

## कोयले में दुर्लभ पृथ्वी तत्वों का संवाहक खनिज रूप में काओलिनाइट: भू-रासायनिक एवं पर्यावरणीय दृष्टिकोण

सदानन्द शर्मा<sup>1</sup>, विनोद आत्माराम मेंडे<sup>2</sup> एवं ऋषभ हंसराज शर्मा<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> सीएसआईआर-केन्द्रीय खनन एवं ईंधन अनुसंधान संस्थान, बरवा रोड कैम्पस, धनबाद, झारखंड 826001 (भारत)

<sup>3</sup>ग्रॉसमैच इंजीनियर्स प्राइवेट लिमिटेड, हैदराबाद, तेलंगाना 500 027 (भारत)

[ई-मेल: sns2sangi1581@gmail.com]

### सारांश

काओलिनाइट (Kaolinite) एक एल्यूमिनो-सिलिकेट खनिज है जो कोयले और उसकी राख (Coal Ash) में सूक्ष्म या सूक्ष्म-क्रिस्टलीय अवस्था में पाया जाता है। इसका प्रमुख घटक एल्यूमिनोसिलिकेट ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) या  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  होता है, जो कि काओलिनाइट (Kaolinite) समूह का सदस्य है। कोयले में काओलिनाइट की उपस्थिति कोयले की राख की संरचना, गैस उत्पादकता, और थर्मल व्यवहार पर प्रत्यक्ष प्रभाव डालती है। इसके अलावा, यह खनिज भू-रासायनिक दृष्टि से कोयले की परिपक्वता, दहन गुणवत्ता और कोयला-जनित धूल के पर्यावरणीय प्रभाव के मूल्यांकन में महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है।

हाल के वर्षों में यह पाया गया है कि यह खनिज दुर्लभ पृथ्वी तत्वों (Rare Earth Elements - REEs) का एक प्रभावी वाहक या संवाहक (Carrier) हो सकता है। इस लेख में काओलिनाइट और REEs के बीच भू-रासायनिक संबंध, कोयला राख में उनकी सांद्रता, तथा पर्यावरणीय प्रभावों का वैज्ञानिक विश्लेषण प्रस्तुत किया गया है। कोयले में काओलिनाइट सामान्यतः सूक्ष्म क्रिस्टलों के रूप में पाई जाती है, जो कोयले की संरचना (coal matrix) के भीतर मौजूद दरारों, कोशिकीय संरचनाओं और रंध्रों (pores) को भरती है, न कि किसी बड़े दृश्यमान खनिज शिरा (mineral vein) के रूप में। सूक्ष्मदर्शी एवं SEM (Scanning Electron Microscope) अध्ययनों में काओलिनाइट को सफेद या हल्के रंग का, अत्यंत महीन-दानेदार खनिज के रूप में देखा गया है, जो काले कोयले की पृष्ठभूमि में पाया जाता है। यह प्रायः मैट्रिक्स सामग्री (matrix material), अन्य खनिजों पर आवरण (coating) के रूप में, या दरारों की परत (fracture lining) के रूप में उपस्थित होती है।

SEM इमेजिंग में काओलिनाइट को महीन-दानेदार, पतदार (platy) या परतदार (flaky) संरचना के रूप में पहचाना जाता है, जो रिक्त स्थानों (voids) और सूक्ष्म दरारों (micro-fractures) को भरती है। इसकी यह संरचना दर्शाती है कि काओलिनाइट सामान्यतः द्वितीयक खनिज (secondary mineral) के रूप में डायजेनेटिक परिवर्तन (diagenetic alteration) की प्रक्रिया के दौरान बनती है, और रंध्रों, क्लिट्स (cleats) तथा दरारों को भरती है। कुछ मामलों में यह सूक्ष्म वितरित कणों (disseminated particles) के रूप में भी पाई जाती है, जो कोयले के कार्बनिक एवं अकार्बनिक घटकों के साथ घुली-मिली रहती है।

**मुख्य शब्द:** काओलिनाइट, एल्यूमिनो-सिलिकेट, कोयला, कोयला राख, दुर्लभ पृथ्वी तत्व, भू-रासायनिक संबंध, थर्मल व्यवहार, कोयला मैट्रिक्स, सूक्ष्म संरचना, SEM अध्ययन, दरारें और रंध्र, खनिज कोटिंग, फ्रेक्चर लाइनिंग, संवाहक खनिज, पर्यावरणीय प्रभाव, गैस उत्पादकता, दहन गुणवत्ता एवं कोयला राख संरचना।

## Kaolinite as a Carrier Mineral of Rare Earth Elements in Coal: A Geochemical and Environmental Perspective

Sadanand Sharma<sup>1</sup>, Vinod Atmaram Mendhe<sup>2</sup>, & Hrishabh Hansraj Sharma<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>CSIR-Central Institute of Mining and Fuel Research, Barwa Road Campus, Dhanbad 826 001 Jharkhand (India)

<sup>3</sup>Grossmatch Engineers Pvt. Ltd., Hyderabad, Telangana 500 027 (India)

[Email: sns2sangi1581@gmail.com]

### Abstract

Kaolinite (काओलिनाइट) is an Alumino-silicate mineral that occurs in coal and its ash in fine or micro-crystalline form. Its main chemical composition is Alumino-silicate ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) or  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which belongs to the Kaolinite group of minerals. The presence of

Kaolinite in coal directly influences the ash composition, gas productivity, and thermal behaviour of the coal. Moreover, this mineral plays an important role in evaluating the geochemical maturity, combustion quality, and environmental impact of coal-derived dust.

