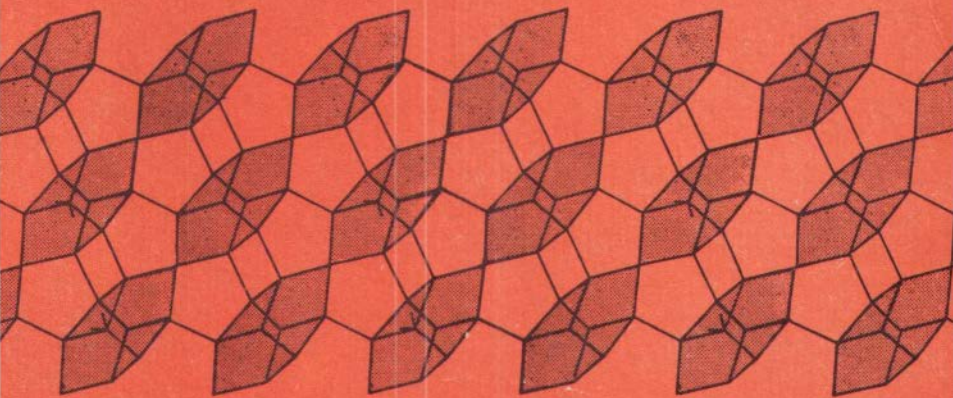


ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ России



1

НОВОСИБИРСК 1992

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И МИНЕРАЛОГИИ

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ РОССИИ

Тезисы докладов
Республиканского совещания
25–27 ноября 1991 г. Новосибирск

**Геология,
физико-химические свойства
и применение в промышленности
и охране окружающей среды**

Том I

НОВОСИБИРСК 1992

Природные цеолиты России: Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды. Т.1: Тез. Респуб. совещания "Природные цеолиты России", 25-27 ноября 1991 г., Новосибирск/РАН, Сиб. отд-ние, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии. Науч. ред. И.А.Белицкий, Б.А.Фурсенко. - Новосибирск, 1992. - 171 с.

Сборник содержит расширенные тезисы докладов Республиканского совещания по природным цеолитам России. Публикуемые материалы наиболее полно освещают состояние на текущий момент сырьевой базы Российской индустрии природных цеолитов (геология месторождений). Большое внимание уделено использованию цеолитов при решении экологических проблем (водоподготовка, очистка промышленных газов). Дана информация о последних работах по оценке качества цеолитного сырья (методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах, методики определения сорбционных термических свойств, кислотостойкости).

Для специалистов, занимающихся изучением и применением природных цеолитов.

Новая горно-химическая отрасль народного хозяйства России по добыче, переработке и использованию природных цеолитов и цеолитсодержащих пород имеет небольшую историю - 10-15 лет. Основана она на открытии в последние два десятилетия во многих регионах к востоку от Урала крупных запасов цеолитов (более 3 млрд т). На начальном этапе освоения этого многоцелевого полезного ископаемого было достаточно много как очень успешных, так и неудачных начинаний, излишнего оптимизма в определении перспектив и реальности сроков внедрения. Это связано с нетрадиционностью такого сырья, его естественной неоднородностью и разнотипностью, а также высокой наукоёмкостью основанных на его использовании технологий. Все проблемы крупномасштабного внедрения природных цеолитов в России отражают достоинства и недостатки общих тенденций освоения их мировой хозяйственной системой, включая такие технологически развитые страны, как США, Япония, Франция и др.

В России изучением и практическим освоением природных цеолитов занимаются десятки научно-исследовательских и производственных организаций и ведомств, объединенных в разные периоды научно-исследовательскими и научно-техническими программами, в том числе "Цеолиты Сибири", "Опытно-промышленные испытания и определение масштабов использования природных цеолитов России", "Цеолиты России". На протяжении последних двадцати лет результаты исследований и испытаний природных цеолитов обсуждались на многих республиканских конференциях, семинарах, научных совещаниях.

Сборник "Природные цеолиты России" представляет собой расширенные тезисы докладов на Республиканской конференции РНТП "Цеолиты России" (Новосибирск, 25-27 ноября 1991 г.). Доклады посвящены комплексной характеристике природных цеолитов, результатам

исследования их физико-химических свойств и проблемам практического внедрения в промышленность, сельское хозяйство, медицину и экологию.

В соответствии с тематикой тезисы публикуются в двух томах: том 1-й "Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды" и том 2-й "Медико-биологические свойства и применение в сельском хозяйстве". В тезисах докладов, заслушанных на секции "Сырье и промышленность" и вошедших в первый том, рассматриваются проблемы и уровень освоения цеолитов в мировом хозяйстве и России, комплексность методов их исследования и специфика разрабатываемых технологий. Значительная часть тезисов посвящена характеристике сырьевой базы цеолитов в различных регионах России, а также методам диагностики и количественного анализа содержания цеолитов в горных породах. Особое внимание уделено всестороннему обсуждению ионообменных и адсорбционных свойств цеолитов и цеолитсодержащих пород, а также возможностям их использования в процессах водоочистки.

Различным вариантам использования цеолитсодержащих пород в промышленности посвящен ряд тезисов докладов по применению их в качестве составной части цементов, для производства строительных и конструкционных материалов, при получении чистящих препаратов и простейших взрывчатых веществ, в производстве удобрений и катализаторов окисления.

Кроме освещения современного состояния исследований по отдельным направлениям публикуемые тезисы дают общее представление о масштабах работ по цеолитной тематике в рамках программы "Цеолиты России". Это, без сомнения, должно быть интересно как для самих разработчиков-исполнителей, так и для потенциальных потребителей научно-исследовательских разработок.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ОСВОЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ И
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕТРАДИЦИОННОГО
ЦЕОЛИТОВОГО СЫРЬЯ

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

"Редко в нашем технологическом обществе открытие нового семейства неорганических материалов вызывало такой научный интерес и такое широкое развитие приложений, как в случае цеолитов," - считает известный американский ученый и авторитет в области химической технологии Дональд Брек (цитируется по Rocher, 1990). Однако, несмотря на большое внимание к цеолитам ученых, технологов и промышленников и на то, что уникальные физико-химические свойства их известны с конца XIX века, а первые промышленно интересные месторождения открыты в 50-х годах этого столетия (небольшие коммерческие предприятия по добыче и переработке природных цеолитов были созданы в Японии и США около 20 лет назад), природные цеолиты все еще остаются минералами будущего или, как называл их Филипп Рошар, - "непризнанными звездами" среди "наиболее интеллектуальных минералов" (Rocher, 1990).

Современный объем мировой добычи цеолитсодержащих пород (на основании суммирования разрозненных данных), по-видимому, незначительно превышает 500 тыс. т. Учитывая уже известные запасы природных цеолитов, исчисляемые миллиардами тонн (они оцениваются в 10^{11} - 10^{12} т), которые образуют промышленные концентрации в большинстве районов проявления палеовулканизма на Земле (более 1000 месторождений), это очень небольшой объем добычи и, соответственно, практического использования природных цеолитов.

Это объясняется рядом причин:

1. Нетрадиционностью и высокой наукоемкостью освоения этого нового полезного ископаемого.
2. Малочисленностью разработок, уже доведенных до уровня технологий, готовых для производственного внедрения - большинство из них, в том числе очень перспективные, еще не вышли за пределы научных лабораторий, опытных или полупромышленных испытаний.
3. Недостаточностью во многих случаях технико-экономического обоснования их использования, а следовательно, и неочевидностью целесообразности крупномасштабного применения.
4. Высокой конкуренцией в каждой конкретной отрасли возможного применения цеолитов со стороны уже существующих материалов и традиционных технологий.

5. Неполнотой гарантий медико-биологической безопасности применения природных цеолитов.

Внедрение цеолитов в какой-то мере затруднено также из-за их полифункциональности и связанного с этим, далекого от действительности, непрофессионально-популистского "имиджа": "Цеолиты могут все!".

В 1989-1991 гг. на территории бывшего СССР добывалось около 120-150 тыс. т цеолитсодержащих пород в год (включая опытные карьеры). Отмеченное Т.Н.Еуде (1990) "драматическое" увеличение добычи цеолитов в СССР до 1,5 млн т в год в связи с решением проблем ликвидации последствий Чернобыльской аварии является недоразумением.

В Российской Федерации большинство известных месторождений цеолитов еще не переданы геологами в эксплуатацию. Опытно-производственная добыча цеолитсодержащих пород начата на трех месторождениях, где в 1990 г. извлечено, первично переработано и реализовано (в тыс. т):

Шивыртуйское месторождение (Читинская обл.)	- 30
Холинское месторождение (Бурятия)	- 15
Пегасское месторождение (Кемеровская обл.)	- 20

На ряде других месторождений имеются небольшие опытные карьеры, где периодически в незначительных объемах ведется добыча цеолитов в основном для проведения комплексных испытаний. Среди них Хонгуруу в Якутии, Пашенское в Красноярском крае, Середочное и Радденское в Хабаровском крае, Чугуевское в Приморье, Лютогское на Сахалине и другие.

За рубежом коммерческой добычей и переработкой цеолитсодержащих пород занимаются обычно небольшие фирмы. Единственная фирма, добывающая до 150 тыс. т в год - Mineralstoffwerk в Германии (Еуде, 1990). В Японии среди десятка фирм, занимающихся природными цеолитами, объем добычи одной находится в пределах от 1,5 до 60 тыс. т. Приблизительно такая же картина в США. Средняя годовая добыча одной фирмы около 10-40 тыс. т. Это количество, по-видимому, соответствует современному рыночному спросу и экономической целесообразности объема добычи в каждом конкретном регионе. При транспортировке значительных количеств обычных цеолитсодержащих пород на большие расстояния применение их становится экономически нецелесообразным.

На мировом рынке стоимость одной тонны дробленой фракционированной цеолитсодержащей породы (содержание цеолита, как правило, не менее 70 %) колеблется от 75 до 300 и даже 500 дол, с тенденцией к увеличению в последнее время. Например, во Франции в 1989 г. использовано около 1000 т природных цеолитов из Турции, Югославии и Италии по цене 300 - 500 дол, (Rocher, 1990), что, в соответствии с курсом рубля к доллару в первой половине 1992 г., равно астрономическим цифрам: 30 - 50 тыс. рублей за тонну. Из этого следует, что даже учитывая ненормальность курса рубля,

наши цены следует считать существенно заниженными. Анализ зарубежных публикаций и патентов подтверждает полифункциональность свойств цеолитов, позволяющую исключительно широко использовать их, в том числе и в самых экзотических вариантах, однако реальное коммерческое применение (или попытки применения) природных цеолитов за рубежом сосредоточено в следующих областях:

1. Стройматериалы (в основном пуццоланы).
2. Наполнители (главным образом бумаги, картона, некоторых полимеров, красок).
3. Композиции для улучшения качества естественных почв; искусственные почвы.
4. Кормовые добавки животным и птице.
5. Дезодорирующие вещества, в том числе подстилки для животных и птиц.
6. Извлечение аммония при разведении, содержании и транспортировке рыбы.
7. Фильтрующие элементы для питьевого водоснабжения.
8. Извлечение радионуклидов из вод со средней и низкой концентрацией на АЭС.
9. Очистка муниципальных и промышленных сбросов от аммония и тяжелых металлов.

Небольшие объемы природных цеолитов используются в бытовой химии, парфюмерии, фармацевтической и кондитерской промышленности.

Значительные финансы зарубежные фирмы, например, Zeotech Corp. и UOP в США, направляют на поиски коммерческих вариантов расширения полезных свойств природных цеолитов путем модифицирования, облагораживания их, создания технологичных композиций природных и синтетических цеолитов (например, сорбирующие патроны для очистки выхлопных газов в автомобильных глушителях).

Программа "Цеолиты России" включает большинство из этих направлений на стадии исследований и опытно-промышленных испытаний, однако в ней имеется и ряд совершенно новых направлений, в том числе в разделах стройматериалов, разделения газообразных смесей и других.

Во всем мире основными экономически задействованными источниками природных цеолитов являются измененные вулканогенные породы, в которых вулканическое стекло перекристаллизовано в цеолиты. Обычно это молодые кайнозойские отложения соленых озер или более древние, мезозойские, образовавшиеся как результат гидротермально-метасоматического изменения пирокластических или диагенеза вулканогенно-осадочных, чаще всего пепловых, пород. Содержание цеолитов в разрабатываемых месторождениях США и Японии, как уже отмечалось, не менее 70 %, у нас в среднем около 50-60 %. В большинстве случаев это гейландит-клиноптилолитовые породы. За рубежом в существенно меньшем

масштабе используются мордеинитовые, шабазитовые и филлипитовые туфы. В России эти породы пока еще слабо изучены и не разрабатываются.

Зарубежные фирмы, так же как и предприятия России, не обогащают цеолитсодержащие породы. Микрокристалличность цеолитсодержащих туфов (размер кристаллов 0,5-5,0 мкм) и, соответственно, необходимость для вскрытия породы сверхтонкого измельчения, требующего больших энергозатрат, а также технологическая сложность последующего разделения тонких фракций делают процесс обогащения экономически нецелесообразным. Незначительное обогащение цеолитов может достигаться в процессе фракционирования бедных цеолитсодержащих пород с высоким содержанием глины. К тому же, возможно, глинистая компонента цеолитсодержащих пород может существенно расширять их полезные свойства. По-видимому, в этом направлении можно работать, но особых успехов ожидать трудно.

В целом прослеживается общая тенденция в мире к увеличению объемов добычи природных цеолитов и расширению сфер их применения, в том числе в современных технологиях.

Тем не менее, существуют природные цеолиты, которые пока еще ни у нас, ни за рубежом не имеют практического применения. В то же время они перспективны для расширения ассортимента цеолитов, представляющих экономический интерес. Прежде всего это шабазит из миндалекаменных базальтов.

Опыт промышленного использования нетрадиционных цеолитсодержащих пород уже имеется и достаточно убедительный. По данным Т.Н.Ейде (1990) фирма Mineralstoffwerk в Германии разрабатывает феолизит, содержащий 45 % таких нетрадиционных в нашем представлении цеолитов, как натролит, мезолит, сколецит, томсонит и филлипит. Это узкопористые, кислото- и термически нестойкие волокнистые цеолиты. Порода (около 150 тыс. т в год) измельчается, в отдельных случаях обогащается и используется для производства пудцоланов, искусственных почв, добавок в корм животным, а также фильтров для очистки жидких отходов.

В России миндалекаменные базальты с шабазитом широко распространены на территории Сибири (в Бурятии, Читинской обл., Красноярском крае) и Дальнего Востока (в Приморском и Хабаровском краях). В таких породах миндалины, заполненные агрегатами ромбоздров шабазита с размерами от долей миллиметра до сантиметра, могут составлять до 20-30 и даже 40 % породы.

Известно, что степень чистоты (мономинеральности), ширина каналов в структуре, величина сорбционной и ионообменной емкости являются основными параметрами, отличающими природные цеолиты от синтетических, с соответствующим различием на 1-2 порядка в стоимости.

Шабазит по всей совокупности своих физико-химических свойств, несомненно, представитель "королевской династии", выделяющийся как среди природных, так и среди синтетических цеолитов. Для него характерны высо-

кая сорбционная (около 20 - 23 вес.% по воде) и ионообменная емкость (около 3,8 мг-экв/г), универсальный диаметр каналов в каркасе, очень незначительно изменяющийся при многократной активации термодесорбцией. В сочетании с возможностью путем простых стандартных методов обогащения получать концентрат с содержанием шабазита выше 90 %. Все эти свойства делают его достойным конкурентом ряду синтетических цеолитов. Обоганительный комплекс из электростатического и электромагнитного сепараторов и гравитационного стола позволяет получить шабазит, пригодный для таких тонких физико-химических технологий, как разделение и очистка газов (например, некриогенное разделение воздуха на азот и кислород), изготовление блочных катализаторов и осушителей, адсорбционно-десорбционных теплообменников, энергоаккумуляторов и холодильников, селективных энтеросорбентов.

Измельченный шабазит хорошо гранулируется и формируется при добавке в качестве связующего компонента 10-20 % каолина, монтмориллонита или цеолит-монтмориллонитовой породы типа шивыртуйской.

Шабазит, как и все цеолиты, имеет крутую изотерму адсорбции пара воды, практически полное заполнение сорбционного объема (более 90 %) уже при очень низких давлениях пара (около 10 ммоль H_2O на грамм прокаленного цеолита при 25°C и $P/P_s = 0.01$), высокую термическую устойчивость (структура разрушается - не сорбирует молекулы воды - только после нагревания выше 700°C) и, что очень важно, обладает исключительно гибкими возможностями модифицирования молекулярно-ситовых свойств путем изменения природы обменного комплекса катионов. В алюмокремнекислородном каркасе шабазита имеются четыре позиции для обменных катионов, заселенность которых в значительной мере определяется квантово-химическими особенностями ионов. Изменяя заселенность позиций путем подбора соответствующих катионов при ионном обмене можно менять диаметр каналов и объем полостей, существенно влияя тем самым на динамику и селективность процессов адсорбции, важных для ряда технологий.

Несомненный интерес представляет другой нетрадиционный цеолит - ломонтит и ломонтитсодержащие породы, в которых ломонтит может составлять до 80-90 %. Большие запасы таких пород есть в Приморском и Хабаровском краях, Магаданской обл. и других регионах. Его практически важные свойства изучены недостаточно. По-видимому, адсорбционные возможности ломонтита ограничиваются превращением при нагревании до 250 - 280°C в изохимический с ним вайрацит (отличающийся лишь содержанием H_2O). В то же время значительная ионообменная емкость, существенно кальциевый состав обменных катионов (CaO 11-12 вес.%), указывают на перспективу использования ломонтитсодержащих пород для улучшения качества кислых почв (продолгованного кальцинирования), применения в качестве богатой Са кормовой добавки птицам, а также как активного компонента в цементе и шихте для пеностекла.

Перспектива использования природного морденита, имеющего репутацию "игольчатого канцерогена", обычно настораживает специалистов. Однако это один из ценнейших по своим физико-химическим возможностям цеолитов, конечно, нужно искать такие технологические варианты его использования, которые будут удовлетворять всем санитарно-гигиеническим требованиям. Синтетический аналог природного морденита - цеолон (имеющий более широкие каналы) - нашел важное промышленное применение, но как и все синтетические цеолиты, относительно дорог. Высокая термостойкость морденита позволяют использовать его в качестве сорбента или катализатора в весьма жестких условиях. К практически важным свойствам морденитсодержащих пород следует отнести механофизическую устойчивость и высокую грязеемкость фильтров из них, что обусловлено, по-видимому, тонкой волокнистостью, ватоподобностью морденита.

В России имеется ряд месторождений морденитсодержащих пород, например, Мухомор-Талинское в Бурятии, Куликовское в Хабаровском крае и др.

В заключение необходимо выделить в рамках раздела "Сырьевая база, добыча, переработка и применение природных цеолитов в промышленности и производстве стройматериалов" направления, определяющие, как нам представляется, перспективы развития программы "Цеолиты России" в целом:

1. Дальнейшее расширение географии цеолитных месторождений с приближением их к потенциальному потребителю. Особенно важно это для европейской части республики. Поиск, пусть даже небольших, месторождений или их участков с высоким содержанием цеолитов. Вовлечение в сферу практического использования новых видов цеолитов и цеолитсодержащих пород.

