolmas reaktsioon toimuvat polüsulfiidioonide S<sub>4</sub>S<sup>2-</sup> ja S<sub>5</sub>S<sup>2-</sup> osa-  
võtul [14]. Püriidistumise reaktsioon näeb välja järgmine:

ja keemilisest koostisest arvatuna absoluutkuivale ainele

Tabel 1

				g/t								
K	Ca	Mg	Fe	Ti	V	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Mo	In
—	0.73	—	4.31	2900	399		86	92	243	307	263	6.0
5.41	0.64	0.42	4.14	3375	269		54	68	190	190	323	4.8
4.77	0.67	0.30	5.31	3723	348		84	87	144	108	254	4.5
5.18	0.66	0.42	4.94	3872	367		57	54	195	280	269	5.4
5.28	0.75	0.24	4.33	3905	499		67	71	133	414	423	5.0
—	0.63	—	4.40	3723	215	13.0	141	86	362	150	377	5.4
4.76	0.86	0.25	5.07	3535	554		58	78	124	366	472	4.7
—	0.69	—	3.57	3381	544		58	58	186	193	404	4.6
—	0.70	—	4.23	2895	463		75	59	513	197	427	5.3
			3.74	2784	441		86	65	164	167	548	5.9
			4.26	2900	410		114	60	364	203	510	6.1
			3.78	3096	394		100	69	328	156	587	4.4
5.08	0.70	0.33	4.34	3341	408.6		81.7	70.6	245.5	227.6	388.1	5.18



Kõik tänapäeval esitatud püriidi tekkereaktsioonide mehhanismid väidavad elementväävli sisseviimist raudsulfidi molekuli. Vaatamata sellesuunalistele aktiivsetele uurimistöödele ei saa kaua tuntud ja laialt levinud mineraali — püriidi — tekkemehhanismi looduslikes protsessides, eriti nüüdisaegsetes meresetetes lõplikult lahendamaks lugeda [8], kuna paljusid püriidistumise aspekte pole selgitatud.

Tabel 2

Erinevate väävliliikide esinemisest Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakildas

Puuraugu nr.	Üldväävel	Orgaaniline väävel	Sulfaatväävel	Sulfiidväävel	
				Metall-sulfiid	Püriit või persulfiid
79	5.15	0.18	0.97	0.082	3.92
93	3.55	0.22	0.87	0.066	2.39
84	5.29	0.18	1.02	0.068	4.02
99	4.61	0.29	0.63	0.072	3.66
101	3.74	0.24	0.86	0.096	2.54
103	4.38	0.26	0.86	0.079	3.18
113	4.97	0.23	1.10	0.102	3.54
107	1.99	0.15	0.74	0.097	1.00
133	5.80	0.20	1.01	0.087	4.50
119	4.88	0.13	0.95	0.098	3.70
123	6.46	0.23	1.30	0.093	4.84
131	4.02	0.18	1.05	0.104	2.69

Keskmine 4.57 0.20 0.95 0.087 3.33

### Järeldused

1. Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakilda kihi paksus lääne—ida suunas aheneb kuni 1.05 meetrini, põlemisväärtus on vähenenud 962.50 kcal/kg, samuti orgaanilise aine sisaldus 11.48%, püriitväävli sisaldus on tõusnud 3.33% (püriiti 7.18%), ränidioksiidi ja teiste makrokomponentide (Al, K, Ca, Mg, Fe) sisaldus on jäänud samasse suurus-

järku, milles on läänepoolsete leiukohtade diktüoneemakilda makrokomponentide sisaldus.

2. Villandi—Laheküla leiukohtade diktüoneemakilda hajutatud ja haruldaste elementide sisalduse kohta võib öelda järgmist: läänest itta suundumisel suureneb V, Zn, Mo, väheneb aga Ti, Cu, Pb sisaldus, peaaegu samaks jääb Ni ja In sisaldus.

3. Settekivimites laialt levinud mineraali — püriidi — ja temale vastava keemilise ühendi raudpersulfiidi tekkemehhanismide kohta pole olemas täit selgust.

#### KIRJANDUS

1. Kirret, O., Gerassimov, N., Tikk, A. Diktüoneema kiltkivi termilisest lagundamisest. — Rmt.: Teaduslik-tehniline kogumik. 10. Tln., 1948, 47—59.
2. Куррет О. Г., Поликарпов Н. К., Луцковская Н. Л., Валдек Р. Г., Эйзен Ю. И. О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР. — Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, VI, № 2, 170—183.
3. Kirret, O., Koch, R., Ründal, L. Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas sisalduva kerogeeni keemilisest koostisest. — ENSV TA Toim. Tehn. ja füüs.-matem. tead. seeria, 1959, VIII, nr. 4, 243—255.
4. Пелекис Л., Пелекис З., Тауре И., Куррет О., Раявее Э. Инструментальный нейтронно-активационный анализ диктионемового сланца Маардуского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 161—164.
5. Kirret, O., Koch, R., Ründal, L., Johannes, I., Talkop, R. Valkla—Tsitre ja Toolse diktüoneemakilda omadustest ja keemilisest koostisest. — ENSV TA Toim. Keem., 1986, 35, nr. 4, 237—244.
6. Гиллебранд В. Ф., Лендль Г. Е. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1957.
7. Пальме Х. Заметки о встречаемости индия в притовых кристаллах палеозойских отложений Эстонской ССР. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1976, 25, № 3, 245—247.
8. Волков И. И. Океанология. Химия океана. 2. Геохимия донных осадков. М., 1979.
9. Сидоренко М. Петрографические данные по современным отложениям в Хаджибейском лимане и о литологическом составе поверхностных осадков Куяльнико-Хаджибейской пересыпи. — Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей, 24, вып. 1.
10. Doelter, C. Hydrotroilit. — Rmt.: Handb. Mineralchemie. 4. 1926.
11. Baas-Becking, L. Biological processes in the estuarine environment. VI. The state of the iron in the estuarine mud iron sulphides. — Proc. Kon. ned. acad. wetensch., 1956, 59, N 3.
12. Волков И. И. О свободном сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря. — Докл. АН СССР, 1959, 126, № 1.
13. Волков И. И. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря. — Тр. ин-та океанологии АН СССР, 1961, 50.
14. Roberts, W. M. B., Walker, A. L., Buchmann, A. S. The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. — Miner. deposita, 1969, 4, N 1.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Toimetusse saabunud  
10. X 1986

O. KIRRET, R. KOCH, L. RÜNDAL

#### О СВОЙСТВАХ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВИЛЛАНДИ—ЛАХЕКЮЛА

Определены средние значения теплотворности диктионемового сланца обоих месторождений и содержания в нем керогена, макро- и микрокомпонентов, а также элементов, присутствующих в виде следов.

O. KIRRET, R. KOCH, L. RÜNDAL

#### CHEMICAL PROPERTIES AND COMPOSITION OF ALUM SHALE OF VILLANDI—LAHEKÜLA DEPOSITS

The mean heat value, concentrations of kerogen, macro and micro components, and trace elemental composition of the above-mentioned deposits have been determined.