In recent years, Kaolinite has been recognized as a potential carrier of Rare Earth Elements (REEs). This article presents a scientific analysis of the geochemical relationship between Kaolinite and REEs, their concentration in coal ash, and their environmental implications.

Kaolinite in coal generally occurs as microscopic crystals filling the cracks, cell structures, and pores within the coal matrix, rather than as large visible mineral veins. Under microscopic and Scanning Electron Microscope (SEM) studies, Kaolinite appears as a white or light-coloured, extremely fine-grained mineral against the dark background of coal. It is commonly found as matrix material, coating on other minerals, or as fracture linings.

In SEM imaging, Kaolinite is identified by its fine-grained, platy or flaky structure, which fills voids and micro-fractures. This morphology indicates that Kaolinite generally forms as a secondary mineral during diagenetic alteration processes, filling pores, cleats, and cracks. In some cases, it also occurs as disseminated particles intimately mixed with the organic and inorganic constituents of coal.

**Keywords:** Kaolinite, Alumino-silicate, Coal, Coal Ash, Rare Earth Elements (REEs), Geochemical Relationship, Thermal Behaviour, Coal Matrix, Microstructure, SEM Study, Cracks and Pores, Mineral Coating, Fracture Lining, Carrier Mineral, Environmental Impact, Gas Productivity, Combustion Quality, and Coal Ash Composition.

## प्रस्तावना

कोयला एक अत्यंत जटिल प्राकृतिक पदार्थ है जिसमें मुख्यतः कार्बन के अतिरिक्त विभिन्न अकार्बनिक खनिज घटक भी सम्मिलित रहते हैं। इन खनिजों में क्वार्ट्ज ( $\text{SiO}_2$ ), पायराइट ( $\text{FeS}_2$ ), कैल्साइट ( $\text{CaCO}_3$ ), इलाइट ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ) तथा काओलिनाइट ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) या  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  प्रमुख हैं।

काओलिनाइट, जिसे रासायनिक रूप से  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  या  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है, एक एल्यूमिनो-सिलिकेट (Alumino-silicate) खनिज है जो काओलिन समूह (Kaolin group) का महत्वपूर्ण सदस्य है। यह प्रायः परतदार (lamellar) या पत्रकाकार (Platy) संरचना में पाया जाता है और कोयले के निर्माण कालीन अवसादी वातावरण तथा उसके भू-रासायनिक विकासक्रम का सशक्त द्योतक (Indicator) माना जाता है।

काओलिनाइट एक फायलो-सिलिकेट (phyllosilicate) या स्तरित मृत्तिका खनिज (layered clay mineral) है। सिलिका टेट्राहेड्रल परत ( $\text{SiO}_4$  tetrahedral sheet) के रूप में मौजूद होता है, इसमें प्रत्येक सिलिकॉन ( $\text{Si}^{4+}$ ) चार ऑक्सीजन परमाणुओं से घिरा होता है। ये टेट्राहेड्रल इकाइयाँ आपस में जुड़कर  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  परत बनाती हैं। एल्युमिना ऑक्टाहेड्रल परत ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ - octahedral sheet) इसमें प्रत्येक एल्युमिनियम ( $\text{Al}^{3+}$ ) छह हाइड्रॉक्सिल (-OH) या ऑक्सीजन परमाणुओं से घिरा होता है। यह परत  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$  संरचना बनाती है। इन दोनों परतों का संयोजन 1:1 प्रकार (one-to-one layer structure) कहलाता है। हर एक सिलिका परत एक एल्युमिना परत से जुड़ी होती है।

इसकी संरचना में दो प्रकार की परतें (sheets) होती हैं काओलिनाइट का निर्माण सामान्यतः मिट्टी जनित अवसादों, डायजेनेटिक परिवर्तनों, तथा हाइड्रोथर्मल क्रियाओं से होता है। इसकी उपस्थिति कोयले के रासायनिक परिपक्वता स्तर (Chemical Ma-