2. Конкретизация ближайших перспектив использования природных цеолитов для технологий различного уровня. Здесь следует выделить три основных направления:

- а) разработка технологий многоснажного использования относительно дешевых цеолитсодержащих пород без какой-либо обработки, кроме дробления и фракционирования;

- б) разработка технологий на основе использования физико-химического модифицирования цеолитсодержащих пород с приданием им улучшенных или направленно специализированных свойств;

- в) разработка тонких технологий с использованием высококачественных мономинеральных природных цеолитов, пусть и относительно дорогих, но успешно конкурирующих с синтетическими. Прежде всего это, по-видимому, касается шабазитов из мандельштейнов.

Общий анализ результатов работ за 1991 г. показывает, что научно-технологическое направление в Республиканской программе "Цеолиты России", несомненно, является одним из направлений, где мы можем не только успешно решать народно-хозяйственные задачи, но и конкурировать с зарубежными фирмами.

СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ РОССИИ

ВНИИГеолнеруд, Казань

На территории Российской Федерации выявлено более 70 месторождений и проявлений цеолитосодержащих пород. По особенностям распространения цеолитов выделяются три региона: 1) Европейская часть, где развиты только бедные осадочные цеолитовые руды, 2) Урал, где находки цеолитов пока имеют минералогический интерес и 3) Сибирь и Дальний Восток, где сосредоточены все вулканогенно - осадочные и вулканогенные месторождения с высококачественными рудами.

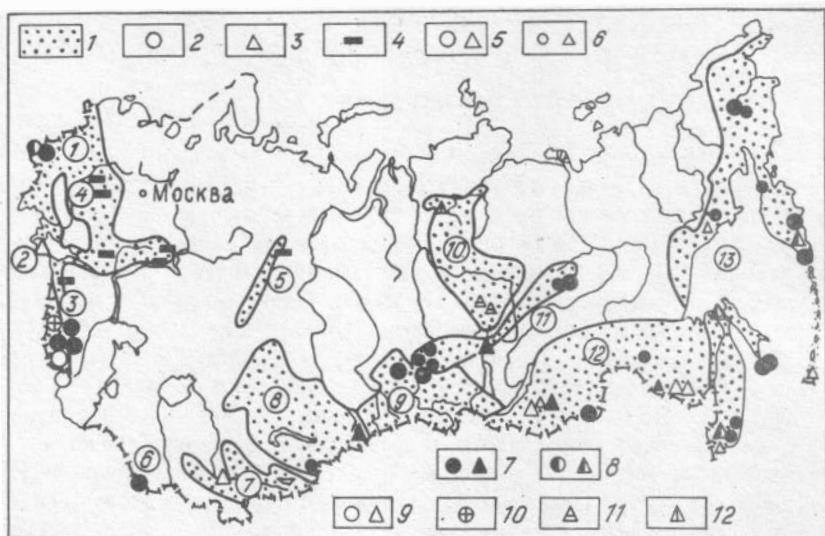
Суммарные запасы и прогнозные ресурсы средних и богатых руд (более 40 % цеолитов) составляют 3,8 млрд т или порядка 60 % ресурсов Содружества, бедных руд - более 20 млрд т. Все месторождения объединяются семью цеолитоносными провинциями: Восточно-Европейской, Восточно-Уральской, Алтае-Саянской, Тунгусской, Енисейско-Вилюйской, Монголо-Охотской и Тихоокеанской, в пределах которых выделяются около 20 цеолитоносных районов (см. рисунок).

Возраст цеолитоносных формаций - позднедевонский-антропогенный, причем ресурсы средних - богатых руд в стратиграфическом разрезе распределяются следующим образом (%): верхний девон - нижний карбон - 4, триас - 6, юра - 35, мел - 24, палеоген - 7, неоген - 12 и антропоген - 12.

Цеолиты представлены клиноптилолитом, гейландитом и морденитом. На Тимане, в Предуралье, Средней Сибири, Забайкалье, Якутии, на Сихотэ-Алине, Чукотке, Сахалине и в других районах встречаются также бедные шабазит-, ломонтит- и анальцимсодержащие породы. Из средних и богатых руд на клиноптилолитовые разности приходится 69 %, на гейландитовые и гейландит-клиноптилолитовые - 7 %, морденит-клиноптилолитовые 17 % и морденитовые - 7 %. По двум основным геолого-промышленным типам месторождений сырьевые ресурсы распределяются почти поровну: вулканогенно-осадочные (диагенетические и гидротермально-диагенетические) - 55 %, вулканогенные (гидротермально-метасоматические) - 45 %.

По запасам и качеству цеолитового сырья, горно-техническим условиям разработки, географо-экономическому положению, степени геологической и технологической изученности могут быть выделены базовые месторождения, освоение которых в ближайшие годы позволит обеспечить цеолитами экономику России (см.таблицу).

В большинстве краев и областей Сибири и Дальнего Востока выявлены перспективные цеолитовые объекты. Помимо приведенных в таблице, к ним можно отнести месторождения и проявления Красноярского края (Пашенское, Вознесенское), Иркутской области (Бадарминское), Бурятии



Схематическая карта цеолитоносности Соединенных Штатов:

1 - цеолитоносные провинции: 1 - Альпийско-Карпатская, 2, 3 - Малоазнатско-Закавказская, 4 - Восточно-Европейская, 5 - Восточно-Уральская, 6 - Средне-Азиатская, 7 - Тянь-Шанская, 8 - Казахская, 9 - Алтае-Саянская, 10 - Тунгусская, 11 - Енисейско-Вилуйская, 12 - Монголо-Охотская, 13 - Тихоокеанская. Тип месторождений: 2 - вулканогенно-осадочный, 3 - вулканогенный, 4 - осадочный, 5 - месторождения, 6 - проявления. Минеральный состав руд: 7 - клиноптилолитовый (гейландитовый), 8 - морденит-клиноптилолитовый, 9 - морденитовый, 10 - филлипситовый, 11 - шабазитовый, 12 - ломонтитовый.

(Мухор-Талинское), Амурской области (Куликовское, Белая Речка), Сахалина (Чеховское), Камчатки (Паужетское) и другие. На месторождениях первой очереди проведены детальная и предварительная разведка, на других выполнены поисковые и поисково-оценочные работы.

Иначе обстоит дело с цеолитами в европейской части России. До недавнего времени ее обеспечение этим сырьем предполагалось осуществлять из Закарпатья и Закавказья. Изменение политической ситуации активизировало изучение бедных цеолитосодержащих пород осадочного происхождения, известных здесь давно и довольно широко распространенных в отложениях глауконитокремнистой формации верхнего мела.

Характеристика базовых месторождений России

Цеолитовосная провинция, месторождение, административное положение	Вид цеолита (содержание в породах,%)	Количество пластов (мощность,м)	Запасы и про- гнозные ресур- сы, млн т
Восточно-Европейская			
Хотынецкое, Орловская обл.	Кл (20-50)	1 (20-30)	35
Татарско-Шатра- шанское, Татарстан	Кл (15-35)	1 (20-25)	20
Алтае-Саянская			
Пегасское, Кемеровская обл.	Гл-Кл (45-70)	11 (0,5-6)	226
Енисейско-Вилуйская			
Хонгуруу, Республика Саха	Кл (70-95)	4 (5-24)	40
Монголо-Охотская			
Холинское, Читинская обл.	Кл (40-90)	1 (15-150)	600
Шивиртуйское, Читинская обл.	Кл (30-100)	20 (0,2-12,3)	532
Радденское, Хабаровский край	Кл (60-75)		30
Тихоокеанская			
Середочное, Хабаровский край	Кл (30-70)	1 (до 100)	181
Чугуевское, Приморский край	Кл,Мр (40-90)	1 (более 60)	45
Лютоское, Сахалинская обл.	Кл (40-70)	11 (1-12,4)	58
Хурчан, Магаданская обл.	Кл,Мр (до 90)	1 (более 50)	30
Пастбищное, Магаданская обл.	Кл (60-70)	2 (40-50)	60
Ягоднинское, Камчатская обл.	Кл,Мр (40-75)	1 (40-100)	50

Цеолиты: Кл - клиноптилолит, Гл - гейландит, Мр - морденит.

В 1990-1991 г. сотрудниками ВНИИГеолнеруда, Орловской и Брянской ГРП выявлено более 10 перспективных проявлений цеолитов в Орловской, Брянской, Ульяновской областях, Татарстане, Мордовии, Чувашии. Цеолитсодержащие мергели и трепелы характеризуются значительной мощностью (10-15 м) и выдержаны на значительных расстояниях (десятки километров). Содержание клиноптилолита колеблется от 10-15 до 40-50 %. Проведенные испытания показали их эффективность при очистке отходящих газов от окислов серы и азота, сточных вод от аммиака, фенола, тяжелых и радиоактивных металлов, в строительной промышленности, хранении картофеля и др. Месторождения европейской части России характеризуются благоприятным географо-экономическим положением, некоторые из них разрабатываются (производство стройматериалов, мелиоранты, бутовый камень). Наиболее

перспективы для изучения месторождения Хотынецкое (Орловская обл.), где проведены поисковые работы, и Татарско-Шатрашанское (Татарстан).

Таким образом, к ближайшим задачам по развитию сырьевой базы цеолитов России можно отнести:

- детальные геолого-разведочные работы и освоение месторождений высококачественных руд Сибири и Дальнего Востока;
- прогнозно-поисковые геолого-разведочные и технологические исследования цеолитсодержащих пород европейской части России;
- прогнозно-поисковая оценка цеолитовосности Урала;
- технологические испытания шабазит-, ломонтит- и анальцимсодержащих пород.

А.Х.Сибгатуллин, А.И. Буров, А.Н.Тюрин, А.Е.Непряхин,

С.Г.Брысаев, М.А.Нагель, Р.С.Сончилеев

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

ВНИИГеолнеруд, Казань

Цеолитсодержащие породы европейской части России - составная часть Восточно-Европейской цеолитовосной провинции, впервые выделенной А.С.Михайловым (ВНИИГеолнеруд) в 1973 г. Цеолиты в том или ином количестве известны практически во всех породах от верхней юры до зоцена включительно; но наибольшая цеолитизация характерна для отложений глауконит-кремнистой формации верхнего мела. Эти отложения широко развиты в центральных и юго-западных районах европейской части России (Брянская, Орловская, Курская и другие области), а также на Среднем Поволжье. Здесь выявлены многочисленные проявления цеолитсодержащих пород: Погребское, Фокинское, Гришина Слобода (Брянская обл.), Хотынецкое (Орловская обл.), Катыжевское, Каидаратское, Белый Ключ, Русско-Шатрашанское (Ульяновская обл.), Симское, Черная Пронза (Мордовия), Татарско-Шатрашанское, Старо-Чекурское, Безднинское, Городищенское (Татарстан) и др. Из них Погребское и Хотынецкое проявления изучены на стадии поисков: на Погребском на площади 1000 км² пробурены 136 скважин, отобраны и проанализированы 420 проб, на Хотынецком на площади 34 км² пробурены 28 скважин, отобраны и проанализированы 200 проб; остальные проявления изучены с поверхности при тематических работах.

Цеолитизации подвержены мергели, опоки, трепелы турон-коньяк-сантонского возраста, образующие толщу мощностью 30-50 м, в местах эрозии мощность снижается до 5-10 м. Подстиляется мергельно-трепельная толща песчано-глинистомеловыми отложениями нижнего-верхнего мела,

глауконитовыми и фосфоритовыми (нередко до промышленных концентраций), перекрывается аналогичными по составу отложениями кампан-маастрихта или четвертичными. На водоразделах рек мергельно-трепельная толща практически обнажается на поверхности. Содержание цеолитов варьирует от 5-10 до 40-50 %, при этом наиболее цеолитизированной является трепельная толща преимущественно сантонского возраста. Среднее содержание цеолитов в породах мергельной толщи составляет 20-25 %, а в породах трепельной толщи - 30-35 %. Прогнозные ресурсы цеолитсодержащих пород отдельных проявлений оцениваются в сотни миллионов тонн, а Погребского и Хотынецкого соответственно 18 и 9 млрд т.

Минеральный состав цеолитсодержащих пород установлен комплексом аналитических методов: рентгенофазовым, термохимическим, дифференциально-термическим, ядерно-магнитно-резонансным, адсорбционно-люминесцентным, статической влагоемкости и волюмометрическим. Если установление фазового состава пород не вызывает особых осложнений, то количественная оценка отдельных минеральных компонентов, в особенности цеолитов, опала, кристобалита, глинистых минералов - задача весьма трудная. Это обусловлено тонкодисперсным и поликомпонентным характером изучаемых пород, что требует совершенствования традиционных методов анализа применительно к данному комплексу цеолитсодержащих пород. В силу этого оценка содержания цеолитов проведена по среднему значению результатов анализа примененных методов.

Наличие цеолитов в изученных породах подтверждается результатами всех методов анализа, в том числе и электронно-микроскопическими исследованиями. Цеолиты, по данным термоаналитических исследований, в подавляющем большинстве проб представлены термостойким клиноптилолитом. В особенности это характерно для пород с избыточным содержанием свободного кремнезема в виде опала и кристобалита (опоки, трепелы). В мергелях цеолиты преимущественно представлены промежуточными разновидностями группы клиноптилолита-гейландита, реже типичным гейландитом, который, после прокалывания при 400°C, практически полностью теряет свою кристаллическую структуру. Цеолиты в основном имеют калий-кальциевый состав катионов, содержание натрия составляет 0,2-0,1 % и менее.

Для исследования возможностей практического применения цеолитсодержащих пород отобраны пробы Погребского, Татарско-Шатрашавского проявлений (цеолитсодержащие мергели) и Хотынецкого проявления (цеолитсодержащие трепелы), характеризующие два геолого-промышленных типа цеолитсодержащего сырья (табл. 1).

Как видно, имеются значительные различия в содержании клиноптилолита, карбонатов и минералов кремнезема, которые и определяют технологические показатели сырья. Из примесных минералов отмечаются фосфаты и рудные минералы.

Таблица 1

Средний минеральный состав цеолитсодержащих пород (%)

Минералы	Мергель, Погребское	Мергель, Татарско- Шатрашанское	Трепел, Хотынецкое
Клиноптилолит	25	25	35
Монтмориллонит	18	20	17
Кальцит	29	24	5
Кристобалит	8	8	18
Кварц	5	8	10
Слюда	8	5	8
Глауконит	5	3	3

Основные физико-химические свойства проб цеолитсодержащих пород приведены в табл.2. Наилучшими показателями качества характеризуются мергели Татарско-Шатрашанского и трепелы Хотынецкого проявлений. Содержание токсичных элементов (свинец, мышьяк, фтор, ртуть и кадмий) и естественных радионуклидов значительно ниже предельно допустимых их значений для цеолитсодержащих пород.

Таблица 2

Основные физико-химические свойства цеолитсодержащих пород

Минералы	Мергель, Погребское	Мергель, Татарско- Шатрашанское	Трепел, Хотынецкое
Статическая влагоемкость, %			
при $P/P_s = 0,11$	0,6	1,1	1,3
0,47	1,4	2,7	4,1
0,92	7,3	9,8	14,9
Динамическая влагоемкость, %	не опр.	7,3	6,5
Точка росы, °C	-"	-58	-54
Полная обменная емкость катионов, мг-экв/г	0,74	0,86	0,44
Общая пористость, %	46	50	56
Насыпная масса, г/см ³	0,80	0,75	0,86
Механическая прочность на раздавливание, кг/см ²	20°C	173	30
	250°C	203	69

Анализ качественных показателей и проведенные технологические исследования цеолитсодержащих пород определяют возможность их использования в различных направлениях.

Цеолитсодержащие мергели Татарско-Шатрашанского проявления могут эффективно работать при глубокой осушке газов с небольшим содержанием в них влаги (до 2 г/м^3). При больших содержаниях влаги может быть проведена предварительная осушка газов.

Цеолитсодержащие породы Хотынецкого и Татарско-Шатрашанского проявлений показали себя эффективными сорбентами меди и других тяжелых металлов из сточных вод (опробованы на гальваническом производстве одного из заводов г.Казани). При этом кроме понижения концентрации ионов меди до уровня ПДК снижается и общая жесткость воды, что позволяет применять оборотное водоснабжение. Предпочтительнее применение бескарбонатных пород - трепелов Хотынецкого проявления, - эффективно работающих при многоцикловом режиме сорбция-регенерация.

Цеолитсодержащие мергели Татарско-Шатрашанского проявления являются эффективными сорбентами аммиака и фенола. Исследования, проведенные со сточными водами завода фотоэмульсионной КПО "ТАСМА" (Казань), показали, что извлечение аммиака составляет 90 %, фенола - 81 %, в результате концентрация их снижается значительно ниже уровня ПДК.

На Геленджикском асфальтовом заводе проведены испытания цеолитсодержащих пород всех трех проявлений по очистке отходящих газов от оксидов серы и азота (В.И.Смола, ВАМИ). Степень очистки для диоксида серы составляет 60-96 %, оксидов азота 30-65 % (в зависимости от видов топлива).

Исследованиями, проведенными в ЦИНАО (С.Л.Макарова, г.Москва), установлено, что цеолитсодержащие мергели Татарско-Шатрашанского проявления можно применять для изготовления тепличных грунтов, при этом урожайность редиса повышается в среднем на 8 %.

Эти же породы испытывались во ВНИИТиТ (Ю.Б.Ясман, г.Уфа) как носители гербицидов. Установлено, что они практически не уступают цеолитсодержащим породам Тедзамского месторождения и превосходят трепелы месторождения Сухой Лог (Екатеринбургская обл.), используемые в настоящее время на заводе как носители гербицидов.

На одном из овощехранилищ г. Казани цеолитсодержащие мергели Татарско-Шатрашанского проявления применялись при хранении картофеля. Несмотря на неоптимальные сроки проведения опытов (январь-май 1991 г.), на предварительно перебранном картофеле отмечено устойчивое общее увеличение его сохранности на 6-9 %.

Цеолитсодержащие породы являются природным сырьем строительной индустрии. Так, трепелы Хотынецкого месторождения разрабатываются для изготовления термолитового гравия; трепелы Фокинского месторождения -

составная часть цементной шихты Брянского цементного завода, а трепелы месторождения Гришина Слобода используются совместно с суглинками для изготовления высокопрочного кирпича. Исследованиями, проведенными в КИСИ (Н.В.Секерина, г. Казань), установлено, что добавление определенных количеств мергелей Татарско-Шатрашанского проявления в цемент дает, кроме экономии цемента, увеличение прочности цементного камня до 30 %.

Как видно из приведенного обзора, перспективы использования цеолитсодержащих пород европейской части России весьма широки. Необходимо указать, что не исследованы возможности применения их в птицеводстве и животноводстве, где цеолитсодержащие породы дают значительный эффект. Большое значение будут иметь также исследования цеолитсодержащих пород в земледелии.

Л.С.Павлова, О.П.Сапрыкин, А.Х.Сибгатуллин, А.И.Буров
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ОРЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ
ГГП "Центргеология", Москва; ВНИИГеолнеруд, Казань

В 1988-1991 гг. Орловской геолого-разведочной партией выполнены поисковые работы в Хотынецком районе Орловской области на цеолитсодержащие трепелы.