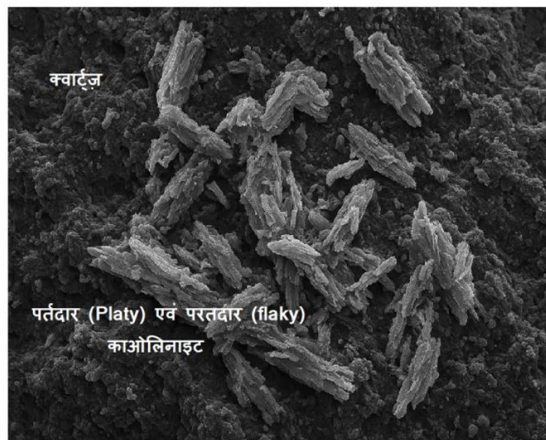
turity), राख गठन क्षमता (Ash-forming Potential), और खनिज संतुलन (Mineral Equilibrium) का भी संकेत देती है।

हाल के वर्षों में किए गए भू-रासायनिक अध्ययनों से यह स्पष्ट हुआ है कि काओलिनाइट केवल एक निष्क्रिय मिट्टी खनिज नहीं है, बल्कि यह दुर्लभ पृथ्वी तत्वों (Rare Earth Elements - REEs) जैसे लैंथेनम (La), सेरियम (Ce), नियोडिमियम (Nd), स्मैरियम (Sm), गेडोलिनियम (Gd) तथा यिट्रियम (Y) का एक सक्रिय अवशोषक संवाहक खनिज (Adsorptive Host, वैज्ञानिक सन्दर्भ में: सतही अवशोषण करने वाला धारक खनिज) या तत्व-धारक अवस्था (Carrier Phase, वैज्ञानिक सन्दर्भ में: वह ठोस या खनिज अवस्था जिसमें कोई तत्व जैसे REE, धातु आयन, या यौगिक उपस्थित या संकेन्द्रित होता है।) भी हो सकता है। इसकी सतह पर विद्यमान हाइड्रॉक्सिल (-OH-) समूह और परतों के बीच ऋणायनिक स्थलों (Interlayer sites) पर ये त्रिसंयोजी REE आयन ( $\text{REE}^{3+}$ ) आवेश-संतुलन (Charge Balance) के माध्यम से अवशोषित (Adsorb) हो जाते हैं।

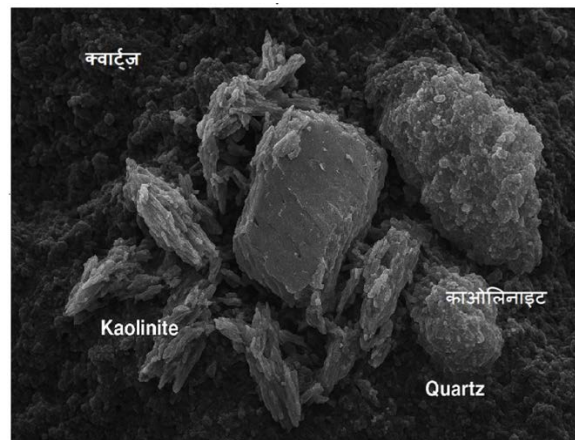
इस प्रकार, काओलिनाइट को अब केवल कोयले के भौतिक घटक के रूप में नहीं देखा जा रहा, बल्कि यह कोयले में REEs की भू-रासायनिक गतिशीलता (Geochemical Mobility), संवर्धन (Enrichment) और वितरण (Distribution) को नियंत्रित करने वाला एक प्रमुख खनिज माना जा रहा है। इसी कारण यह आधुनिक कोयला भूविज्ञान (Coal Geology) तथा कोयला-राख आधारित REE पुनःप्राप्ति (Coal Ash-based REE Recovery) अनुसंधानों का एक केंद्रीय विषय बन चुका है।

## रासायनिक संरचना और भौतिक गुण

काओलिनाइट का रासायनिक सूत्र  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  है। यह ट्राइक्लिनिक क्रिस्टल प्रणाली में पाया जाता है और रंग सामान्यतः श्वेत या धूसर होता है। इसकी कठोरता 2-2.5 (Mohs Scale) तथा