Участок работ находится на юго-западном склоне Воронежской антеклизы (северо-восточный борт Днепровско-Донецкой синеклизы). Трепелы имеют коньяк-сантонский возраст, венчают разрез дочетвертичных отложений, накрываются четвертичными суглинками и глинистыми песками, подстилаются белым пясч. мелом туронского яруса. Мощность толщи трепелов изменяется от 0 до 40 м, нижняя ее часть незначительно обводнена. Поисковые работы проводились с помощью бурения скважин.

Лабораторные исследования всех проб выполнены во ВНИИГеолнеруд. Вещественный состав и свойства цеолитсодержащих трепелов изучены комплексом минералогических и физико-химических методов.

Микроскопически изученные породы представляют собой карбонатные трепелы или опоковидные мергели, состоящие из тонкодисперсного карбоната (20-30 %), гидрослюдистых (10-15 %) и смешанослойных монтмориллонит-гидрослюдистых (10-20 %) минералов, кварца (до 3-5 %), глаукогита (до 3-5 %), опал-кристобалита (10-20 %). Часть опала выполняет округлые поры диаметром менее 0,1 мм, иногда поры заполнены кристобалитом. Клиноптилолит в шлифах при обычных увеличениях не просматривается, хотя по данным рентгеноструктурного анализа содержание его в этих пробах составляет 20-25 %. Это обусловлено тем, что клиноптилолит не образует крупных агрегатных скоплений и равномерно рассеян по породе в интерстициях между другими минералами.

Рентгенофазовый количественный анализ 50 керновых и 5 штучных проб показал, что устойчивую минеральную ассоциацию в изученных пробах составляют клиноптилолит, кварц, гидрослюдистые (в том числе глауконит), глинистые минералы, кристобалит и кальцит, в половине проб фиксируется апатит, в трети - полевые шпаты, и в более чем половине - небольшие (единицы процентов) содержания энглитита. Произведена приближенно-количественная оценка содержания клиноптилолита по интенсивности главных рефлексов на дифрактограммах. Качественного анализа исследованных проб и эталона Дзегви. Среднее содержание клиноптилолита по 55 анализам составляет 31 %.

Результаты количественного рентгенофазового анализа показывают, что содержание клиноптилолита в изученных пробах колеблется от 5-7 до 40-50 % (среднее по 28 пробам - 32 %).

Термический анализ показал, что более-менее однозначные количественные определения возможны лишь для карбонатов, чьи эндозффекты не накладываются на эндозффекты других минералов. Карбонаты (кальцит и доломит) обнаружены в 6 пробах. Количественные определения клиноптилолита, монтмориллонита, глауконита и опал-кристобалита по термограммам сопряжены со значительными трудностями из-за взаимного наложения эфффектов.

ЯМР-анализ 9 проб показал присутствие клиноптилолита во всех изученных пробах в значительном количестве - от 45 до 68 %, лишь в одной пробе - 22 %. Спектры ЯМР трепелов значительно уже спектра эталона клиноптилолита месторождения Дзегви, что свидетельствует о преобладании подвижной воды глинистых и опал-кристобалитовых минералов. В связи с этим можно утверждать, что ЯМР-анализ завышает содержание клиноптилолита в пробах трепела.

Адсорбционно-люминесцентным анализом (АЛА) по величине обменной емкости (ОЕ) установлено, что во всех изученных пробах присутствует монтмориллонитовый компонент (МК) от 8 до 17 %. В большинстве проб МК представлен двумя видами - высокодисперсным монтмориллонитом (ММ) и тонкодисперсными смешанослойными образованиями монтмориллонит-гидрослюдистого состава (ГМ). У большинства образцов монтмориллонит преобладает. Среднее содержание монтмориллонитового компонента по 9 пробам составляет 14 %.

Практически все изученные под электронным микроскопом образцы характеризуются наличием клиноптилолитовой фазы. Микрористаллы клиноптилолита представлены образованиями толстотаблитчатого или брусковидного габитуса, не имеющими четких кристаллических граней. Лишь в одном образце обнаружено присутствие микрористаллов удлиненного игольчатого и удлиненного призматического габитуса, которые по морфологии можно отнести к мордениту. По данным электронной микродифракции извлечений во всех образцах отмечается наличие слоистых

силикатов - гидрослюд, смешанослойных гидрослюдисто-глинистых и глинистых минералов.

Термохимическим методом проанализировано 200 проб. Измерения проводились с отклонениями от Инструкции НСАМ: вместо 10 мл воды при регидратации использовалось 5-10 мл для повышения значения ΔT . Содержание клиноптилолита колеблется в пробах от 16 до 54 %, среднее по 200 пробам - 37 %. Сопоставление результатов определения содержания клиноптилолита разными методами приведено в табл. 1.

Таблица 1
Содержания клиноптилолита в пробах трепелов, определенные разными методами

Проба	ТХ	РКФ	РСК	ЯМР	ДТ	СВ	Среднее без РСК
2/3	41	33	31	48	50	48	44
3/3	43	43	37	65	-	-	50
4/7	49	29	40	58	50	50	47
11/7	35	16	13	22	24	сл.	20
9/8	42	47	50	62	40	40	46
3/10	41	31	41	57	40	43	42
2/15	49	40	38	68	40	54	50
8/18	35	27	27	57	25	24	34
9/24	40	13	25	45	25	25	30
1/27	45	20	35	52	40	43	40
Среднее	42,0	29,9	33,7	53,4	37,1	36,9	40,3

Примечание: ТХ - термохимический; РКФ - рентгенофазовый количественный; РСК - рентгеноструктурный качественный; ЯМР - ядерный магнитный резонанс; ДТ - дифференциально-термический; СВ - статическая влагоемкость.

Химический состав цеолитсодержащих трепелов изучен по четырем образцам (табл. 2), 3 анализа характеризуют состав типичных трепелов с содержанием кремнезема 74 - 75 %. Обращает на себя внимание повышенное содержание железа (3,3-4,5 %), обусловленное, видимо, присутствием глауконита, и весьма низкое содержание натрия (0,1-0,2 %).

Содержание микроэлементов в цеолитсодержащих трепелах по данным спектрального полуколичественного анализа в основном в несколько раз ниже их кларковых содержаний. Лишь содержание фосфора и бария в единичных пробах несколько повышено и достигает соответственно 0,3 и 0,03 %. Содержание свинца, цинка, молибдена, кобальта, олова, скандия, ниобия, германия, лития, кадмия и серебра ниже предела чувствительности анализа.

Химический состав цеолитсодержащих пород (мас. %)

Оксиды	2/3	Номер проб 3/10	1/27	8/18	Среднее без 8/18
SiO ₂	74,70	75,02	73,78	44,46	74,50
TiO ₂	0,50	0,56	0,58	0,35	0,55
Al ₂ O ₃	10,33	10,35	10,38	7,04	10,35
Fe ₂ O ₃	3,27	3,61	4,54	2,33	3,81
FeO	0,28	0,26	0,22	0,14	0,25
MnO	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
MgO	1,38	1,32	1,34	1,07	1,35
CaO	1,55	1,31	1,35	22,03	1,40
Na ₂ O	0,13	0,17	0,19	0,14	0,16
K ₂ O	1,54	1,61	1,75	1,31	1,63
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,15	0,18	0,08
SO ₃	0,11	0,13	0,12	0,13	0,12
ППП	6,07	5,60	5,41	28,54	5,69
H ₂ O	5,08	5,73	5,33	3,45	5,38
CO ₂	0,28	0,18	0,16	16,56	0,21
Сумма	99,93	100,01	99,83	99,75	99,91
SiO ₂ кварц	9,40	14,72	17,57	8,75	13,90
За вычетом свободного кремнезема					
Si/Al	10,7	9,9	9,2	8,6	9,9

Адсорбционные свойства изучались путем определения равновесной статической адсорбции по парам воды при относительных давлениях водяного пара 0,001; 0,01; 0,2; 0,4; 0,8 и 1,0 (табл. 3). Наблюдается четкая положительная корреляция между адсорбционной способностью и содержанием клиноптилолита и монтмориллонита. Полная влагоемкость цеолитсодержащих трепелов в статических условиях колеблется от 2,95 до 17,38 %, для основной массы проб составляет 12-16 % (среднее 12,5 %). Одна проба характеризуется минимальной адсорбцией, а также и минимальной влагоемкостью.

Суммарная емкость обменных катионов кальция, магния, натрия, калия определена по 10 пробам (табл. 4). Она колеблется от 0,09 до 0,3 мг-экв/г, для большинства проб - от 0,2 до 0,3 мг-экв/г, среднее - 0,27 мг-экв/г. При этом обменная емкость катионов кальция составляет в среднем 67 % от суммарной емкости, магния - 21 %, калия - 9 % и натрия - 3 %.

Равновесная статическая адсорбция (РСА) и
статическая влагоемкость (СВ) проб трепелов (мас. %)

Проба	РСА при Р/Р ₀						СВ
	0,001	0,01	0,2	0,4	0,8	1,0	
2/3	1,5	1,9	4,2	4,6	5,3	6,1	15,59
3/3	1,3	1,3	2,2	2,7	4,0	4,9	-
4/7	0,3	0,8	3,4	4,5	4,8	5,8	15,03
11/7	0,3	0,3	0,5	0,8	0,8	1,2	2,95
9/8	1,5	2,2	3,7	4,1	4,5	5,6	12,61
3/10	1,6	3,2	4,8	6,4	8,1	9,2	14,51
2/15	1,5	2,3	3,7	4,3	4,6	5,7	17,38
8/18	1,3	1,6	2,6	2,9	2,9	3,5	9,54
9/24	1,3	1,6	2,0	2,3	3,5	3,7	9,00
1/27	1,1	1,9	2,8	3,9	5,6	7,8	15,60
Среднее	1,2	1,7	3,0	3,6	4,4	5,4	12,47
"	1,3	1,9	3,3	4,0	4,8	5,8	13,66
1	1,3	6,3	7,6	8,2	9,3	9,8	
2	0,6	1,0	2,0	3,6	7,3	9,6	19,55
3	0,8	1,1	2,2	3,0	4,6	5,6	7,56

Примечание: " - за вычетом пробы 11/7, 1 - цеолитовые туфы Сокиринького месторождения (Украина), 2 - бейтониты Нурлатского месторождения (Таджикистан), 3 - цеолитсодержащие мергели верхнего мела Брянской области.

Содержание естественных радионуклидов определялось измерениями концентраций радия, тория, калия гамма-спектрометром СГС-200. Установлено, что оно ниже допустимых НРБ-76. В соответствии с методическими указаниями по радиационно-гигиенической оценке цеолитсодержащие трепелы относятся к строительным материалам 1 класса и могут использоваться во всех видах промышленного и гражданского строительства без ограничений.

Содержание токсичных элементов изучено по групповым пробам из 4-х скважин. Оно оценивается в основном при использовании цеолитсодержащих пород в качестве кормовых добавок в птицеводстве и животноводстве. Содержание токсичных элементов (ртуть, свинец, кадмий, фтор, мышьяк) во всех пробах ниже предельно допустимых концентраций в соответствующих ТУ и ОСТах. Исключение составляет фтор, содержание которого некоторыми ТУ ограничивается уровнем 0,04 % (среднее по четырем пробам 0,0795 %). В

то же время максимально допустимый уровень его, утвержденный Главным управлением ветеринарии Госагропрома СССР 7.08.1987 г., составляет 0,2 %.

Таблица 4

Обменная емкость катионов (10^{-2} мг-экв./г)

Проба	Катионы				Сумма	$\frac{(Na^+ + K^+)}{(Ca^{2+} + Mg^{2+})}$
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+		
2/3	18,46	7,40	0,65	1,97	28,48	0,06
3/3	15,47	5,76	1,305	3,58	26,12	0,23
4/7	19,46	7,40	0,87	3,07	30,80	0,15
11/7	5,49	1,64	0,39	1,38	8,90	0,25
9/8	14,97	6,58	0,74	3,48	25,77	0,20
3/10	24,45	4,93	0,70	1,25	31,33	0,07
2/15	21,96	6,41	0,78	1,87	31,02	0,09
8/18	11,98	3,95	1,17	3,40	20,50	0,29
9/24	14,47	3,29	0,74	3,07	21,57	0,21
1/27	20,46	5,43	0,48	1,10	27,47	0,06
Среднее	16,72	5,28	0,78	2,42	25,20	0,15
"	17,96	5,68	0,83	2,53	27,01	0,14
1	17,94	1,71	56,2	7,22	83,31	3,2
2	39,60	19,8	3,30	4,70	67,40	0,1
3	19,1	3,7	1,9	2,1	26,9	0,2
4	13,6	1,77	0,44	2,91	18,72	0,2

Примечание: " за вычетом пробы 11/7; 1 - цеолитовые туфы Сокирянского месторождения (Аблямитов, 1988), 2 - бентониты Нурлатского месторождения (Кирсанов и др., 1981)), 3 - глаукониты Нижне-Журавского месторождения (Кацнельсон и др., 1981), 4 - цеолитсодержащие мергели Погребского месторождения (Сибгатуллин, 1990).

В целом по сравнению с требованиями к МДУ отдельных элементов в изученных пробах трепелов наблюдаются повышенные концентрации кадмия, железа, хрома.

В некоторых направлениях использования цеолитсодержащих пород важным показателем их качества выступают физические свойства и прочностные характеристики. Изучены плотность, объемная масса, общая пористость и механическая прочность на раздавливание трех проб трепелов. Эти параметры изменяются в весьма узких пределах (табл. 5).

В результате выполненных работ установлено, что цеолитсодержащие трепелы относятся к новому карбонат-глинисто-кремнисто-цеолитовому геолого-промышленному типу, содержащему в своем составе также глауконит.

Физические свойства и прочностные характеристики

Проба	Плотность, г/см ³	Объемная масса, г/см ³	Общая пористость, %	Механическая прочность, кгс/см ²	
				T = 20°C	T = 250°C
3/11	2,58	1,27	53	30,7	57,8
9/13	2,59	1,28	53	32,8	67,6
7/21	2,56	1,23	56	27,3	80,25
Среднее	2,58	1,26	54	30,3	68,6
1	2,66	1,49	46	24,0	44,0
2	2,34	1,85	32	500	-

Примечание: 1 - цеолитсодержащие мергели Брянской обл., 2 - цеолитсодержащие туфы Сокирянского месторождения.

Содержание клиноптилолита колеблется от 5 до 54 %, среднее 37 %. Более 70 % изученных проб характеризуются содержанием клиноптилолита 30 - 45 %. Содержание монтмориллонита составляет 8-17 %, карбонатов 0-35 %, опал-кристобалита до 10-15 %, глауконита 3-5 %.

Ожидается высокая эффективность применения цеолитсодержащих трепелов в земледелии, животноводстве, птицеводстве, при очистке питьевых и сточных вод, очистке вод от радионуклидов стронция, цезия, очистке отходящих газов асфальтовых заводов, в цементной промышленности, производстве строительных материалов и др.

Прогнозные ресурсы трепелов Хотынецкого участка по категории P₁ превышают 200 млн м³, а по категории P₂ - 1000 млн м³.

Н.И.Бойко, Б.В.Талпа, А.Э.Хардинов, Ю.В.Агарков, В.Д.Котляр

ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ

ПОРОД НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ

ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Ростовский ун-т

В результате полевых геологических и специальных аналитических исследований среди мезозойско-кайнозойских образований Северного Кавказа выявлен ряд перспективных площадей на цеолиты и цеолитсодержащие породы. Они установлены среди вулканогенных,

вулканогенно-осадочных и осадочных образований юры, палеогена и неогена. В юрских отложениях цеолитоносными являются чаталтапнская свита и свита горы Индюк ааленского яруса Западного Кавказа. Чаталтапнская свита, содержащая в нижней части разреза тела андезито-дацитов, андезито-базальтов, диабазовых порфиров и туфов среднего состава, распространена в междуречье Пшиш-Пшеха. Суммарное содержание клиноптилолита, шабазита и гмелинита в вулканитах свиты достигает 30 %. Кварцевые порфиры и их туфы, а также туффы и туфопесчанники свиты горы Индюк (междуречье Пшиш-Туапсе) содержат до 24 % клиноптилолита и 10 % шабазита и гмелинита.

В палеогене цеолитсодержащие породы выявлены среди образований хадыженской свиты среднего эоцена и свиты Цице палеоцена Западного Кавказа, эльбурганской и абазинской свит Центрального Кавказа, а также свиты зеленых мергелей эоцена Восточного Кавказа. Цеолитсодержащие известковисто-глинисто-сланцевые хлоролиты хадыженской свиты распространены в междуречье Пшиш-Псепус. Содержание клиноптилолита в них составляет 24-26 %. В районе станицы Гостагаевской цеолитоносной является глинисто-песчанисто-кремнистая толща свиты Цице. В кремнистых разностях ее пород диагностирован клиноптилолит (до 22 %). Эльбурганская свита от бассейна р. Большой Зеленчук на западе до бассейна р. Баксан на востоке сложена в основном глинисто-кремнистыми породами. Среди них в бассейне р. Золка установлен клиноптилолит (15-20 %). Абазинская свита в бассейне р. Хеу представлена чередованием различных типов опок, аргиллитов и глин суммарной мощностью 26-37 м. Содержание клиноптилолита в кремнистых породах 24 %, а в аргиллитах и глинах до 10 %. Свита зеленых мергелей на Восточном Кавказе в междуречье Сулак-Рубас-Чай сложена терригенно-карбонатно-кремнистыми породами, в которых повсеместно диагностирован клиноптилолит. Его содержание в спонголитах варьирует в пределах 12-18 %, а на локальных участках наблюдаются линзы пород мощностью до 10 м с содержанием клиноптилолита 32-92 %.

На широкой площади Центрального Кавказа на дневную поверхность выступают остатки мощного неогенового покрова андезито-базальтовых и липаритовых туфов и туфов, переходящих по периферии в туфопесчанники и туфоконгломераты. Эффузивные образования являются цеолитсодержащими на всей территории их распространения. Так, в пеплах Куркужинского месторождения клиноптилолита содержится до 10-16 %, а в туфах и пеплах Каменского и Кеженского - до 10-15 %. В туфах Заюковского месторождения диагностировано до 10 % клиноптилолита и около 10 % шабазита. Клинноптилолит установлен также в перлитах Хакайского месторождения. Наиболее перспективны для выявления промышленных месторождений цеолитов вулканиты северной периферии покрова, сформировавшиеся в акальных условиях, а также зоны интенсивной гидротермальной проработки пирокластиков, связанные с разломами.

В результате специальных технологических исследований установлена возможность использования цеолитов и цеолитсодержащих пород Северного Кавказа для производства широкого ассортимента искусственных пористых легких заполнителей (щебня, гравия, песка), светлोजущейся облицовочной керамики, синтетического волластонита и других материалов.

Так, выделенные среди отложений свиты зеленых мергелей цеолиты в естественном виде (дробленые и фракционированные) обладают способностью вспучиваться при обжиге с предварительной термоподготовкой на 500°C. Из сырья фракции 40-20, 20-10 и 10-5 мм при температуре обжига 1140 и 1200°C получен гравий с насыпной плотностью 160-206 кг/м³ (марка по насыпной плотности "250"). Коэффициент вспучивания при этом варьируется от 1,09 до 1,60. Прочность гравия соответствует маркам "П-35" - "П-100". Он выдерживает 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания и пригоден для получения легких теплоизоляционных бетонов.