चित्र 1 — कोयले में काओलिनाइट की SEM छवि

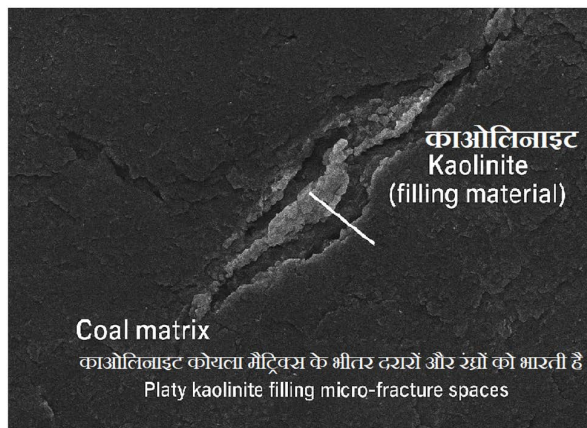


चित्र 2 — कोयले में अन्य खनिजों के साथ सह अस्तित्व में काओलिनाइट की SEM छवि

विशिष्ट गुरुत्व लगभग 2.6 होता है। काओलिनाइट की सतह पर उपस्थित  $\text{OH}^-$  समूह REEs जैसे त्रिसंयोजी धनायनों ( $\text{La}^3$ ,  $\text{Ce}^3$  आदि) के शोषण के लिए सक्रिय स्थल प्रदान करते हैं। तालिका 1 में काओलिनाइट के भौतिक एवं प्रकाशीय गुण को दर्शाया गया है। तीनों SEM छवियों (चित्र 1, चित्र 2 और चित्र 3) के सूक्ष्म विश्लेषण से यह स्पष्ट होता है कि काओलिनाइट कोयले में मुख्यतः द्वितीयक खनिज (secondary mineral) के रूप में उपस्थित होती है।

चित्र 1: कोयले में काओलिनाइट की SEM छवि, कोयले की रंध्रों (pores) और सूक्ष्म दरारों (micro-fractures) में भरी हुई काओलिनाइट को प्रदर्शित करती है। काओलिनाइट सफेद या हल्के धूसर रंग की दिखाई देती है, जबकि कोयला गहरे काले मैट्रिक्स के रूप में दिखता है। छवि में काओलिनाइट की पतदार (platy) और परतदार (flaky) संरचना स्पष्ट रूप से दिखती है, जो दर्शाती है कि यह डायजेनेटिक परिवर्तन (diagenetic alteration) की प्रक्रिया के दौरान एक द्वितीयक खनिज (secondary mineral) के रूप में बनी है। इसमें इसकी पतदार (platy) एवं परतदार (flaky) संरचना स्पष्ट रूप से दिखाई दे रही है। यह छवि दर्शाती है कि काओलिनाइट प्रायः द्वितीयक खनिज (secondary mineral) के रूप में डायजेनेटिक परिवर्तन (diagenetic alteration) की प्रक्रिया के दौरान निर्मित होकर कोयले की सूक्ष्म संरचनाओं को भरती है।

चित्र 2: कोयले में अन्य खनिजों के साथ सहअस्तित्व में काओलिनाइट SEM छवि, काओलिनाइट को पायराइट, क्वार्ट्ज या अन्य खनिजों की सतह पर कोटिंग (coating) के रूप में प्रदर्शित करती है। काओलिनाइट की महीन-दानेदार बनावट इसे अन्य खनिजों के साथ सह-अवस्थिति में पहचानने योग्य बनाती है। यह इंगित करता है कि काओलिनाइट का निर्माण खनिजीय पुनर्संरचना (min-



चित्र 3 — कोयले की मैट्रिक्स में फैली हुई काओलिनाइट

eral reorganization) और तरल परिक्रिया (fluid interaction) के दौरान हुआ होगा। इस छवि में काओलिनाइट को क्वार्ट्ज, पायराइट या क्ले खनिजों की सतह पर कोटिंग (coating) या पतली परत के रूप में दिखाया गया है। काओलिनाइट के महीन कण अन्य खनिजों की सतह पर जमकर एक चमकदार या परतदार बनावट उत्पन्न करते हैं। यह इंगित करता है कि काओलिनाइट का निर्माण संभवतः तरल प्रवाह (fluid migration) और खनिजीय पुनर्संरचना (mineral reorganization) की प्रक्रियाओं के दौरान हुआ है। कोयले की मैट्रिक्स में इसका व्यापक वितरण (disseminated occurrence) इस बात का प्रमाण है कि यह खनिज केवल दरारों में नहीं, बल्कि कोयले की संपूर्ण सूक्ष्म संरचना में मौजूद है जिससे यह कोयले के भौतिक-रासायनिक गुणों को प्रभावित करता है।

चित्र 3: कोयले की मैट्रिक्स में फैली हुई काओलिनाइट, छवि दिखाती है कि काओलिनाइट केवल दरारों तक सीमित नहीं है, बल्कि कोयले की संपूर्ण मैट्रिक्स (coal matrix) में सूक्ष्म कणों के रूप में