Из цеолитов Восточного Кавказа можно получать щебень путем спекания (без вспучивания) дробленой и рассеянной на стандартные фракции породы при более низкой температуре обжига (до 1140°C). При температуре обжига 1080°C (температура термоподготовки 400°C) объемная насыпная масса фракции 5-10 мм составляет 588-625 кг/м³, фракции 10-20 мм - 555-595 кг/м³, что соответствует маркам по насыпной плотности "600" - "650". При температуре обжига 1120°C уменьшается плотность материала. Так, для фракции 5-10 мм она составляет 528-570 кг/м³; для фракции 10-20 мм - 487-546 кг/м³ (марки по насыпной плотности "500" - "600").

Испытания цеолитсодержащих опок эльбурской и абазинской свит Центрального Кавказа показали, что в естественном виде они не обладают способностью вспучиваться. Для получения легких наполнителей на их основе был применен пластический способ подготовки сырья с использованием в виде корректирующих добавок легкоплавкой глины (до 10 %) и топливных шлаков (20-30 %). При этом коэффициенты вспучивания гранул при оптимальной температуре их обжига (1060°C) составили 2,33-3,72. Объемная насыпная масса гравия изменяется от 180 до 281 кг/м³ (марки "250" и "300"). По прочности полученный материал относится к марке "П-15".

Для получения из цеолитсодержащих опок щебня и песка фракции 20-10, 10-5 и менее 5 мм были обожжены при температурах 1080, 1120 и 1140°C. Оптимальной выбрана температура обжига 1120°C с термоподготовкой на 400°C. Полученный щебень фракции 10-20 мм характеризуется насыпной плотностью 672 кг/м³ (марка "700"), фракции 10-5 мм - 698 кг/м³ (марка "700"), термолитовый песок (фракция менее 5 мм) имеет насыпную плотность 790 кг/м³ (марка "800"). По прочности щебень фракции 20-10 мм соответствует марке "П-200", фракции 10-5 мм - марке "П-300", песок - марке "П-200".

Специальными технологическими исследованиями доказана также возможность получения из цеолитсодержащих опок искусственного волластонита. Нами он синтезирован из сырьевых смесей цеолитсодержащей

опоки р.Хеу и известняков (или их отсевов) Заюковского месторождения. Выход волластонита составил 80 %. В связи с отсутствием на территории Северного Кавказа месторождений светложущихся глин, производство высококачественной керамики, как нами доказано, можно организовать на основе синтезированного волластонита и цеолитсодержащих силицитов.

С.А.Даниленко

ЦЕОЛИТЫ КОМСОМОЛЬСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Институт геологии БНЦ УрО РАН, Уфа

Комсомольское колчеданное месторождение расположено в северной части Сакмарской зоны Южного Урала и приурочено к эффузивно-экструзивной риодацитовой постройке силурийского возраста. Рудные тела локализуются в пределах линейной дисперсии, сформированной на склоне палеовулкана в зоне контакта кислых вулканитов и перекрывающих их основных пород. На месторождении широко проявлены метасоматические изменения. В лежащем боку колчеданной залежи в породах кислого состава развиты серицит-кварцевые, серицит-хлорит-кварцевые и хлорит-кварцевые метасоматиты. Надрудные базальты претерпели зелевокаменное изменение и подверглись частичной гематитизации, карбонатизации и хлоритизации.

В околорудном метасоматическом ореоле месторождения автором обнаружены минералы цеолитовой группы. Среди достоверно определенных и детально изученных цеолитов и сопутствующих им минералов на месторождении присутствуют ломонтит, стильбит, гейландит, гармотом, апофиллит и редкий Ва-полевой шпат - цельзиан. Гармотом, апофиллит и цельзиан впервые обнаружены автором в метасоматитах колчеданных месторождений Урала (Даниленко, 1990).

Цеолиты образуют три основные минеральные ассоциации: апофиллит-цельзиан-гармотомовую, стильбит-ломонтитовую, гейландит-стильбит-кальцитовую.

Первая ассоциация является наиболее высокотемпературной (не менее 200°C), в ней выделяются три минеральных парагенезиса: кварц-цельзиан-гармотомовый, кварц-апофиллитовый и апофиллит-гармотомовый. Минералы первых двух парагенезисов формируют маломощные (до 10 м) крутопадающие штокверковые зоны в серицит-хлорит-кварцевых метасоматитах лежащего бока рудного тела. Цеолиты апофиллит-гармотомового парагенезиса развиты в виде редких прожилков в надрудной части разреза в эффузивах основного состава.

Стильбит-ломонтитовая ассоциация получила на месторождении наибольшее распространение. Минералы этой ассоциации развиты

преимущественно по стекловатым и гиимбритовидным туфам риодацитового состава. Реже они замещают стекло в дацитах, а также плагиоклазовые феоокристы в базальтах. Содержание цеолитов в стильбит-ломонитовых метасоматитах достигает 95 % при мощности от 20 до 100 м. Ломонит значительно преобладает над стильбитом. Цеолитовые метасоматиты локализованы в краевой части метасоматитовой колонки на границе серицит-хлорит-кварцевых метасоматитов и пропилитизированных пород, что связано с интенсивным привнесом из зоны рудоотложения кальция и выносом железа, магния и кремния. Температура образования цеолитовых метасоматитов оценивается в 140-200°C.

Гейландит-стильбит-кальцитовая ассоциация установлена в надрудных породах основного состава, представлена редкой прожилковой минерализацией и является самой низкотемпературной (менее 140°C).

Изучение цеолитов и сопутствующих минералов проводилось рентгеноструктурным, термическим и оптическим методами. Химический состав определялся при помощи рентгеноспектрального микрозонда, лазерного микроанализатора и мокрой химии. Химические составы цеолитов представлены в таблице (мас. %).

Оксиды	1	2	3	4	5
SiO ₂	53,61	53,69	52,97	44,26	41,95
Al ₂ O ₃	14,19	14,69	21,72	15,39	22,38
CaO	7,50	12,02	10,90	-	-
K ₂ O	0,48	0,05	0,13	0,14	0,42
Na ₂ O	4,70	2,13	0,27	2,72	0,97
BaO	0,42	0,12	н.о.	21,17	34,31
SrO	4,17	0,63	н.о.	1,25	н.о.
Fe ₂ O ₃ *	-	-	-	0,09	0,01
H ₂ O			13,34		
Сумма	83,55	83,33	99,23	85,02	100,04

Примечание: 1 - гейландит; 2 - стильбит; 3 - ломонит; 4 - гармотом; 5 - цельзиан; 1, 2, 4, 5 - микрозондовые анализы; * - суммарное железо; н.о. - не определялось.

На образование цеолитов в колчеданных месторождениях Урала существует несколько различных точек зрения. Одни исследователи (Аржавитина, Аржавитин, 1974; Исмагилов, 1977; Исмагилов, Исмагилова, 1981) связывают их образование непосредственно с рудным процессом и околорудными гидротермально-метасоматическими изменениями пород, вмещающих колчеданные залежи. Другие относят их к продуктам околотрешинных преобразований пород в зонах разломов (Русинов, 1989).

Автор придерживается первой точки зрения об образовании цеолитов, по крайней мере большей их части, гидротермально-метасоматическим путем в связи с рудным процессом (Даниленко, 1990).

Данная работа позволила установить наличие на Комсомольском месторождении промышленных запасов цеолитов, добыча которых возможна попутно с медно-цинковыми рудами. Учитывая, что главным минералом цеолитовых метасоматитов является ломонтит, а он обладает высокой поглотительной способностью по отношению к Rb^{+2} (Эрстави и др., 1979) и Cu^{+2} , потенциальными потребителями цеолитового сырья могут стать горно-обогатительные комбинаты Южного Урала.

Последние исследования уральских геологов (В.Г.Кориневский, Е.В.Кориневский, 1991) указывают на большие перспективы Сакмарской зоны на цеолиты различных генетических типов. Поэтому необходима постановка комплексных и более детальных работ в этом районе.

А.В.Власов, В.Т.Зорин

СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ
ЮГА КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ
ПГО "Красноярскгеология", Красноярск

В южных и центральных районах Красноярского края выявлено около двух десятков проявлений и одно месторождение природных цеолитов группы гейландит-клиноптилолит. Все они приурочены к нижнекаменноугольным осадочно-пирокластическим образованиям визейского возраста (визейская цеолитоносная формация) и имеют стратиформный характер. Образование цеолитов связано в основном с эпигенетической переработкой пепловой пирокластике риодацитового и дацитового состава. Проявления цеолитов выявлены на площади Казачинской, Кемчугской, Назаровской и Северо-Минусинской впадин.

Наиболее изучена Северо-Минусинская группа проявлений, расположенная в северо-восточной, прибортовой части одноименной впадины, в пределах полосы субширотного простирания шириной до 30 и длиной более 100 км. Цеолитизация развита здесь в осадочно-пирокластических отложениях визейского яруса общей мощностью более 200 м. Наиболее интенсивно процессы цеолитизации проявлены в отложениях нижней части визейского яруса, выделяемых в качестве продуктивной огурской толщи. В составе последней широко распространены пепловые туфы и туфиты с подчиненными прослоями туфопесчаников и туфопелитов и линзовидными пластами конгломерато- и гравелито-брекчий, сложенных обломками туфопелитов. Общая мощность толщи 55-70 м. Окраска цеолитизированных разностей пород оранжевая и оранжево-зеленая, реже зелено-серая. Цеолиты представлены гейландитом и смесью гейландита и клиноптилолита.

В целом строение продуктивных залежей неоднородное. Мощности пластов цеолитсодержащих пород достигают 15-20 м. Содержания цеолитов изменяются от 15 до 75 %. Коэффициент продуктивности толщи варьирует от 0,6 (Виленское проявление) до 0,9 (Сыроватское проявление). Наиболее хорошо изучено Пашенское проявление, на котором в настоящее время закончена предварительная разведка. Запасы цеолитсодержащих пород здесь по категориям $C_1 + C_2$ составляют 222 млн т, а с учетом прогнозных ресурсов по категориям $P_1 + P_2$ - 414 млн т. Суммарные прогнозные ресурсы остальных проявлений Северо-Минусинского цеолитоносного района по категориям $P_1 + P_2$ оцениваются нами в 430 млн т.

Проведенные исследования позволяют говорить о широком спектре возможного использования цеолитсодержащих пород Северо-Минусинского цеолитоносного района в различных областях: в сельском хозяйстве, охране окружающей среды и промышленности. В целом этот район можно рассматривать как высокоперспективный для промышленного освоения.

В Назаровской впадине проявления цеолитов группы гейландит-клиноптилолит выявлены на правом берегу р. Серж в 30-35 км юго-восточнее г. Назарово. Геологическая ситуация и характер цеолитоносности на проявлениях этой группы сходны с таковыми Северо-Минусинского района. Поисковыми работами в нижней части визейского яруса прослежена продуктивная пачка мощностью около 20 м со средневзвешенными содержаниями цеолитов около 40 %. Максимальные содержания цеолитов достигают 70-75 %. Проводятся лабораторно-технологические испытания для оценки возможности использования этих пород в различных отраслях народного хозяйства.

На площади Кемчугской впадины известны два проявления природных цеолитов. Одно из них расположено в Козульском районе близ д. Поперечки. По данным М.И. Грайзера, А.И. Бузова (1982) цеолитизация здесь связана с пепловыми туфами красногорьевской свиты, вскрытыми скважиной под юрскими угленосными отложениями на глубине около 150 м. Мощность цеолитоносного горизонта оценивается в 61 м, содержания цеолитов составляют 20-30 %. Ввиду большой глубины залегания продуктивного горизонта проявление практического значения не имеет.

Значительно больший интерес в этом плане представляет Вознесенское проявление, расположенное на стыке Кемчугской и Рыбинской впадин близ г. Красноярск у с. Вознесенского. Цеолитовая минерализация здесь приурочена к верхней половине красногорьевской свиты, хорошо сопоставляющейся по литологическим и палеонтологическим особенностям с визейскими отложениями Северо-Минусинской впадины. Мощность продуктивной толщи около 190 м. По результатам поисковых работ в ее составе выделены три залежи цеолитсодержащих пород средней мощностью 68, 9,5 и 24 м со средневзвешенными содержаниями цеолитов соответственно 25, 32 и 32 %. Строение залежей неоднородное. В их пределах выделяется от 2 до 5 продуктивных тел мощностью от 3,6 до 17,8 м и средневзвешенными

содержаниями цеолитов от 33 до 63 %. Максимальные содержания достигают 85-90 %. Прогнозные ресурсы Вознесенского проявления по категориям P_1+P_2 оцениваются в 330 млн т. По данным лабораторно-технологических испытаний цеолитсодержащие породы проявления сходны по своим свойствам с породами Пашенского месторождения.

В Казачинской впадине цеолитсодержащие породы установлены в казачинской свите, стратиграфическом аналоге красногорьевской свиты Кемчугской впадины. По данным М.И.Грайзера, А.И.Бурова (1982) цеолитоносные горизонты мощностью от 15 до 51-59 м вскрыты скважинами близ сел Рождественского и Казачинского (Казачинский район). Содержания цеолитов от 10-30 до 40-50 %. Проявления изучены слабо.

Результаты лабораторно-технологических испытаний показывают, что несмотря на сравнительно низкие в целом содержания цеолитов, цеолитсодержащие породы юга Красноярского края сопоставимы по сорбционным и ионообменным свойствам с цеолитами других месторождений (Лютоское, Хонгуруу, Сокиринца, Дзегви). Они могут использоваться для осушки газов и сорбции двуокиси углерода, а также для очистки низкоконцентрированных сернистых газов при низких температурах. Возможно применение этих пород для очистки промстоков от ионов аммония, тяжелых металлов, а также от нефтепродуктов. Установлено, что цеолитсодержащие породы Пашенского месторождения и Вознесенского проявления пригодны для использования в птицеводстве и растениеводстве, в строительной индустрии (производство пеностекла, в том числе гранулированного, керамзита, портландцемента и др.) и в области охраны окружающей среды (очистка промышленных газов от двуокиси серы и углерода, очистка бытовых сточных вод от аммония). Продолжаются исследования природных цеолитов Красноярского края для оценки возможности их использования в других отраслях народного хозяйства.

Результаты поисковых работ позволяют сделать вывод о наличии мощной сырьевой базы цеолитсодержащих пород на юге Красноярского края. В перспективе возможно превращение этого региона в ведущую базу природных цеолитов не только Сибири, но и России.

П.И.Браудэ, В.Г.Индучный

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХОЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ЦЕОЛИТОВ

Забайкальский ГОК, пос. Первомайский, Читинская обл.

Состоявшееся в начале 1989. г. в Чите региональное совещание по эффективным направлениям развития минерально-сырьевой базы региона, где обсуждались задачи научных организаций, производственных объединений и промышленных предприятий по определению эффективных

областей применения цеолитов Читинской области, определило начало деятельности комбината в этом направлении.

На основании Постановления Совета Министров Бурятской АССР "Об ускорении использования природных цеолитов Холинского месторождения" и решения Читинского областного Совета народных депутатов "Об отводе ЗабГОКу земель гослесфонда Холинского района под опытно-промышленную отработку Холинского месторождения цеолитов" комбинат приступил к его освоению. Был составлен проект на опытную отработку месторождения, и организован карьер по добыче цеолитов для проведения исследовательских работ по определению потребительских свойств холинских цеолитов и для удовлетворения заявок различных организаций и предприятий страны.

Холинское месторождение природных цеолитов (клиноптилолитового типа) по разведанным запасам, качеству минерального сырья, горно-геологическим условиям и экономическому положению представляется наиболее крупным и выгодным для промышленного освоения среди других известных месторождений в пределах Восточно-Сибирского и Забайкальского регионов. Разведанные запасы месторождения оцениваются в 511 млн т (категория $C_1+C_2+P_1$), в том числе по Мохейскому, наиболее детально изученному участку, - 383 млн т (категория C_1+C_2); прогнозные запасы составляют более 1 млрд т.

Полезная толща представлена сравнительно однородной пластообразной залежью длиной 3,6 км, шириной от 1,0 до 2,1 км, мощность варьируется от 1-2 до 90 м, средняя около 45-60 м. В строении залежи преобладают цеолитизированные туфы (93 %), в меньшей мере развиты лавобрекчии перлитов. Содержание клиноптилолита колеблется от 30 до 90 %, в среднем около 60 %. Цеолитизированные породы не содержат каких-либо вредных примесей. Влажность их незначительна и не превышает 8 %. По химическому составу и физико-химическим свойствам они сопоставимы с породами таких месторождений цеолитового сырья, как Тедзами (Грузия) и Сокиринца (Украина).

Горно-геологические условия месторождения благоприятны для открытой разработки. Цеолитизированные породы на значительной площади выходят на дневную поверхность. Мощность вскрышных пород не превышает 0,5-1,0 м. До глубины 30-40 м месторождение практически не обводнено. Крепость пород (по буримости) соответствует VII-IX категориям, что позволяет обрабатывать верхние горизонты без предварительного рыхления.

Благоприятное географо-экономическое положение месторождения требует минимальных капитальных вложений на его освоение: оно находится на территории сравнительно хорошо обжитого и освоенного Холинского района Читинской области в 45 км к северу от ст.Могзон Забайкальской железной дороги. С последней месторождение связано улучшенной грунтовой дорогой.

В направлении месторождения от ст.Могзон в процессе строительства Озерного ГОКа проложено около 15 км железнодорожного полотна,

оборудована погрузочно-разгрузочная площадка, вблизи проходит ЛЭП-110. В пос. Могзон имеется небольшая благоустроенная жилая база Озерного ГОКа, пригодная для использования на первых этапах освоения месторождения.

У холинского цеолита хорошие адсорбционные, ионообменные, молекулярно-ситовые, каталитические и другие свойства, позволяющие широко применять его в различных отраслях народного хозяйства с высокой эффективностью. Он термостоек, механически прочен и химически устойчив.

Для определения потребительских свойств цеолитов Холинского месторождения и областей его применения проводятся исследования по заказам Забайкальского ГОКа и Бурагропрома. Так, Алтайским политехническим институтом (г.Барнаул) проведены исследования и получены положительные результаты по использованию холинских цеолитов для изготовления как автоклавного, так и безавтоклавного (в обычных пропарочных камерах) кирпича с содержанием цеолитовой породы до 40 %. Кроме того, введение тонкомолотого цеолитового туфа в состав силикатной массы повышает ее сырцовую прочность, что позволяет автоматизировать процесс укладки кирпича, снизить количество брака и улучшить внешний вид изделий. Определена целесообразность использования цеолитов в тяжелых и легких бетонах, а также в качестве добавки до 30 % при производстве цемента. Разработаны и утверждены ТУ и технологические регламенты по применению холинского цеолита в указанных строительных материалах.

Томским политехническим институтом проводились исследования по использованию цеолитов в керамической промышленности и производстве безцементных строительных материалов. Предварительные результаты свидетельствуют о целесообразности их применения в этой области.