**तालिका 1 : काओलिनाइट के भौतिक एवं प्रकाशीय गुण**  
**विवरण**

| संख्या | रासायनिक एवं भौतिक गुण           | विवरण                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.     | संरचना प्रकार                    | 1:1 (ओक्टाहेड्रल + टेट्राहेड्रल) परतें                                                                                                                                                                                                                                     |
| 2.     | मुख्य आयन                        | $Al^{3+}$ , $Si^{4+}$ , $O^{2-}$ , $OH^-$                                                                                                                                                                                                                                  |
| 3.     | रंग (Color)                      | श्वेत से क्रीम रंग तक; कभी-कभी अशुद्धियों के कारण लाल, नीले या भूरे आभा लिए हुए तथा हल्के पीले रंग में भी पाया जाता है। प्रायः विभिन्न रंगों जैसे तन (हल्का भूरा) एवं भूरे धब्बों से दागदार रूप में मिलता है।                                                              |
| 4.     | स्फटिक आकृति (Crystal habit)     | सामान्यतः स्फटिक रूप में दुर्लभ, कभी-कभी पतली प्लेटों या परतदार ढेर के रूप में पाया जाता है। प्रायः सूक्ष्मकाय छद्म-षट्भुजी (Pseudo hexagonal) प्लेटों तथा प्लेट समूहों के रूप में जो कि सघन, मृत्तिकानुमा द्रव्यमान (Claylike masses) बनाते हैं। ट्राइक्लिनिक/मोनोक्लीनिक |
| 5.     | विभाजन (Cleavage)<br>बंधन प्रकार | (001) तल पर पूर्ण (Perfect on {001})<br>हाइड्रोजन बंधन (hydrogen Bonding-Inter Layer) एवं सहसंयोजक बंधन (Covalent Bonding-Intra Layer)                                                                                                                                     |
| 6.     | दृढ़ता / तन्यता (Tenacity)       | लचीला (Flexible) किंतु अनेलास्टिक (अलोचनीय /नप्रत्यास्थ)                                                                                                                                                                                                                   |
| 7.     | मोह कठोरता (Mohs scale hardness) | 2 से 2.5 के बीच                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 8.     | चमक (Luster)                     | मोती जैसी (Pearly) से लेकर मंद मृत्तिकानुमा (Dull Earthy)                                                                                                                                                                                                                  |
| 9.     | रेख (Streak)                     | श्वेत (White)<br>विशिष्ट गुरुत्व<br>(Specific gravity) 2.16 - 2.68                                                                                                                                                                                                         |
| 10.    | प्रकाशीय गुण                     | द्विक्षीय, ऋणात्मक (Biaxial, Negative)<br>(Optical properties)                                                                                                                                                                                                             |
| 11.    | अपवर्तनांक                       | $n_\alpha = 1.553-1.565$ , $n_\beta = 1.559-1.569$ , $n_\gamma = 1.569-1.570$<br>(Refractive index)                                                                                                                                                                        |
| 12.    | 2θ कोण (2θ angle)                | मापा गया (Measured): 24°-50°, गणितीय रूप से प्राप्त (Calculated): 44°                                                                                                                                                                                                      |

वितरित (disseminated) भी होती है। यह अक्सर कार्बनिक घटकों (organic matter) और अन्य मिट्टी के खनिजों (clay minerals) के साथ मिश्रित दिखाई देती है। इस प्रकार की उपस्थिति यह संकेत देती है कि काओलिनाइट का निर्माण (डायजेनेटिक चरण से कोयला का निर्माण- diagenetic stage of coal formation) के दौरान धीरे-धीरे हुआ, जब खनिजीय तरल पदार्थों ने कोयले की संरचना में प्रवेश किया।

### 3. कोयले में उत्पत्ति

काओलिनाइट ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) कोयले में पाई जाने वाली प्रमुख मृत्तिका खनिज (clay mineral) प्रजातियों में से एक है। यह खनिज न केवल कोयले की भू-रासायनिक परिस्थितियों को दर्शाता है, बल्कि उसकी अवसादी पर्यावरणीय इतिहास और भूगर्भीय परिवर्तनों की जानकारी भी प्रदान करता है। कोयले में इसकी उपस्थिति बहुविध भू-भौतिकीय एवं भू-रासायनिक प्रक्रियाओं के परिणामस्वरूप होती है, जिनमें मुख्यतः डायजेनेटिक,

ऑटोचथोनस, एलोचथोनस और थर्मल अपघटन प्रक्रियाएँ प्रमुख हैं जोकि तालिका 2 में दर्शाया गया है।

काओलिनाइट कोयले में निम्नलिखित प्रक्रियाओं द्वारा बनता है: (i) डायजेनेटिक परिवर्तन- मिट्टी खनिजों का कार्बनिक पदार्थ के साथ अभिक्रिया करना, (ii) अवसादी निक्षेपण- बाहरी स्रोतों से आए कणों का जमाव, (iii) हाइड्रोथर्मल क्रिया- उच्च तापमान व दाब में खनिज पुनर्गठन। इन्हीं प्रक्रियाओं में REEs का संचरण और उनका काओलिनाइट पर adsorb होना संभव होता है।

### क. डायजेनेटिक उत्पत्ति (Diagenetic Origin)

डायजेनेटिक अवस्था वह होती है जब कोयले का निर्माण अवसादी स्तरों में दबी हुई जैविक सामग्री के धीरे-धीरे दाब एवं तापमान के प्रभाव से रूपांतरित होने पर होता है। इस अवस्था में जैविक पदार्थ (Plant Detritus) और सूक्ष्म मिट्टी के खनिज आपस में प्रतिक्रिया करते हैं। इस प्रक्रिया में आयन-विनिमय (Ion Ex-

तालिका 2 : काओलिनाइट उत्पत्ति की सारांशित प्रकार

| संख्या | काओलिनाइट की उत्पत्ति का प्रकार | प्रमुख प्रक्रिया                     | भू-रासायनिक संकेतक                  |
|--------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1.     | डायजेनेटिक                      | जैविक पदार्थ-खनिज क्रिया, आयन विनिमय | Al, Si, OH समूहों की स्थिरता        |
| 2.     | ऑटोचथोनस                        | इन-सीटू रूपांतरण                     | स्थानीय मिट्टी स्रोत और जल रसायन    |
| 3.     | एलोचथोनस                        | बाह्य अपक्षेप/अवसाद परिवहन           | Fe, Ti अशुद्धियाँ, परतदार जमा       |
| 4.     | थर्मल पुनर्गठन                  | उच्च ताप पर जल-क्षय और पुनर्संरूपण   | मेटा-काओलिनाइट और मुलाइट का निर्माण |

change) और विलयन-अवक्षेपण (Solution-Precipitation) जैसी क्रियाएँ होती हैं। परिणामस्वरूप एल्यूमिनियम-समृद्ध फायलो-सिलिकेट (Phyllosilicate) खनिज, जैसे काओलिनाइट, बनते हैं। यह प्रायः कोयले के मैट्रिक्स में महीन परतों के रूप में मिलता है तथा पायराइट या जैविक संरचनाओं के चारों ओर आच्छादित रूप में पाया जाता है। डायजेनेटिक काओलिनाइट का निर्माण सामान्यतः 60°C से 120°C तापमान की सीमा में होता है और यह कोयले की परिपक्वता (coal rank) के प्रारंभिक चरणों से सम्बद्ध माना जाता है।

#### ख. ऑटोचथोनस (In-situ) निर्माण

इस अवस्था में काओलिनाइट का निर्माण कोयला बनने की प्रक्रिया के दौरान ही, उसी स्थान पर (In-situ) होता है। कोयला निर्माण के समय पीट (Peat) स्तरों में उपस्थित मिट्टी के खनिज और सिलिका स्रोत आपस में प्रतिक्रिया करके काओलिनाइट बनाते हैं। यह प्रक्रिया धीमी गति से चलती है और स्थानीय भूजल की रासायनिक संरचना, pH तथा आयनिक शक्ति पर निर्भर करती है। इस प्रकार बना काओलिनाइट सामान्यतः सूक्ष्मकणीय (fine-grained) होता है और कार्बनिक पदार्थ के साथ सघन रूप में मिलता है। ऑटोचथोनस काओलिनाइट को कोयले की मूल भू-परत (basal or inter seam mudstone layers) से जोड़ा जाता है, जिससे यह स्पष्ट होता है कि यह स्थानीय भू-रासायनिक स्थितियों का परिणाम है, बाहरी अपक्षेप नहीं।

#### ग. एलोचथोनस (Allochthonous) स्रोत

कुछ परिस्थितियों में, कोयले में पाया जाने वाला काओलिनाइट बाहरी स्रोतों से आता है। नदियों, झरनों या हाइड्रोथर्मल प्रवाहों द्वारा अवसाद (Sediment) के रूप में यह कोयले की परतों पर जम सकता है। यह बाहरी काओलिनाइट प्रायः भूरे या लाल रंग का होता है, क्योंकि इसमें लौह (Fe) और टाइटेनियम (Ti) जैसे अशुद्ध तत्व पाए जाते हैं। इस प्रकार का काओलिनाइट कोयले की राख में अधिक मात्रा में मिलता है और यह कोयले के ज्वलन के बाद “fly ash” में विशिष्ट संरचना प्रदान करता है। एलोचथोनस काओलिनाइट को पहचानने के लिए खनिजीय अध्ययन (XRD) और तत्वीय विश्लेषण

(XRF/SEM-EDS) महत्वपूर्ण होते हैं, क्योंकि इसमें स्थानीय रूप से बने काओलिनाइट की तुलना में तत्वीय वितरण भिन्न होता है।