На Забайкальском ГОКе проведены исследования и определена возможность использования цеолитов для очистки от солей жесткости, железа и для фильтрации, улавливания сернистого ангидрида из газов серно-кислотного производства. Проводятся дальнейшие исследования по применению цеолита для газо- и водоочистки. Оработана технология приготовления на основе цеолита чистящей пасты.

Бурагропром проводит исследования по применению цеолитов Холинского месторождения в сельском хозяйстве. Имеются положительные результаты, разработаны и утверждены ТУ на применение цеолитов в качестве кормовой добавки для животных и птиц, а также в растениеводстве. Предприятия Госагропрома применяют эти результаты на практике.

Экогеоцентром (на базе Московского ГРИ) исследованы возможности использования цеолитов этого месторождения в качестве наполнителя. Результаты показывают, что холинский цеолит может быть эффективно использован взамен мела при производстве искусственных кож с поливинилхлоридным покрытием (галантерея, обувная, обивочная, столовая клеенка, декоративно-хозяйственные материалы для переплета книг и др.).

Положительные результаты дали и исследования по изучению возможности использования цеолитов при производстве картона и изготовлению из него тары для хранения скоропортящейся овощной продукции. По перечисленным технологиям разработаны и утверждены технические условия.

Перспективным является выпуск облицовочной плитки из цеолитовой породы. Для этого необходимо провести дополнительные разведочные работы по выявлению участков, пригодных для блочной добычи, организации опытной добычи и распиловки блочного цеолита на плитку и определение ее потребительских свойств. Предварительные результаты по распиловке и демонстрации цеолитовой плитки вызывают большой интерес у потребителей.

На основании уже имеющихся результатов по применению цеолитов в народном хозяйстве разработана комплексная программа освоения Холинского месторождения, включающая в себя: проведение геолого-разведочных работ с подсчетом и утверждением запасов по месторождению; составление технико-экономического обоснования целесообразности строительства производства по добыче цеолитов и выпуску готовой продукции; выполнение исследовательских работ по определению потребительских свойств цеолита и поиска самих потребителей; организация строительства перерабатывающего комплекса по выпуску фракционированного цеолита, в том числе и тонкомолотого.

На сегодняшний день реализация этой программы находится в самой начальной стадии: на одном из участков месторождения производится выпуск цеолита фракциями -1, 1-3, 3-5 и более 5 мм (до забойной крупности). В целом разведочные работы окончены и представители ПГО "Бурятгеология" защищают разведанные запасы в ГКЗ.

Составлено технико-экономическое обоснование целесообразности строительства производства по добыче и переработке цеолитов с производственной мощностью: 1992 г. - 50 тыс.т, 1993 г. - 100 тыс.т, 1995 г. - 500 тыс.т продукции, где предусмотрен выпуск цеолита фракциями менее 1, 1-3, 3-5 мм, а также тонкомолотого (5-20 мкм), который будет составлять основной объем продукции для реализации в указанных направлениях. Кроме того, выпускаемая продукция будет предназначаться для агропромышленного комплекса, стройиндустрии и для решения экологических проблем.

Для организации строительства производства по добыче цеолита, его переработке и выпуску готовой продукции требуются значительные затраты (согласно ТЭО - 17 млн руб. в ценах 1991 г.). Срок окупаемости составит 7-8 лет. Существующие производственные мощности по добыче и переработке цеолита очень малы (8-10 тыс.т в год) и не позволяют полностью удовлетворить уже имеющиеся потребности внутреннего рынка.

Несмотря на большие финансовые трудности, Забайкальский ГОК прилагает усилия по реализации намеченной программы освоения

месторождения. Учитывая благоприятные геолого-географические условия, громадные запасы, уникальные свойства цеолитов и перспективные направления их применения, мы считаем, что Холнинское месторождение заслуживает должного внимания, а усилия комбината по его освоению всяческой поддержки, в том числе и финансовой.

Ю.В.Павленко

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕТАЛЬНОЙ РАЗВЕДКИ ПЕРВОЙ ОЧЕРЕДИ ШИВЫРТУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ПГО "Читагеология", Чита

Шивыртуйское монтмориллонит-клиноптилолитовое месторождение расположено в крайней юго-восточной части Читинской области в пределах одноименной верхнемезозойской мульды, занимая площадь около 57 км². В 1989 - 1991 гг. на участке 1-й очереди (4.5 км²) выполнена детальная разведка, а на примыкающей к нему площади (5.5 км²) - поисково-оценочные работы.

В Шивыртуйское цеолитоносное поле входят цеолитоносные отложения нижней и верхней подсерий тургинской серии суммарной мощностью более 1,7 км. Собственно месторождение и разведанный участок характеризует верхнюю подсерию.

Участок сложен алевролитами, аргиллитами, песчаниками, гравелитами, конгломератами, цеолитизированными, монтмориллонитизированными туфогенными разностями названных пород, а также туфов, туфитов. Отложения собраны в пологие линейные и брахиальные складки и слабо нарушены редкими разрывами.

С различной детальностью на участке разведано 24 цеолитоносных пласта, среди которых выделяются крупные, средние и мелкие (отдельные линзы). Средние мощности пластов изменяются от 1,02 до 23,64 м, содержания цеолитов - от 19 до 56 %, монтмориллонита - от 16 до 60 %. Коэффициент вариации (по сечениям) колеблется по мощности от 12 до 93 % (средний 45 %), по содержанию цеолита от 12 до 68 % (средний 36 %), по содержанию монтмориллонита от 26 до 88 % (средний 40 %), по сумме содержаний полезных компонентов от 9 до 41 % (средний 16 %). По сложности геологического строения участок относится ко II группе.

Месторождение представляет вулканогенно-осадочный промышленный тип, гидротермально-диагенетический подтип. Основным полезным ископаемым являются цеолитизированные, монтмориллонитизированные туфы, туф-

фиты, которые в соответствии с ТУ10 РСФСР 359-91 "Природные цеолиты - шивиртуни. Добавка к рациону животным и птице", ТУ10 РСФСР 823-91 "Цеолиты природные для защищенного грунта", ТУ-11-459-87 "Цеолит природный для химической мелиорации и дезактивации почв" применяются в сельском хозяйстве, а по ТУ21-0284634-3-91 "Туф цеолитизированный Шивиртуйского месторождения для цементной промышленности" - в строительной индустрии.

Породы вскрыши и межпластий - попутное полезное ископаемое. По ТУ21-0284634-3-91 "Туф цеолитизированный Шивиртуйского месторождения для цементной промышленности" эти породы применяются как алюмосиликатный компонент для получения клинкера портландцемента, а по ТУ95-0106-020-91 "Породы цеолитсодержащие (шивиртуйские) в строительных материалах" могут использоваться как компонент известьсодержащего гидравлического вяжущего (ТУ21-31-70-89), как компонент известково-цеолитового вяжущего автоклавных и безавтоклавных силикатных бетонов, в качестве компонента гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ТУ21-31-62-89) и бетонов на его основе, при производстве низкомарочных цемента для строительных растворов (ГОСТ 25328), для производства пеностекла (ГОСТ 9759) и в качестве сырья при производстве искусственных заполнителей (ГОСТ 9757).

По содержанию цеолита, монтмориллонита или суммы содержаний этих компонентов, а также с учетом концентраций токсичных элементов-примесей, степени их изученности, выделено 15 сортов цеолитсодержащих и вмещающих пород, которые по направлениям использования и современной потребности сгруппированы в три группы сырья: для сельского хозяйства, для многоцелевого использования в промышленности и для строительной индустрии. Детальное разделение полезного ископаемого по сортам позволяет оперативно, с учетом меняющейся потребности реагировать на спрос и рыночные цены.

На разведанном участке до глубины 100 м запасы основного полезного ископаемого составляют: по категории В - 15 738, С₁ - 69 802, С₂ - 37 553 тыс.т, прогнозные ресурсы категории Р₁ - 5 156 тыс.т.

На примыкающих с запада и востока к данному участку площадях поисково-оценочных работ запасы категории С₂ составляют 136 175 тыс.т, прогнозные ресурсы категории Р₁ - 93 866 тыс.т.

Общие запасы (категории В+С₁+С₂) и прогнозные ресурсы (категория Р₁) месторождения оцениваются в 1.8 млрд т.

Запасы и прогнозные ресурсы попутного минерального сырья практически не ограничены: около 10 млрд т.

Поисковые работы на цеолиты начаты в Якутии только в 1979 г. после открытия первого месторождения на территории Кемпендйской впадины (Колодезников и др., 1983). В настоящее время в этом районе известны следующие месторождения: Хонгуруу, Сорос, Улахан-Уоттаах, Чучуба.

Месторождение Хонгуруу расположено на левобережье р.Кемпендй и приурочено к юго-восточному крылу Таас-Туусской антиклинали. Оно представлено четырьмя пластами цеолитовых пород верхнедевонского-нижнекаменноугольного возраста мощностью 6,5-13,0 м, которые прослежены на расстояние 8-10 км. Содержание минералов гейландит-клиноптилолитового ряда в пластах 60-98 %. Их горно-геологические условия залегания благоприятны для открытой разработки. Запасы цеолитового сырья по категории C_1+C_2 оцениваются в 51 млн т. На месторождении проведены поисково-оценочные работы и предварительная разведка, ведется детальная разведка.

Месторождение Сорос расположено на крутом правом склоне долины руч.Эстээх (левый приток р.Сорос). Здесь в сводовой части Соросской антиклинальной структуры шурфовочными выработками вскрыты три пласта цеолитовых пород мощностью 8-15 м. Содержание цеолитовых минералов (гейландит-клиноптилолит) в пластах 85-91 %, условия залегания благоприятны для открытой разработки. Месторождение не разведано, запасы не подсчитаны. Прогнозные запасы оцениваются в 20 млн т.

Месторождение Улахан-Уоттаах расположено в верховьях руч. Улахан-Уоттаах (левый приток р.Кемпендй), в сводовой части Улахан-Уоттаахской антиклинальной структуры. Оно состоит из двух участков: западного и восточного, где вскрываются два пласта цеолитовых пород мощностью до 6-8 м. Содержание минералов ряда гейландит-клиноптилолит - 65-86 %. Месторождение не разведано, запасы не подсчитаны. Прогнозные запасы оцениваются в 20 млн т.

Месторождение Чучуба расположено на водоразделе рек Кемпендй и Кюндй. Здесь на юго-западном крыле Восточно-Кюндйской антиклинали шурфовочными выработками вскрыты два пласта цеолитовых пород мощностью 9-12 м. Содержание цеолитов в них 47-76 %. Условия залегания благоприятны для открытой разработки. Месторождение не разведано, запасы не подсчитаны. Прогнозные запасы оцениваются в 20 млн т.

Промышленно-цеолитоносные горизонты в пределах Кемпендйской впадины, кроме того, вскрыты скважинами. Так, на юго-западном крыле Кемпендйской структуры скв. Р-1 в интервале глубин 1070-1300 м выявлены мощные пласты цеолитовых пород с содержанием минералов ряда

гейландит-клиноптилолит до 80 %. На юго-восточном крыле Таас-Туусской структуры скв. К-2 (350-700 м) вскрыты мощные горизонты цеолитизированных туфов. В своде Кэдэпчикской антиклинали скв. 444 (870 м) обнаружены маломощные горизонты цеолитовых пород.

Кроме того, на Восточно-Кюндяйской и Таас-Туусской структурах выявлено несколько проявлений цеолитовых пород, представляющих собой маломощные (до 0,2-0,3 м) прослои цеолитизированных туфов с высоким (85-95 %) содержанием минералов ряда гейландит-клиноптилолит.

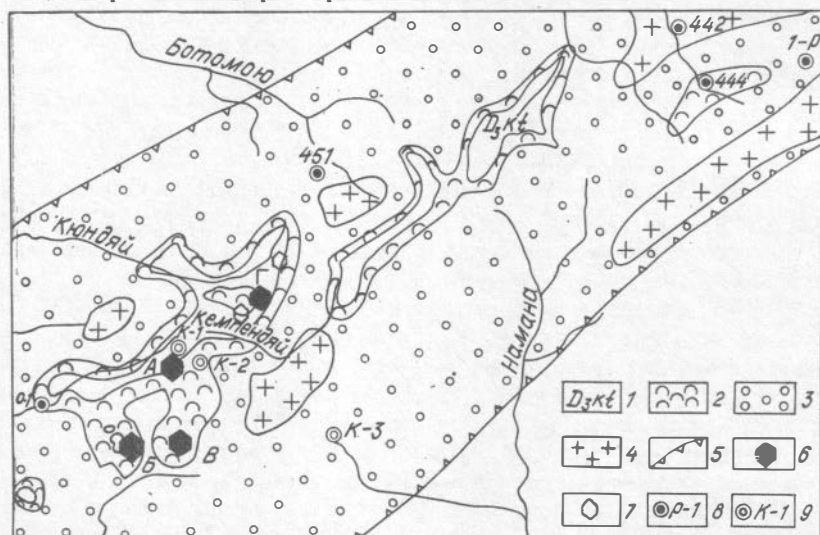


Схема прогноза промышленной цеолитонности верхнедевонско-нижекаменноугольных отложений Кемпен'дяйской впадины: 1 - отложения верхнего девона (кыгылтуусская свита); 2 - 4 - площади расположения пород: 2 - клиноптилолит-гейландитовых, 3 - анальцимизированных, 4 - кварц-полевошпатовых; 5 - границы Кемпен'дяйского цеолитонного района; 6 - месторождения цеолитовых пород: А - Хонгуруу, Б - Улахан-Уоттаах, В - Сорос, Г - Чучуба; 7 - проявления цеолитовых пород; 8 - глубокие скважины; 9 - колонковые скважины.

Таким образом, в настоящее время цеолитовые породы достоверно установлены на Кемпен'дяйской, Улахан-Уоттаахской, Соросской, Таас-Туусской, Восточно-Кемпен'дяйской и Кэдэпчикской структурах. Предполагается их наличие и на крыльях Багинской и Табасындской структур (под чехлом мезозойских отложений). Эти данные свидетельствуют о весьма широком площадном распространении промышленно-цеолитонных горизонтов среди верхнедевонско-нижекаменноугольных отложений Кемпен'дяйской впадины. Здесь в ближайшее время при целенаправленных

поисковых работах будут, несомненно, открыты новые крупнейшие месторождения цеолитов.

В пределах Кемпендйской впадины нам удалось проследить изменение вещественного состава цеолитовых пород в зависимости от глубины их залегания. Выделено три зоны: гейландит-клиноптилолитовая - от дневной поверхности до глубины 800 м (редко до 1390 м); анальцимовая (800-2600 м); кварц-полевошпатовая (2600-3500 м). Следовательно, промышленно-цеолитовосные (гейландит-клиноптилолитовые) горизонты в этом районе могут существовать только до глубины 800 м.

Основываясь на приведенных выше данных, прогнозированы участки возможного площадного распространения цеолитовых пород гейландит-клиноптилолитового состава, анальцимизированных туфов и пород кварц-полевошпатового состава (см. рисунок) среди отложений намдырской свиты верхнего девона и курункурахской свиты нижнего карбона. Подсчитаны прогнозные запасы цеолитового сырья по Кемпендйскому району, равные 3,5 млрд т (до глубины 100 м).

С.Г.Горностаев, Н.Е.Лесников, И.А.Костюченко

НОВАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

ПГО "Севостгеология", Магадан

Целенаправленные поиски, проведенные Магаданской нерудной партией ПГО "Севостгеология" совместно с ВНИИГеолнеруд, привели к обнаружению Хетинского перспективного района клиноптилолитовой и морденитовой минерализации.

Район приурочен к перивулканической зоне Примагаданского отрезка Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. По генетическим особенностям цеолитовое оруденение может быть отнесено к вулканогенно-осадочному, позднедиагенетическому типу, с которым связано большинство известных в стране месторождений.

Наибольший интерес представляет Хетинское месторождение, расположенное в непосредственной близости от 234 км Колымской автотрассы.

В основании разреза этого месторождения закартированы карнийские черные алевролиты, имеющие ограниченное площадное распространение и несогласно перекрытые доминирующими вулканогенными образованиями позднего мела. Последние представлены разнообломочными туфами кислого состава, маломощными прослоями перлитов, покровами риолитов и игнимбригов. Стратифицированные образования прорваны субвулканическими телами и дайками кислого состава. Продуктивные горизонты занимают верхнюю, приводораздельную часть разреза, мощность их достигает 100 м и

более. Цеолиты (преимущественно клиноптилолит) развиваются по стеклу, выполняют поры и пустоты основной массы и представлены тонкими агрегатами, различимыми только под микроскопом. Кроме цеолитизации, вторичные изменения представлены развитием гидрослюд, хлорита и пелитового вещества.

Химический состав (мас. %) клиноптилолитсодержащих пород месторождения имеет следующий вид:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
70,33	0,14	12,04	1,45	0,02	1,83	0,31	1,91	2,89	0,03	8,78

По петрохимическим особенностям (оценка по методике А.И.Бурова) цеолитовые руды месторождения оказываются наиболее высококремнистыми по сравнению с известными в центральных районах страны.

Содержание клиноптилолита в рудах варьируется в пределах 20-98 %, распределение по площади и на глубину предварительно оценивается как равномерное при среднем уровне 40-60 %.

Токсичные элементы в клиноптилолитсодержащих породах содержатся в количествах, значительно ниже предельно допустимых (%): F - 0,015, As - 0,003, Pb - 0,001, Cd - 0,0001, Hg - 0,0000022. По содержанию естественных радионуклидов породы месторождения относятся к 1 классу и могут применяться без ограничений.

Адсорбционные свойства сырья определены методом поглощения паров воды. Средние показатели равновесной статической активности (РСА) имеют следующий вид:

P/P _s	0,001	0,01	0,2	0,4	0,8	1,0
РСА (%)	1,6	3,5	5,2	5,8	7,2	7,7

Значения РСА находятся в прямой зависимости от содержания цеолитов. По адсорбционным свойствам руды месторождения соответствуют таковым для известных объектов.

Катионообменная способность клиноптилолитсодержащих пород Хетинского месторождения характеризуется следующими показателями:

Катионы	Ca	Mg	Na	K	Сумма
	31,55	1,18	30,00	4,15	66,88

Приведенные величины характеризуют изучаемые цеолитовые руды как сырье с достаточно высокими катионообменными способностями.

Термо- и кислотоустойчивость цеолитов являются важными показателями их технологических свойств. Значения ТУ и КУ для руд Хетинского месторождения следующие:

Содержание клиноптилолита	ТУ	КУ	Потеря веса
от 30 до 98	46 - 92	67 - 100	0,13 - 5,03

Физико-механические свойства цеолитизированных пород месторождения изучены предварительно по ограниченному количеству образцов: объемная масса $1,54 \text{ г/см}^3$, плотность $2,23 \text{ г/см}^3$, пористость 31,13 %.

Применительно к условиям Примагаданья клиноптилолитовые руды могут использоваться в качестве активной добавки в цементы, бетоны, растворы; на очистке промышленных и бытовых стоков; как мелиорант и кормовая добавка при разведении ценных пород лососевых рыб.

Прогнозные ресурсы Хетинского месторождения клиноптилолитсодержащих туфов оцениваются в 150-180 млн т - это новая крупная сырьевая база высококремнистых цеолитов в Дальневосточном экономическом регионе.

А.И.Буров, Р.С.Сончилов, Л.Г.Митропольская
О ЛОМОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ НОРИЛЬСКА
ВНИИГеолнеруд, Казань

Перспективные на цеолиты отложения района Норильска находятся в пределах Тунгусской цеолитоносной провинции, охватывающей области распространения верхнепалеозойско-триасовых трапповых вулканогенных образований Тунгусской синеклизы. Оценка промышленной цеолитовосности провинции проводилась СНИИГГиМС, ВНИИГеолнеруд (центральные районы) и ВостСибНИИГГиМС (юго-восточные районы). В Усть-Илимском районе Иркутской области ПГО "Иркутскгеология" проведены поисково-оценочные работы на Бадарминском месторождении монтмориллонит-полицеолитовых пород.

Несмотря на то, что цеолиты в провинции распространены довольно широко, залежей с высокими содержаниями цеолитов и промышленными ресурсами пока не выявлено. Объясняется это отчасти тем, что в отличие от других цеолитоносных районов страны исходный для цеолитообразования материал здесь представлен туфогенными породами основного состава, малоперспективными для массового образования промышленных высококремнистых цеолитов, таких как клиноптилолит и морденит. Обычными в триасовых отложениях Тунгусской синеклизы являются низкокремнистые цеолиты: ломонит, стильбит, анальцит, гейландит и др. В то же время здесь весьма вероятно обнаружение залежей шабазитовых руд, небольшие проявления которых выявлены геологами ПГО "Красноярскгеология" в среднем течении Подкаменной Тунгуски.

В 1988 г. сотрудниками ВНИИГеолнеруд проведены рекогносцировочно-опробовательские работы на цеолитовое сырье в Норильском промышленном узле. Хотя цеолиты в этом районе отмечались довольно давно (в основном в миндалекаменных зонах базальтовых потоков), промышленных залежей цеолитсодержащих пород здесь известно не было. Нами опробованы верхнепермские туфогенные породы на Кайерканском месторож-

денни неметаллов, а также ниже-среднетриасовые породы по керну скважины, пройденных Норильской КГРЭ на южном фланге Норильского и северном фланге Талнахского рудных узлов.

Было установлено, что в триасовых отложениях района цеолиты регионально распространены и развиты по всему опробованному разрезу (хакачская, надеждинская, моронговская, мокулаевская, хараелахская, кумгинская свиты). По данным рентгеноструктурного анализа цеолиты представлены ломонитом, филлипситом (гармотомом?), клиноптилолитом, стильбитом, гейландитом, анальцимом и натролитом с содержанием в породах 10-30 %, редко более. Относительно повышенные и устойчивые содержания цеолитов (в основном ломонита) характерны для туфогенных пород моронговской свиты, где они слагают два пласта мощностью около 50 и 100 м (скв.ПЕ-60, Норильский рудный узел). Помимо цеолитов основной фазой пород являются глинистые минералы монтмориллонитовой группы. Таким образом, цеолитизированные туфы Норильского района представляют собой руды монтмориллонит-цеолитового типа. По условиям образования их предварительно можно отнести к вулканогенно-осадочным гидротермально-диагенетическим.

По химическому составу норильские цеолитсодержащие породы близки к таковым других проявлений Тунгусской провинции, что обусловлено однотипным составом исходного материала. По составу катионной части цеолиты преимущественно кальцевые (см. таблицу). Статическая влагоемкость пород при относительной влажности 0,1, 40 и 100 % равна соответственно (среднее по 3 анализам) 0,4, 2,4 и 4,1 мас. %; катионообменная способность составляет 16-22 мг-экв на 100 г породы.

Оксиды	1	2	3
SiO ₂	45,10	46,70	46,89
TiO ₂	1,14	1,08	0,78
Al ₂ O ₃	14,89	13,05	13,21
Fe ₂ O ₃	4,80	8,90	3,73
MgO	6,29	4,65	9,99
Na ₂ O	1,46	1,20	0,96
K ₂ O	0,37	1,03	0,79
P ₂ O ₅	0,11	0,13	-
FeO	5,35	0,73	1,36
MnO	0,15	0,15	0,10
CaO	10,15	6,69	7,74
SO ₃	0,40	0,04	0,59
ППП	9,78	15,54	13,45
Сумма	99,99	99,89	99,59

Примечание: 1 - ломонитсодержащие породы моронговской свиты г. Норильска (среднее по 2 анализам); 2 - гейландитсодержащие породы Бадарминского месторождения (среднее по 5 анализам); 3 - шабазитсодержащая порода Чамбинского проявления (р.Подкаменная Тунгуска).

Поскольку цеолитсодержащие породы по керну скважин отмечались на значительных глубинах - от 200 до 1100 м - нами в 1990 г. проведен небольшой объем работ в окрестностях Норильска с целью поиска их выходов на дневную поверхность. Опробовались туфогенные породы моронговской свиты в верховьях р.Ергалах (10-15 км южнее Норильска), гудчихинской свиты на западном склоне горы Гудчиха, а также, по рекомендации геологов концерна "Норильский никель", породы надеждинской свиты в действующем базальтовом карьере "Лесной" севернее горы Талнах.

Цеолиты установлены в туфогенных породах Ергалахского участка и карьера "Лесной". Основное значение имеет ломонтит, содержание которого колеблется от 10-15 до 70 % (ввиду отсутствия методики количественного рентгеноструктурного определения ломонтита оценки содержаний ориентировочные).

Наиболее перспективным для дальнейшего изучения представляется Ергалахский участок. Горизонт цеолитизированных туфов здесь прослежен на 4 км, а его мощность предварительно можно оценить в 40-80 м, запасы цеолитового сырья - в десятки миллионов тонн. По внешнему виду цеолитизированные породы участка подразделяются на два типа: туфы зеленые, алевропсаммитовые-псефитовые, массивные, довольно крепкие и туфы бордово-красные, алевропсаммитовые, массивные и тонкоплитчатые до листоватых, мягкие. Горизонт туфогенных пород представляет собой переслаивание этих двух разновидностей туфов, мощности отдельных пластов составляют, видимо, метры - первые десятки метров.

Цеолитизированные породы - довольно устойчивая минеральная ассоциация: цеолиты (ломонтит, иногда стильбит, гейландит), глинистые минералы группы монтмориллонита, полевые шпаты, иногда кварц, кальцит, слюды, каолинит, минералы серпентинитовой группы. Среднее содержание цеолитов в породах предварительно можно оценить в 40 %. Несмотря на то, что район выходов цеолитизированных туфов представляет собой в основном пологую, иногда заболоченную поверхность, в ряде мест они слагают склон, где возможна их разработка открытым способом.

Поскольку цеолиты в породах Норильского района представлены в основном ломонтитом, решающее значение в оценке практической значимости выявленных проявлений будут иметь прямые технологические испытания на предприятиях Норильска. По нашему мнению, первоочередными направлениями исследований в местных условиях могут стать очистка отходящих газов и сточных вод, в качестве фильтрующего материала для питьевого водоснабжения, как мелниоранты при озеленении города, диетические добавки в корма животных и птицы.

А.Н. Ковязин
ПРОЯВЛЕНИЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА ВБЛИЗИ
КОЛЫМСКОЙ АВТОМАГИСТРАЛИ (Магаданская область)

ВНИИГеолнеруд, Казань

За последние три года на прилегающей к Колымской автомагистрали территории обнаружено более 10 проявлений высококремнистых цеолитов - клиноптилолита (Кл) и морденита (Мр) (см. таблицу). Все они - позднедиагенетического типа вулканогенно-осадочных обстановок. На участках Прямой и Хурчан проводятся геолого-разведочные работы. Кроме высококремнистых цеолитов, обнаружены также проявления анальцита.

Типы цеолитопроявлений Магаданской области

Проявления	Минеральный вид цеолитов	Типизация цеолитов				
		по минеральным видам		по содержаниям		
		полицеолитовые	моноцеолитовые	> 70%	40-70%	20-40%
Гипотетический	Мр		+		+	
Грозовой	Кл, Мр	+			+	
Жданный	Кл, Мр	+		+		
Игака	Мр		+		+	
Ингагчи	Кл, Мр	+			+	
Магадавен	Кл.		+			+
Нух	Кл, Мр	+			+	
Первомайское	Кл, Мр	+		+		
Прямой	Кл, Мр	+		+		
Развилочный	Кл, Мр	+			+	
Тальский	Кл, Мр	+			+	
Тоопчан	Мр		+			+
Усть-Татын-гычан	Мр		+		+	
Хурчан	Кл, Мр	+		+		

Высокие содержания цеолитов (более 70 %) определены в пробах с участка Хурчан (до 92 % клиноптилолита), из района угольного месторождения Первомайское (до 86 % клиноптилолита) и верховьев ручья Жданный (82 % клиноптилолита). На этих участках вполне вероятно выявление средних и крупных месторождений, особенно, если принять во внимание, что из района последнего продуктивная толща прослеживается в северном и восточном направлениях минимум на 10 км. Более детальное изучение как перечислен-

ных, так и других изученных участков немислимо без применения горно-проходческих работ из-за широкого развития элювиально-делювиальных образований.

Цеолитизированы разнообломочные витро- и литокластические туфы риолитов в верхних частях разрезов хольчанской и окольской свит (поздний мел). Мощность продуктивных горизонтов местами достигает 100 м, а содержания цеолитов - 90 %. Запасы цеолитов на некоторых участках могут превышать 100 млн т. Визуально цеолитизированные разновидности неотличимы от перекрывающих и подстилающих вулканитов.

Комплексом минералого-петрографических и физико-химических лабораторных методов исследованы цеолитсодержащие породы, определены их технологические свойства. Мозаичные микрокристаллические агрегаты клиноптилолита и радикально-лучистые - морденита замещают осколки кислого вулканического стекла, развиваются по основной массе риолитов и выполняют микропустоты в субстрате.

Обнаруженные цеолиты - клиноптилолит и морденит - являются в своем роде уникальными. Они представляют собой наиболее высококремнистые разновидности из обнаруженных в пределах бывшего СССР, что предопределяет высокие технологические свойства, в том числе термо- и кислотоустойчивость и механическую прочность. Высокие адсорбционные и катионообменные качества и низкие содержания токсичных элементов и естественных радионуклидов открывают широкое поле для применения в промышленности и в сельском хозяйстве. Немаловажно, что накоплен значительный отечественный и зарубежный опыт их использования в различных отраслях.

Туфы кислого состава известны как среди отложений упоминавшихся свит позднемелового возраста, так и в более древних, в том числе палеозойских комплексах. Они широко распространены в пределах Охотско-Чукотского вулканического пояса и перспективы в отношении природных цеолитов. Поиски месторождений в этом регионе, в непосредственной близости от потенциального потребителя либо транспортных артерий, должны стать первоочередной задачей геолого-разведочных работ, проводимых силами территориальных геологических организаций.

А.И.Буров, Т.В.Козовая, А.Х.Сибгатуллин,
С.Ф.Митропольский, П.О.Аблямитов

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ КАМЧАТКИ

ВНИИГеолнеруд, Казань,
ПГО "Камчатгеология", Петропавловск-Камчатский

Цеолиты широко распространены на Камчатке. Существует довольно много работ, посвященных гидротермальным цеолитам, изученным главным образом на месторождениях термальных вод Паратунском, Паужетском,

Больше-Банном, где цеолиты выполняют трещины и развиваются по основной массе вмещающих основных-кислых вулканогенных пород миоцен-плиоценового возраста. Преобладают ломонтит и анальцит.

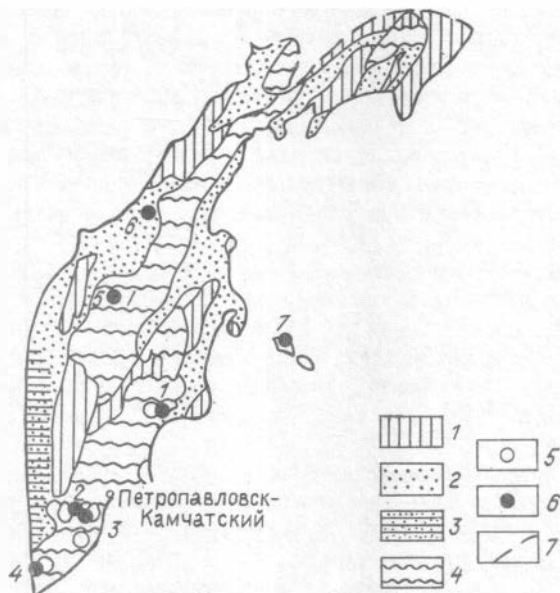
Первые работы по оценке промышленной цеолитовосности Камчатки были проведены А.С.Михайловым в 1972 г., в результате чего было обнаружено Гейзерное месторождение клиноптилолита.

К настоящему времени сотрудниками ВНИИГеолнеруд, ПГО "Камчат-геология", ИГЕМ РАН выявлено около 10 месторождений и проявлений цеолитов с суммарными ресурсами средних-богатых руд более 0.7 млрд т.

Месторождения расположены в различных тектонических структурах в Восточном и Центральном вулканических поясах, а также в кайнозойских прогибах запада полуострова (см. рисунок). Большинство месторождений приурочено к Восточному вулканическому поясу. Их можно разделить на две группы. К первой относятся месторождения, связанные с четвертичными терригенно-туфогенными озерными отложениями вулканотектонических депрессий (Гейзерное, Паужетское). Для них характерны крупные запасы, высокие содержания клиноптилолита и морденита (до 80-95 %). Наличие мощной современной гидротермальной деятельности позволяет отнести данные месторождения к вулканогенно-осадочному гидротермально-диагенетическому типу.

Гейзерное месторождение расположено в Узонско-Гейзерной вулканотектонической депрессии (бассейн р. Гейзерный). Цеолитизированные туфы приурочены к верхнечетвертичным озерным пеплово-пемзовым накоплениям посткальдерного комплекса. Мощность пород 115 м, содержание клиноптилолита от 70 % в основании до почти 100 % в верхних 25 м горизонта. Прогнозные ресурсы сырья оцениваются не менее, чем в 250 млн т. Месторождение расположено в пределах Кроноцкого государственного заповедника и освоению не подлежит.

Паужетское месторождение находится на юге Камчатки в пределах Паужетской вулканотектонической депрессии. Цеолитизированы нижне-среднечетвертичные озерные терригенно-туфогенные отложения. По данным С.И.Набоко, на месторождении наблюдается гидротермальная зональность в распределении цеолитов, где клиноптилолит и морденит с глубиной сменяются ломонтитом и вайрацитом. По нашим материалам цеолитовые породы, обнажающиеся в районе пос. Паужетка, слагают серию пологопадающих пластов мощностью от 5-6 до 20-25 м. Цеолиты в туфах представлены клиноптилолитом и морденитом с содержанием 60-90 %, иногда до 30 - 40 %. Площадь распространения цеолитизированных туфов может достигать многих квадратных километров. Прогнозные ресурсы предварительно оцениваются в 200 млн т. Месторождение расположено в благоприятных географо-экономических условиях и может стать источником цеолитов для Западной Камчатки.



Схематическая карта цеолитонности Камчатки:

1 - области развития донеогеновых образований (малоперспективные площади); 2 - области развития неогеновых отложений (перспективные площади); 3 - участки, перекрытые мощным чехлом четвертичных отложений (бесперспективные площади); 4 - вулканические пояса Камчатки (I-Центральный, II-Восточный); области развития неогеновых-четвертичных вулканитов, преимущественно субазальных условий формирования (площади невысоких перспектив с возможными месторождениями локального характера); 5 - кальдеры и вулканотектонические депрессии в пределах Восточного вулканического пояса (высокоперспективные площади); 6 - месторождения и проявления (1 - Гейзерное, 2 - Ягоднинское, 3 - Начикинское, 4 - Паужетское, 5 - Уксичанское, 6 - Воямпольское, 7 - Никольское); 7 - граница цеолитонного района.

Ко второй группе месторождений Восточного вулканического пояса относятся месторождения, связанные с субазальными вулканогенными образованиями неогенового возраста в местах их площадной гидротермальной проработки (вулканогенный гидротермально-метасоматический тип). Как правило, они парагенетически связаны с залежами перлитов (Ягоднинское, Начикинское). Месторождения средние и мелкие, содержания клиноптилолита и мordenита 30-80 %.

Ягоднинское месторождение находится на юге Камчатки в 60 км к западу от г. Петропавловска-Камчатского. Приурочено оно к кальдерным вулканогенным образованиям алнейской серии (неоген), представленным

дацитами, базальтами, кислыми туфами, перлитами, липаритовыми экструзивами. Цеолитизированы витрокластические туфы, подстилающие перлитовую залежь. Мощность горизонта туфов увеличивается от 40 м на южном фланге месторождения до 100 м у северного. Породы имеют смешанный морденит-клиноптилолитовый состав (клиноптилолит преобладает) с содержанием цеолитов 40-75 %. На месторождении завершается предварительная разведка; запасы цеолитового сырья оцениваются в 25 млн т, прогнозные ресурсы в 50 млн т. Месторождение выступает как основной цеолитовый объект Камчатки.

Начикинское месторождение расположено к востоку от Ягоднинского. Цеолитизированные туфы аллейской серии перекрываются перлитами и обсидианами. Мощность залежи до 30 м, содержания клиноптилолита и морденита 30 - 50 %. Запасы сырья 8 млн т. На месторождении проводятся поисково-оценочные работы. Ввиду невысоких и невыдержанных содержаний цеолитов, сложных горно-технических условий ему, видимо, будет дана отрицательная оценка.

Сходные проявления цеолитов известны в Центральном вулканическом поясе. В районе с.Эссо выявлено Уксичанское проявление, приуроченное к образованиям улавкавчанского вулканогенного комплекса неогена. Цеолитизированы витрокластические туфы мощностью от 25-30 до 80-180 м. Цеолиты представлены морденитом и клиноптилолитом с содержаниями в породах 50 - 70 %. Проявления перспективны для дальнейшего изучения.

На западе Камчатки развиты проявления цеолитов вулканогенно-осадочного диагенетического типа. Цеолитизированные туфы и туффиты приурочены к флишoidным кремнисто-терригенно-туфогенным отложениям воямпольской и какертской серий неогенного возраста. В бассейне р. Воямпольки (Воямпольское проявление) мощности горизонтов туфов, перспективных на цеолиты, составляют метры - десятки метров. Цеолиты представлены клиноптилолитом (50 - 90 %). Потенциально цеолитоносные отложения Западной Камчатки имеют региональное распространение и могут быть источником цеолитового сырья для местных нужд.

В 1990 г. авторами цеолитизация неогенных отложений, аналогичных отложениям запада Камчатки, была установлена на о-ве Беринга (Никольское проявление). Цеолитоносными являются отложения каменной свиты (миоцен), представленные флишoidным переслаиванием туффитов от пелитовой до псаммитовой размерности, туфогенных песчаников и алевролитов, диатомитов и туфодиатомитов. Общая мощность свиты 1000-1100 м. Цеолиты содержатся почти во всех разностях туфогенных пород и представлены клиноптилолитом с содержанием 15 - 50 %. Мощность пластов (обычно видимая) колеблется от первых метров до 20 м. Площадь цеолитоносных отложений составляет около 400 км², ресурсы сырья оцениваются в миллиарды тонн. Сырье может использоваться для нужд с.Никольского. Особенности геолого-тектонического положения Командорских островов позволяют выделить новый - Алеутский цеолитоносный район.