#### घ. थर्मल अपघटन एवं पुनर्गठन (Thermal Decomposition and Reformation)

जब कोयला गहराई में अधिक तापमान और दबाव के अधीन आता है या ज्वालामुखीय/हाइड्रोथर्मल गतिविधियों से प्रभावित होता है, तो काओलिनाइट की संरचना में परिवर्तन होते हैं। 400-600°C तापमान पर यह आंशिक रूप से मेटा-काओलिनाइट (Meta-Ka-olinite) में परिवर्तित हो जाता है। इस तापीय परिवर्तन के दौरान संरचना से डिहाइड्रॉक्सिलेशन (Dehydroxylation) द्वारा जल (structural OH- groups) निकल जाता है जिससे संरचना अमोर्फ (अक्रिस्टलीय) हो जाती है और Si-O-Al बंधन पुनर्गठित हो जाते हैं। आगे चलकर यह उच्च ताप पर मुलाइट (Mullite) और क्रिस्टोबेलाइट (Cristobalite) जैसे खनिजों में परिवर्तित हो सकता है। यह परिवर्तन कोयले की रासायनिक स्थिरता, दहन व्यवहार और राख की खनिज संरचना को प्रभावित करता है, तथा इसीलिए यह औद्योगिक दृष्टि से भी अत्यंत महत्वपूर्ण है। यह परिवर्तन मिट्टी खनिजों की तापीय स्थिरता को दर्शाता है। कोयले की राख में मुलाइट बनने का यही प्रमुख स्रोत है। दुर्लभ पृथ्वी तत्वों [REEs (Rare Earth Elements)], के पुनर्वितरण (redistribution) में मेटाकाओलिनाइट की भूमिका होती है, क्योंकि इस प्रक्रिया में सतह की क्रियाशीलता (surface reactivity) बढ़ जाती है।

#### पहला चरण: काओलिनाइट से मेटा-काओलिनाइट (550-600°C पर)

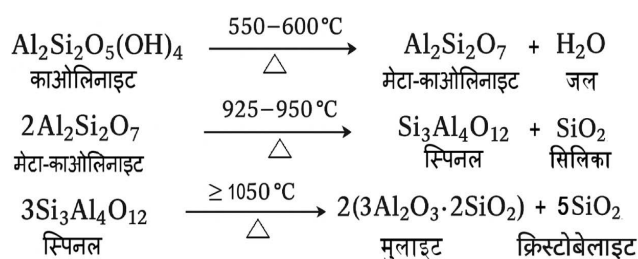
- इस तापमान पर काओलिनाइट ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) का डिहाइड्रॉक्सिलेशन (Dehydroxylation) होता है, यानी इसके हाइड्रॉक्सिल (-OH) समूह निकल जाते हैं।
- इससे जल ( $\text{H}_2\text{O}$ ) मुक्त होता है और मेटा-काओलिनाइट ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) बनता है।
- यह एक अमोर्फस (amorphous) अवस्था होती है, यानी इसमें कोई स्पष्ट क्रिस्टलीय संरचना नहीं होती।

**दूसरा चरण:** मेटा-काओलिनाइट से स्पिनल (925-950°C पर)

- तापमान बढ़ने पर मेटा-काओलिनाइट की संरचना अस्थिर होकर स्पिनल (Spinel) नामक मध्यवर्ती यौगिक में बदल जाती है।
- इस प्रक्रिया में कुछ मुक्त सिलिका (SiO<sub>2</sub>) भी अलग हो जाती है।
- यह अवस्था क्रिस्टलीकरण (Crystallization) की शुरुआत का संकेत देती है।

**तीसरा चरण:** स्पिनल से मुलाइट और क्रिस्टोबेलाइट (>1050°C पर)

- अत्यधिक तापमान (1050°C या उससे अधिक) पर स्पिनल पुनर्गठित होकर दो स्थिर ठोस उत्पाद बनाता है: मुलाइट (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) - यह एक उच्च-ताप प्रतिरोधी खनिज है। क्रिस्टोबेलाइट (SiO<sub>2</sub> का उच्च-तापीय रूप) - यह सिलिका का एक रूप है।
- यह अंतिम रूपांतरण स्थायी और अपरिवर्तनीय होता है।



यह क्रमिक प्रक्रिया दिखाती है कि तापमान बढ़ने पर काओलिनाइट धीरे-धीरे जल खोता है, अपनी संरचना पुनर्गठित करता है, और अंततः उच्च ताप पर स्थायी क्रिस्टलीय यौगिक मुलाइट और क्रिस्टोबेलाइट में परिवर्तित हो जाता है। यह परिवर्तन कोयले की राख के खनिजीय और भौतिक गुणों को काफी प्रभावित करता है, विशेष रूप से थर्मल स्थिरता और REEs के आवास (hosting) के संदर्भ में।

#### 4. काओलिनाइट और REEs के बीच संबंध

काओलिनाइट की परतदार संरचना और सतह आवेश REEs को आकर्षित करते हैं। यह adsorbed रूप में REEs को अपनी सतह या अंतः परत में बाँध लेता है। चीन और भारत के कुछ कोयला क्षेत्रों में काओलिनाइट-युक्त कोयला राख में 300-600 ppm तक REEs की सांद्रता पाई गई है। यह दर्शाता है कि क्वालिनाइट REEs का संभावित द्वितीयक स्रोत (secondary source) है।

#### 5. विश्लेषण तकनीकें

काओलिनाइट और REE के अध्ययन के लिए मुख्य तकनीकें हैं: (a) X-ray Diffraction (XRD)-संरचना पहचान हेतु,