И.Н.Хмелинии, В.М.Швецова, В.А.Безносиков, Т.П.Константинова
АГРОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АНАЛЬЦИМОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТИМАНСКОЙ ЦЕОЛИТОНОСНОЙ
ПРОВИНЦИИ

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В работе определялись химические, агрохимические и другие характеристики анальцима для выяснения возможностей его применения в растениеводстве защищенного грунта.

В качестве объекта изучения была взята анальцимсодержащая осадочная порода (в дальнейшем - анальцим) Тиманской цеолитоносной провинции из обнажения на р. Весляне. Контролем служил пегасин (гейландитовый туф). Анальцим в породе представлен кристаллическими образованиями в порах и трещинах и, особенно часто - микрооолитами с содержанием около 30 %. Материал растертых кусков породы различался по цвету. Поэтому кроме среднего образца анализировались еще два - бурый и светло-бурый для выявления их особенностей.

В образцах по общепринятым методикам определяли: валовой состав главных и аксессуарных элементов, включая некоторые тяжелые металлы; агрохимические показатели; подвижность биологически значимых элементов; нитрификационную активность и окислительно-восстановительный потенциал в модельных опытах. Изучали также влияние цеолитов и их смесей с некоторыми органическими веществами (лигнин, кора) на начальное развитие огурца (сорт ТСХА-1 и Кукорача).

Аналитические определения валового содержания химических элементов показали сходство анальцима с пегасином по основным элементам (Si, Al, Fe, Mg) и различия по Na (почти в 4 раза больше в анальциме), Ca (в 6 раз больше в пегасине). Анальцим по сравнению с пегасином содержит больше калия и меньше тяжелых металлов. Полученный материал позволяет предположить, что анальцимовый грунт в случае его глубокой деструкции будет источником повышенного содержания Na, K на фоне пониженного содержания Ca. Поэтому надо предусмотреть зарегулированность субстрата по рассмотренным элементам согласно потребностям растений.

Агрохимические свойства анальцима оказались лучше, чем у пегасина по содержанию K и несколько предпочтительнее по количеству $N_{\text{гидрол}}$. По другим показателям оба цеолита либо близки (Mg, pH, V%), либо анальцим уступает пегасину (P, Ca, Hg).

Направленность возможной деструкции цеолитов и связанное с ней изменение условий для развития растений можно оценить по процентному, от валового, содержанию подвижных химических элементов. В анальциме по

сравнению с пегасином щелочные элементы (Na, K) закреплены значительно слабее (табл. 1), кальций в обменных позициях более подвижен. Интенсивность растворения Al невысока и мало различается в сравниваемых цеолитах (см. табл. 1). В анальците значительно прочнее связаны фосфор и железо.

Таблица 1

Содержание подвижных химических элементов
в цеолитовых породах (в % от валового)

Элементы	Анальцит	Анальцит буроватый	Анальцит бурый	Пегасин
Гидролиз	4,4	-	-	9,9
P ₂ O ₅ по Кирсанову	0,23	0,38	0,33	10,14
K ₂ O	16,92	16,43	14,12	3,42
Поглощ. CaO	90,30	85,35	82,77	37,78
Катионы MgO	10,56	11,80	10,35	8,72
Fe ₂ O ₃ 1 н HCl	0,180	0,235	0,172	-
Fe ₂ O ₃ 0,1н H ₂ SO ₄	0,037	0,047	0,049	0,822
Al ₂ O ₃ 0,1н H ₂ SO ₄	2,20	2,62	2,34	2,11
Na ₂ O 0,1н HCl	54,10	53,66	45,42	3,74

Полученные сведения по растворимости Al и других элементов позволяют заключить, что устойчивость алюмосиликатных каркасов у анальцита и пегасина близкая и достаточно высокая. Следовательно, физико-химические свойства анальцита, связанные с его каркасной структурой, будут устойчивы.

В процессе использования анальцитового субстрата, при глубокой его изиошенности, структурированная в ионообменное состояние часть катионов будет более интенсивно поступать в раствор, чем в пегасиновом субстрате. При использовании анальцита в режиме, не допускающем его химической деградации, десорбция слабо растворимых катионов протекает менее интенсивно, чем у пегасина (табл.2).

Таким образом, изученные свойства анальцита не препятствуют использованию его в качестве субстрата в защищенном грунте. Анальцит, так же как и пегасин, нуждается в кондиционировании по биофильным элементам. После кондиционирования процесс десорбции сорбированных элементов-биофилов у анальцита и пегасина обнаруживает близкие характеристики.

Изучение ОВП, pH, нитрификационной способности цеолитов в модельном опыте показало, что посредством добавок к анальциту (лигнин, кора) можно регулировать азотный режим и стабилизировать кислотность субстратов.

Содержание водорастворимых элементов в цеолитах
(отношение цеолит: вода 1:5, pH воды - 6,05)

	Ед. изм.	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
Анальцим	мг/100г а.с.в.	1,84	5,05	0,87	0,07	0,21
Пегасин	" - "	2,36	4,73	7,24	0,42	0,05
Анальцим	% от валового	0,075	0,129	0,121	0,006	0,002
Пегасин	" - "	0,142	0,459	0,158	0,023	0,0007

Первые результаты определения фитоактивности анальцима, выполненные с прорастающими семенами огурца, показали, что эффективность влияния на ранних стадиях развития огурца у анальцима такая же, как у пегасина.

Изучение анальцимсодержащей породы Тимана показало, что ни по химическому составу, ни по составу подвижных ионов, имеющих агрохимическое значение, ни по фитоактивности нет признаков, препятствующих использованию анальцима в качестве субстрата в защищенном грунте.

В.А.Дребушак, Ю.В.Сереткин, Ю.В.Павленко, Л.П.Елисеева
ПОЛЕВАЯ МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
ПОРОДАХ

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

При использовании методики термохимического количественного определения цеолита в горных породах (метод ПЦЛ) оговаривается влияние присутствующего в туфе монтмориллонита. При содержании в пробе монтмориллонита более 30 % содержание цеолита будет завышено на 6 абс. %. С другой стороны, монтмориллонит сам по себе является минеральным сырьем, и в ряде случаев, например при использовании в сельском хозяйстве, его присутствие в цеолитсодержащем туфе положительно влияет на качество сырья.

В Институте минералогии и петрографии СО РАН совместно с ПГО "Читагеология" разработана методика количественного определения содержания монтмориллонита в монтмориллонит-цеолитовых породах. При разработке данной методики особое внимание уделялось двум моментам. Во-первых, поскольку методика предназначена для использования именно на монтмориллонит-цеолитовых туфах, она должна быть экспрессная, чтобы ее производительность была сравнима с производительностью метода ПЦЛ по определению цеолита. Во-вторых, она должна быть пригодна к использованию в полевых условиях.

Основная идея метода

Содержание воды в монтмориллоните, как и в цеолите, зависит от температуры и давления пара над образцом. Эти зависимости для цеолитов ряда гейландит - клиноптилолит и для минералов глин различаются.

При заданных температуре и давлении пара равновесное содержание воды в цеолите и монтмориллоните определяются зависимостями

$$W_{\text{ц}} = \psi(P_{\text{H}_2\text{O}}, T), \quad W_{\text{м}} = \phi(P_{\text{H}_2\text{O}}, T) \quad (1)$$

Для туфа, содержащего цеолит и монтмориллонит с концентрациями соответственно X и Y, содержание воды выглядит следующим образом:

$$W_{\text{T}} = X \psi(P_{\text{H}_2\text{O}}, T) + Y \phi(P_{\text{H}_2\text{O}}, T). \quad (2)$$

Идея метода заключается в том, что если зафиксировать исходные и конечные значения температуры и давления, то изменение массы туфа будет строго определяться потерями массы цеолита и монтмориллонита, умноженными на их содержание. Подъем температуры после прокаливании также определяется содержанием в породе цеолита и монтмориллонита. Решая систему уравнений

$$\begin{cases} \Delta P = X r_{\text{ц}} + Y r_{\text{м}} \\ \Delta T = X t_{\text{ц}} + Y t_{\text{м}}, \end{cases} \quad (3)$$

получаем содержание монтмориллонита

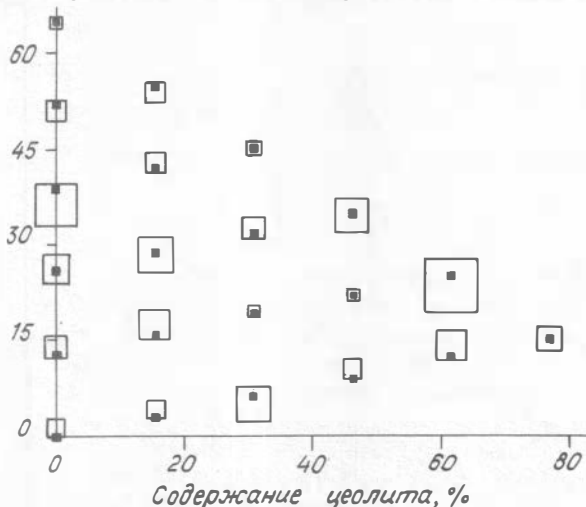
$$Y = \frac{\Delta P \cdot t_{\text{ц}} - \Delta T \cdot r_{\text{ц}}}{r_{\text{м}} \cdot t_{\text{ц}} - t_{\text{м}} \cdot r_{\text{ц}}} \quad (4)$$

Здесь ΔP и ΔT соответственно потеря массы и подъем температуры после

прокаливания, $t_{\text{ц}}$, $t_{\text{м}}$, $\rho_{\text{ц}}$ и $\rho_{\text{м}}$ - коэффициенты, определяемые экспериментально для эталонных образцов месторождения.

Порядок измерения подъема температуры после прокаливания полностью соответствует Инструкции N 235-Ф. Это специально сделано для удобства практического применения предлагаемой методики.

Точность около 2 абс. % без учета изменчивости минералов в породе. Погрешность определения содержания монтмориллонита не зависит от соотношения цеолит - монтмориллонит. Ошибка измерения для различных соотношений содержаний цеолита и монтмориллонита показана на рисунке.



Ошибка определения содержания в пробе монтмориллонита при различных содержаниях цеолита и монтмориллонита. Залитые квадратики показывают точки с истинным содержанием монтмориллонита, центры пустых квадратов показывают рассчитанные содержания. Сторона квадрата в два раза больше ошибки определения.

При сравнении результатов различных методов получены среднеквадратические погрешности на один анализ (в %):

Рентгенография	8,3
Термогравиметрия	14,6
Сорбция воды	11,8
Сорбция метиленовой сини	9,3
Данная методика	9,2

Результаты получены по измерениям на одних и тех же групповых пробах месторождения Шивыртуй.

По сравнению с комплектацией ПЦЛ требуется замена весов аптекарских на ВЛКТ-160. При опробовании методики в ПГО "Читагеология" один оператор проводит в день по 40 - 50 определений на образцах, ранее измеренных по методу ПЦЛ. Требования к квалификации обслуживающего персонала не выше, чем для ПЦЛ. Возможно использование методики в полевых условиях.

В настоящее время подготовлен и передан в НСАМ комплект документов для утверждения методики в качестве отраслевой.

М.В.Эйриш, Е.Н.Пермяков, С.А.Маряшина

КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА ДИАГНОСТИКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОГО КОМПОНЕНТА И
КЛИНОПТИЛОЛИТА В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ
ВНИИГеолнеруд, Казань

Нами разработана комплексная методика диагностики цеолитсодержащих пород с определением в одном образце как монтмориллонитового компонента (МК), так и минералов-цеолитов. Апробирована методика в двух вариантах. Первый вариант для массового анализа проб включает методы адсорбционного люминесцентного анализа (АЛА) и статической влагоемкости (СВ). Второй вариант для избирательного анализа проб включает тот же метод АЛА и термический анализ (ТГ, ДТА и ДТГ). Общим для обоих вариантов является использование метода АЛА для определения содержания и структурной формы МК. Это возможно благодаря определению величины обменной емкости (ОЕ) МК в присутствии минералов-цеолитов. В методе АЛА в реакциях обмена катионов используются органические красители с крупными катионами, не вступающие в реакции обмена на цеолитах. По величине ОЕ рассчитывают содержание МК в породе.

Статическая влагоемкость образцов определяется при нескольких заданных давлениях паров воды в воздухе. При влажности воздуха $P/P_s = 0,92$ на базальных поверхностях всех кристаллитов МК завершается формирование мономолекулярного слоя воды, что позволяет, зная эталонные значения, рассчитать долю воды, связанную с МК, а по разности - с цеолитом.

Дополнительные особенности состава и свойств минералов-сорбентов выявляются по величине коэффициента К, отражающего ход изотермы адсорбции воды.

Метод термического анализа осуществляют на дериватографе. Образцы предварительно выдерживают при $P/P_s = 0,92$ и получают данные о дегидратации образцов, в большинстве случаев совпадающие с данными метода статической влагоемкости. Вместе с тем, по кривым ДТГ и ДТА

Месторождение, участок, номер проб	А Л А			СВ		АЛА+СВ	АЛА+ДТА	РФА	Вид цеолита
	ОЕ, мг-экв	МК, %	Структ. форма	Н ₂ O, %	К	ЦЛ, %	ЦЛ, %	ЦЛ, %	

Первый вариант

52	Сокиринца, пр.3888	0	0		7,37	1,22	53	-	55	Кл
	Чеховское, ч-3	13,5	12	ММ Гм	13,98	1,32	72	-	75	Кл
	Чеховское, 103	9	8	ММ Гм	13,78	1,29	80	-	78	Кл
	Чеховское, 2-П	21	20	ММ Гм	16,66	1,46	73	-	68	Кл
	Мечковац, обр.14	1	0		10,56	1,22	75	-	75	Кл
	Шивыртуйское, ГП-440	23	22	ММ Гм	14,90	1,47	56	-	56	Кл
	Ташкенское, 13	42	40	ММ	18,34	1,39	35	-	33	Мр
	Ташкенское, 32	6	3	ММ Гл	12,29	1,10	71	-	69	Мр
	Панинский, 209	6	2	Гм	8,35	1,18	45	-	44,5	Гл

Первый и второй варианты

Первомайский, 38	5	4	Гм	9,41	1,34	58	66	61	Кл
Жданный, 86	2	1	Гм	11,53	1,33	80	80	82	Кл
Жданный, 529	11	10	Гм	12,77	1,30	68	68	52	Кл

Примечание: Кл - клиноптилолит, Мр - морденит, Гл - гейландит.

проводится фазовый анализ. В ряде случаев выявляются и другие минералы (гипс, глауконит и др.), у которых потеря массы происходит до 350-400°C, как и у МК и цеолитов. Методом СВ примесные минералы не дифференцируются. По второму варианту точность диагностики цеолитов в таких случаях выше.

В таблице приведены примеры определения МК и цеолитов методом рентгеновского фазового анализа (РФА). Для образцов из разных месторождений и даже в пределах одного месторождения наблюдаются широкие вариации в содержании и структурной форме МК. Свободный монтмориллонит (ММ) выявляется обычно в образцах с повышенным содержанием МК. Результаты определения содержания цеолита оказываются близкими или совпадают с применением обоих вариантов комплексной методики. Согласуются достаточно удовлетворительно эти данные и с результатами, полученными методом РФА.

В образцах, не содержащих МК, коэффициент К имеет, как правило, меньшие значения, причем понижающиеся от клиноптилолита к гейландиту и далее к мордениту. Присутствие МК и повышение его доли ведет к значительному росту значения К.

Разработанные методики диагностики могут применяться в лабораториях геологических организаций. По первому варианту обеспечивается оперативная диагностика как МК, так и цеолитов, по второму варианту повышается точность определения содержания цеолитовых минералов в породах сложного минерального состава.

Ю.В.Сереткин, В.С.Павлюченко

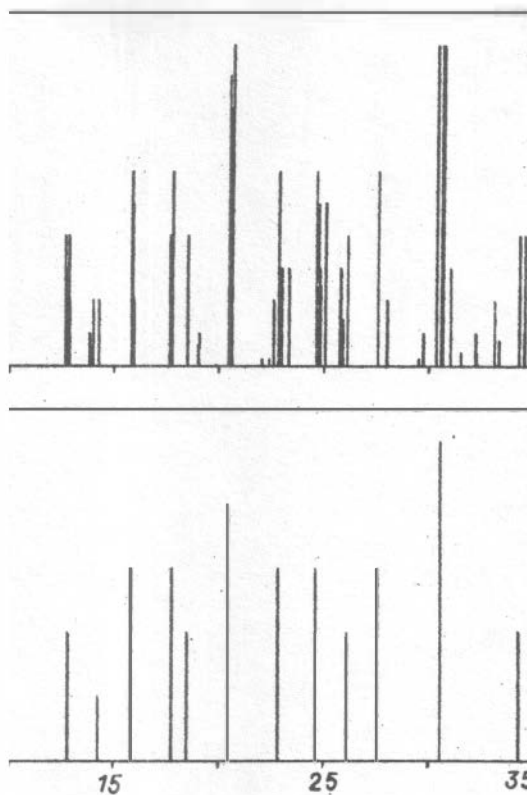
ОСОБЕННОСТИ РФА-ДИАГНОСТИКИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

При проведении рентгенографического фазового анализа (РФА) возникает вопрос о степени достоверности идентификации фаз. Авторам приходилось встречать весьма необычные результаты РФА, например, обнаружение в туфах цеолита югаваралита или других, не менее редких представителей цеолитового семейства.

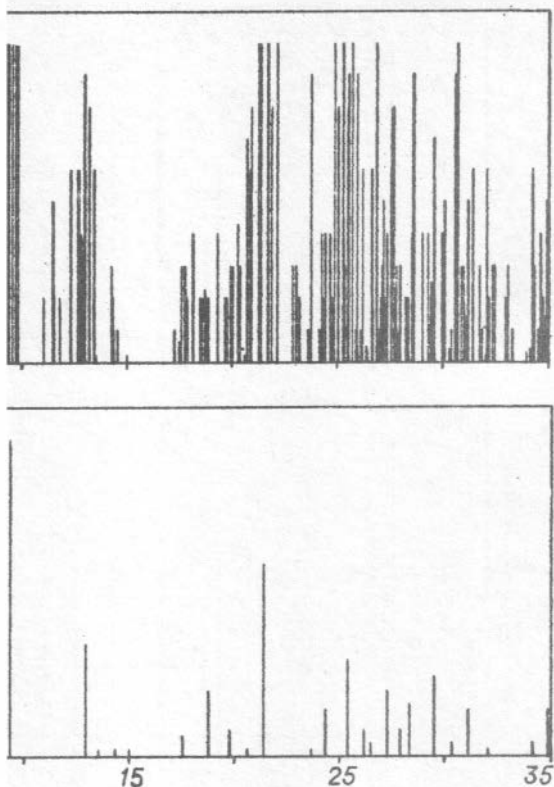
Цель работы: оценить возможности РФА для диагностики цеолитов и те проблемы, которые при этом могут возникнуть.