(b) Scanning Electron Microscopy (SEM)-सूक्ष्म संरचना अध्ययन हेतु, (c) Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)- तत्वीय विश्लेषण हेतु, (d) ICP-MS - REEs की मात्रात्मक विश्लेषण के लिए।

#### 6. भू-रासायनिक महत्व

काओलिनाइट-युक्त कोयले में REEs का वितरण भूजल प्रवाह और अवसादी स्रोतों के संकेत देता है। REE pattern में Ce anomaly (+) होने पर ऑक्सीकरणीय वातावरण का संकेत मिलता है, जबकि Eu anomaly (-) हाइड्रोथर्मल प्रभाव को दर्शाती है। इन तत्वों का अध्ययन कोयले की परिपक्वता और स्रोत शैल (source rock) की पहचान में सहायक है।

#### 7. औद्योगिक और पर्यावरणीय महत्व

काओलिनाइट-युक्त कोयला राख को अब REE निष्कर्षण हेतु संभावित स्रोत माना जा रहा है। Hydrometallurgical विधियों से इन तत्वों को पुनः प्राप्त किया जा सकता है। पर्यावरण की दृष्टि से, दहन के बाद उत्पन्न काओलिनाइटिक राख सूक्ष्म कणों के रूप में वायुमंडल में फैलकर स्वास्थ्य पर प्रभाव डाल सकती है। इसलिए प्लाई ऐश प्रबंधन और REE पुनर्चक्रण दोनों आवश्यक हैं।

#### 8. निष्कर्ष

काओलिनाइट न केवल कोयले का एक सामान्य खनिज घटक है, बल्कि यह दुर्लभ पृथ्वी तत्वों का महत्वपूर्ण संवाहक भी है। यह खनिज कोयले की रंध्रों, दरारों और सूक्ष्म रिक्त स्थानों में भराव सामग्री (filling material) के रूप में विकसित होती है, जो कोयले के परिपक्वन (coal maturation) और खनिजीय पुनर्संरचना के दौरान बनती है। कोयले और राख में REE की उपस्थिति ऊर्जा और खनिज संसाधन दोनों की दृष्टि से नई संभावनाएँ खोलती है। भविष्य में कोयला राख से REE पुनःप्राप्ति पर अनुसंधान, स्वच्छ खनन (green mining) के लिए उपयोगी दिशा प्रदान करेगा। SEM विश्लेषण से यह स्पष्ट होता है कि काओलिनाइट कोयले में एक द्वितीयक, सूक्ष्मदानेदार क्ले खनिज के रूप में उपस्थित होती है, जो प्रायः रंध्रों, दरारों और कोयला मैट्रिक्स को भरती है। इसकी परतदार एवं परतदार संरचना यह संकेत देती है कि इसका निर्माण डायजेनेटिक प्रक्रियाओं और तरल परिक्रियाओं के दौरान हुआ। काओलिनाइट का अन्य खनिजों के साथ सहअस्तित्व और कोयले की संपूर्ण संरचना में वितरण यह दर्शाता है कि यह कोयले की खनिजीय रचना, गुणवत्ता और गैस अवशोषण क्षमता को महत्वपूर्ण रूप से प्रभावित करती है। काओलिनाइट का अन्य खनिजों जैसे क्वाटर्ज, पायराइट आदि के साथ सहअस्तित्व यह इंगित करता है कि इसका निर्माण तरल परिक्रिया (fluid

interaction) और खनिज पुनर्स्थापन (mineral reorganization) की प्रक्रियाओं से प्रभावित हुआ है। इस प्रकार, काओलिनाइट को कोयले की गुणवत्ता, गैस अवशोषण क्षमता (adsorption capacity) और खनिजीय रचना (mineralogical composition) के मूल्यांकन में एक महत्वपूर्ण घटक माना जा सकता है।

#### संदर्भ

1. Ward, C.R. (2016). Analysis and significance of mineral matter in coal. *International Journal of Coal Geology*, 165, 1-27.
2. Hower, J.C. et al. (2018). Mineralogy of coal and coal combustion products. *Minerals*, 8(11), 491.
3. Querol, X. & Fernandez-Turiel, J.L. (1995). Mineralogy of coal ashes from high-Al coals. *Fuel*, 74(3), 335-343.
4. Singh, A.K. & Banerjee, S.P. (2003). Clay mineral distribution in Indian Gondwana coals. *Journal of Geological Society of India*, 61, 287-298.
5. Dai, S. *et al.* (2020). Enrichment of rare earth elements in coal and coal combustion products-*Earth-Science Reviews*, 211, 103406.
6. Kaolinite". *Mindat.org*. Retrieved 5 August 2009
7. Kaolinite Mineral Data, *WebMineral.com*, retrieved 5 August 2009
8. Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, et al., eds- (1995). "Kaolinite"(PDF). *Handbook of Mineralogy: Silica, silicates*. Tucson, Ariz.: Mineral Data Publishing. ISBN 9780962209734. OCLC 928816381