Ряд гейландит-клиноптилолит: цеолиты этого ряда имеют характерную дифракционную картину и легко идентифицируются; однако метод РФА не позволяет выделить разновидности этого ряда. Идеальный метод их диагностики - высокотемпературная рентгенография (ВТР). Замена этого метода на съемку прокаленных образцов не является выходом из положения. Например, на месторождениях Пашенское и Вознесенское (Красноярский край) обнаружено наличие в пробах и гейландита, и клиноптилолита, и смеси их в разных пропорциях. Съемка прокаленных образцов подтверждает это -



раммы шабазита: а - пяти образцов; б - одного из них.

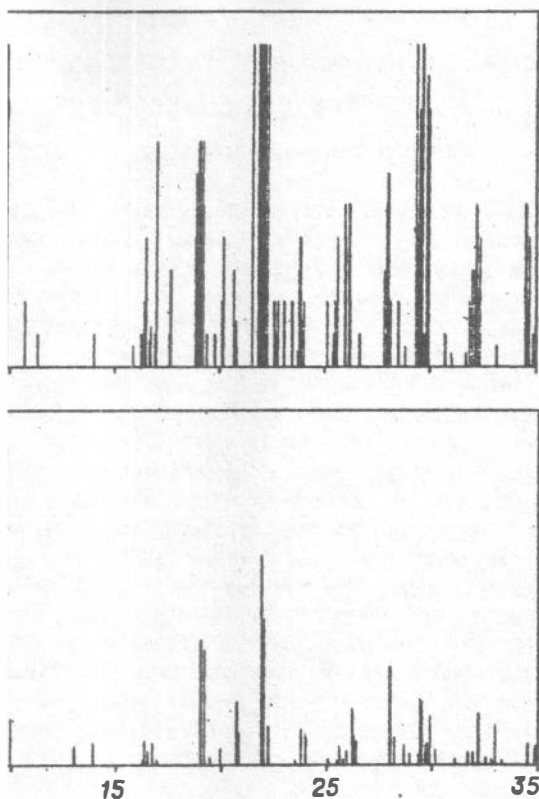
на разрушения структуры: низкотемпературный и высокотемпературный (выше 700°C) (см. наст. сб., мртуйское представлено клиноптилолитсодержащего минерала при дегидратации в цеолите не наблю; два вида клиноптилолита, имеющих разное поведение при температуре около 300°C испытывает разрыв и разрушается при температуре около 450°C как классический клиноптилолит и не разрушается. Проверка прокаленных образцов подтверждает вывод о том, что вид кривых разрушения цеолитов месторождения мртуйское и Вознесенское идентичен, хотя присутствуют разные типы цеолитов. Месторождение Хонгуруу: по резул



граммы ломонтита: а - 12 образцов; б - одного из них.

и физико-химических свойств считали, что ряд плагиоклазитов. Результаты ВТР и ТМА (Дребушак и др., 1978, в сборнике) показали, что по крайней мере в одном из образцов присутствует Na-гейландит, имеющий фазовый переход при температуре, чем Са-гейландит, и существенно более высокие температуры плавления.

Авторы столкнулись с трудностями идентификации цеолитов в породе, когда содержание их было мало. Реально на дифрактограмме заметны рефлексы только на больших углах, как правило, малоинтенсивные, что свидетельствует о присутствии сопутствующих минералов. На рис.1а, 2а и 3а показаны дифрактограммы соответствующих образцов.



граммы стильбита: а - 9 образцов; б - теоретическая по структурным данным.

омонтита (12 обр.) и стильбита (9 обр.), взяты (1986). На рис. 16, 26 и 36 приведены штрихдиаграммы этих минералов. Как видно из рисунка, выбор наиболее понравившейся картинки в дело с пробами, содержащими ломонтит, стильбит в заданных пропорциях. На первом этапе фазового анализа по штрихдиаграммам можно было сделать заключение о наличии в пробах шабазита (см. рис. 1). В дальнейшем удалось использовать результаты термомеханических исследований.

Идентификация цеолитов при достаточно низких их содержаниях в пробах является надежной. Необходимо использовать несколько методов для надежной диагностики цеолитов в породе.

ЯМР-АНАЛИЗ ЦЕОЛИТОВЫХ ТУФОВ: ПРИНЦИПЫ, ПРАКТИЧЕСКАЯ
РЕАЛИЗАЦИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Главной характеристикой цеолитового сырья является содержание в нем активного компонента - цеолита. В ряду существующих в настоящее время методик, обеспечивающих получение этой характеристики, серьезные перспективы связываются с методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющим создать точный, экспрессный и полностью автоматизированный способ контроля качества цеолитовых туфов.

Методика количественного определения цеолитов в горных породах методом ЯМР была разработана Институтом неорганической химии СО РАН и Институтом минералогии и петрографии СО РАН и утверждена в качестве отраслевой Научным советом по аналитическим методам Мингео СССР в 1988 г. В основе методики лежит существование однозначной связи характеристик спектров ЯМР протонов молекул воды со структурой цеолита в целом и, как следствие, строением водной подсистемы в его каналах. В методике используется лишь один элемент этого строения - анизотропия пространственного распределения векторов, соединяющих протоны в молекуле воды (р-р векторов), которая задается водородными связями $O-H...O$ молекул цеолитной воды с атомами кислорода каркаса и таким образом определяется его топологией. Анизотропия распределения р-р - векторов в цеолитах оказывается устойчивой к вариации координат молекул воды в относительно широких пределах, практически не зависит от внешних условий (температура, давление, влажность) и является надежным отличительным признаком данного типа цеолита.

Различные молекулы воды в цеолите из-за высокой молекулярной подвижности пробегают по множеству одних и тех же позиций со всеми возможными направлениями р-р векторов. При этом спектр ЯМР приобретает характерную для данного типа цеолита тонкую структуру, полностью определяемую рассматриваемой анизотропией. Таким образом, каждая молекула воды играет роль "молекулярного зонда", сканирующего структуру цеолита, что делает возможным диагностику и количественное определение цеолитов методом ЯМР.

Характеристичность спектра ЯМР лежит в основе и ЯМР - фазового анализа, необходимость в котором возникает при наличии в исследуемой породе других протонсодержащих минералов. Наиболее острой проблемой здесь является возможная изменчивость спектров ЯМР цеолитов, связанная с влиянием различных факторов. К их числу относятся: конечная частота диффузионных прыжков молекул воды, существование конкурирующих

обменных процессов (например, межмолекулярного протонного обмена), наличие в породе значительных количеств магнитных примесей. Влияние этих факторов приводит к определенному "смазыванию" элементов тонкой структуры спектра ЯМР, однако, в принципе, может быть достаточно корректно учтено при математической обработке спектра. Более сложным является вопрос о возможной кардинальной перестройке анизотропии распределения р-р векторов, связанной с изменением катионного состава цеолита. Такие изменения обычны (в пределах треугольника К-Na-Ca) для цеолита данного типа как при переходе от одного месторождения к другому, так и в пределах одного и того же месторождения.

Исследования различных катионообменных форм клиноптилолита месторождения Бели Пласт (Болгария), проведенные нами совместно с Институтом прикладной минералогии БАН, показали, что при полном катионном замещении одних ионов другими вероятности заселенности некоторых позиций молекул воды скачкообразно меняются от 0 до 1. В результате спектр ЯМР претерпевает радикальные изменения, каковые наблюдаются при переходе от Na-, Ca-форм к К-форме. Поэтому одним из наиболее эффективных путей решения проблемы фазового анализа, позволяющего исключить погрешности, связанные с изменчивостью спектров, является создание представительного банка эталонных спектров ЯМР, содержащего информацию о всех особенностях конкретных месторождений. Такая работа проводится нами совместно с ИМП СО РАН в рамках Республиканской программы "Цеолиты России".

Для практического применения метода ЯМР-количественного анализа цеолитового сырья в разведочных, поисковых и эксплуатационных работах необходимы доступные и надежные специализированные ЯМР-анализаторы. Работы по их созданию ведутся с 1989 г. с участием Института физики СО РАН (разработка и изготовление спиновых детекторов и регистрирующих блоков анализатора), Санкт-Петербургским электротехническим институтом (разработка и изготовление магнитных систем, использующих высококоэрцитивные сплавы Nd-Fe-B), научно-производственным центром "Росцеотехнология" (разработка и изготовление интеллектуальных контроллеров, обеспечивающих взаимодействие прибор-ЭВМ, и создание специализированных математических программ).

Разработка анализатора ориентирована на использование высокопроизводительных современных компьютеров, совместимых с IBM PC XT/AT. К настоящему времени изготовлены несколько опытных образцов, часть из которых переданы для практической эксплуатации; подготовлен серийный выпуск принципиально новой, полностью автоматизированной модификации ЯМР-анализаторов. Для внедрения прибора в практику осуществлена Государственная метрологическая аттестация Метода и средств измерений, дающая право на проведение качественных и количественных испытаний по оценке цеолитового сырья на территории

Российской Федерации методом ЯМР; ведется работа по аккредитации ЯМР-анализатора с целью получения права на международную сертификацию цеолитового сырья.

С.В.Горайнов, И.А.Белицкий

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД И ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННОГО ОБМЕНА

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

Методами ИК- и КР-спектроскопии исследован фазовый состав цеолитсодержащих пород России (Пегас, Хонгуруу, Шивыртуй), Монголии, Грузии (Дзегви, Тедзами).

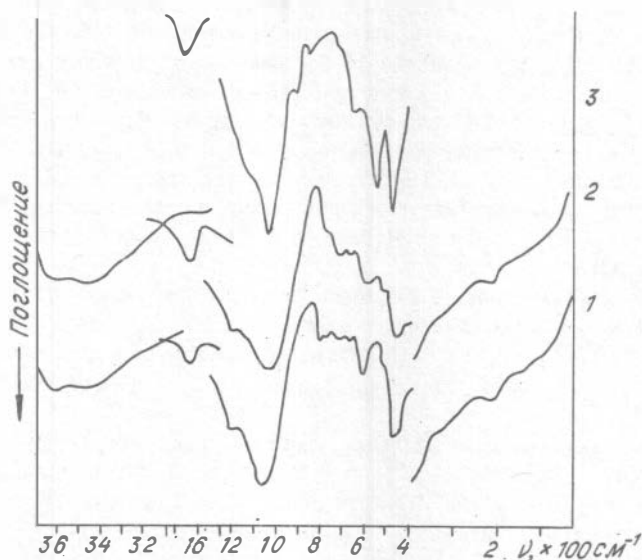
Основная цеолитная составляющая туфов обычно представлена клиноптилолитом (Кпт) и гейландитом (Гл), реже встречаются морденит, авальцит, филлипсит. В туфах часто присутствуют минералы: монтмориллонит (Мм), стекло, кварц, анортит, слюды, карбонаты, α -кristобалит, плагиоклаз, хлориты и др.

Цеолиты и различные алюмосиликаты (гидрослюда, глины) имеют на ИК-спектрах сильные полосы около 470, 1050, 1650, 3450, 3630 см^{-1} . Эти полосы для различных минералов накладываются друг на друга, по ним не представляется возможным определить компоненты туфа. Чтобы найти фазовый состав по ИК-спектрам, необходимо для каждого минерала выделить характеристические ИК-полосы, не перекрывающиеся с полосами других минералов.

Ниже приведены данные для определения по ИК-спектрам вклада некоторых составляющих туфа: клиноптилолита, гейландита, монтмориллонита, мусковита, кварца, кальцита и альбита.

Вид цеолита в туфах с высоким содержанием цеолита может быть определен по ИК-спектрам. Близкие ИК-спектры имеют Кпт и Гл (см. рисунок, кривые 1,2), поэтому отнесение цеолитной составляющей к Кпт или Гл встречает затруднения. Основное их отличие, которое прослеживается на месторождениях Гл в Сибири (монокристаллы из бассейна р.Нидым и туфы Пегаса и Хонгуруу) и туфах с высоким содержанием Кпт из месторождений США и России, заключается в соотношении интенсивностей полос 606 ± 5 и $522 \pm 3 \text{ см}^{-1}$. В Гл поглощение на частоте 522 см^{-1} близко или превышает таковое в максимуме полосы 601 см^{-1} (см. рисунок). Полоса 522 образует в гейландитовом туфе высокое (по поглощению) плечо полосы 456, тогда как в клиноптилолитовом туфе полоса 522 слаба, ее поглощение меньше такового 608 см^{-1} . Как правило, частота полосы в Кпт составляет 610, а в Гл около 600 см^{-1} (однако Гл туф Пегаса имеет полосу 610 см^{-1}). Для туфов с

содержанием Кпт. > 95 % (Cheaville и Horsechoe Dam, США) ИК-спектры близки к спектру монокристалльного Кпт (см. рисунок, кривая 1), причем полоса 522 см^{-1} еще слабее.



ИК-спектры: 1 - клиноптилолит (Тедзами, Грузия); 2 - гейландит (Нидым, Сибирская платформа); 3 - монтмориллонит (Unterupsrod, Rhon). Частоты полос монокристаллов Кпт (с включениями кварца): 100, 147, 217, 395, 452, 467, 522, 608, 672, 724 (777, 796), 1057, 1211, 1636, 3255, 3460, 3628; монокристаллов Гл: 95, 217, 405, 456, 522, 601, 673, 721, 781, 1024, 1150, 1193, 1636, 3247, 3460, 3627; Мм: 470, 526, 630, 850, 920, 1040, 1100, 1650 см^{-1} .

Однако в цеолитной породе могут присутствовать другие минералы, дающие ИК-полосу около 522 см^{-1} : монтмориллонит, мусковит, анортит и др. Если интегральное поглощение этой полосы превышает таковые (см. рисунок кривые 1, 2), то можно говорить о присутствии в туфе указанных компонентов. Монтмориллонит имеет характеристические полосы 470, 526, 850, 920 см^{-1} . Две последние образуют на ИК-спектрах туфа, содержащего ММ, характерные ступеньки, интенсивность которых в шкале коэффициента поглощения пропорциональна содержанию ММ. Полосы воды ММ близки к таковым в Гл и Кпт. Мусковит имеет ряд близких ММ характеристических полос: 480, 535, 750, 828, 930, 1030, 1060, 3627 см^{-1} . Вклад мусковита можно определить по усилению полосы 3627 см^{-1} в сравнении с приведенными на рисунке спектрами, а также по полосе 750 см^{-1} .

Кварц, кальцит и альбит имеют ряд узких ИК-полос, при их содержании > 2 % в породе возможны количественные методы анализа. Подходящи-

ми для этого полосами в кварце являются 697 и "двузубец" 780, 798 см^{-1} . Для ИК-спектра в шкале коэффициентов экстинкции интегральная интенсивность полосы пропорциональна концентрации вещества. Проведен количественный анализ содержания кварца С в образцах из Цагаи-Цаб, Монголия. Для калибровки были взяты известные средние данные С обр. Ц-1-2/84, 2Ц-9/84, Ц9-12/84, 2Ц-21/84. Эта величина (4 %) отнесена к среднему отношению интенсивностей полос 780, 798 кварца к 610 см^{-1} Кпт, для 4-х образцов с известным C_K . Получены С для ряда неизвестных образцов и соотнесены с данными рентгенофазового анализа (выполнен Ю.В.Сереткинским): 4-5, 4-3, 5-1, 6-2, 3-и/о, и/о-4, 4-5, 4-4, 3-2, 5-3. Расхождение для некоторых образцов, вероятно, связано с непостоянством С в образцах. Это наблюдается даже для монокристаллов Гл р. Нидым: встречаются образцы с включениями и без включений кварца.

Характеристические ИК-полосы кальцита, которые могут быть использованы для количественного анализа: 712, 847 см^{-1} ; альбита: 533, 540, 610, 650, 723, 742, 762, 786 см^{-1} . По сильной ИК-полосе 1440 см^{-1} иона CO_3^{2-} можно определить малое содержание кальцита < 3 %. Другие карбонаты в туфах не обнаружены.

Итак, методами колебательной спектроскопии обнаружено в туфах наличие Кпт, Гл, ММ, стекла, анортита, кварца, слюд, карбонатов, кристобалита и др. В случае цеолита (Кпт+Гл), ММ, кварца, карбонатов и альбита возможны хорошие количественные методы определения их содержания, используя калибровочные зависимости ИК-спектров от величины навески.

Образцы ЦЦ-12/84 и ТУ-08/84 из Монголии были исследованы под микроскопом на рамановском спектрометре OMARS 89 (DILOR). Поверхность первого образца была преимущественно цеолитной, давала КР-спектр Кпт. В обоих образцах обнаружены включения кварца и слюды до 10 мкм. Около 30 % поверхности обр. ТУ-08/84 имело спектр Кпт. Другая белая часть поверхности не имела КР-полос, что соответствует аморфной фазе, скорее стеклу. Третья часть сильно люминесцировала в лазерном луче (возможно, это фаза со свободными носителями заряда).

КР-спектроскопия под микроскопом позволяет найти непосредственно в ходе ионного обмена распределение катионов и фаз по образцу (Горяинов, Беляцкий, 1991). При исследовании обмена Li - Na в натролите и содалите наблюдались резкие межфазовые границы, распределение катионов монотонно менялось только в области одной фазы. В катионзамещенных формах натролита обнаружены узкие области гомогенности в почти монокатионных фазах (Li, Na, K, Cs). В содалитах наблюдалось образование фаз промежуточного катионного состава типа Na_4 , Na_3Li , Na_2Li_2 , NaLi_3 , Li_4 с нарастающей шириной гомогенности в ряду этих фаз.

При получении литневого шабазита (иск.обр. - р.Хилок) прослежены немонотонные зависимости КР-спектров от расстояния до поверхности

образца, вид зависимостей близок к ступенчатому. Таким образом, КР-спектроскопия делает возможным изучение топологии ионного обмена и нахождение областей смешивания катионов в различных фазах, как монокатионных, так и фазах промежуточного состава.

А.Я.Корец, А.В.Власов, В.С.Борцов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕОЛИТОВ ИК- СПЕКТРОКОМПЬЮТЕРНЫМ МЕТОДОМ

Красноярский государственный аграрный университет

ПГО "Красноярскгеология", Красноярск

Предлагается известный, но широко не применяемый оптический метод анализа в инфракрасной области. При использовании ИК-анализатора в сопряжении с процессорной техникой получается "спектрокомпьютер", который может удовлетворить многих пользователей по экспрессности измерений. Кроме того, для этой методики появляется перспектива получения развернутого фазового анализа по всем (или большинству) компонентам цеолитсодержащей породы.

Научной предпосылкой метода является способ изучения материалов с помощью измерения их взаимодействия с ИК-излучателем. Это взаимодействие проявляется в поглощении энергии электромагнитного излучения на резонансных частотах фундаментальных колебаний компонентов данного материала. Измерение этого поглощения при прохождении ИК-излучения через вещество или при отражении его от образца дает информацию о том, какие именно ингредиенты и в каком количестве содержатся в исследуемом материале. Обработка спектральной информации, калибровка по эталонным концентрациям, выполнение регрессии и получение численного значения концентрации необходимого ингредиента осуществляется процессорной техникой. Поэтому метод называется спектрокомпьютерным и обладает высокой автоматизацией аналитической работы. Поглощение ИК-излучения образцом можно регистрировать или в проходящем, или в отраженном свете.

При снятии спектральной информации в проходящем ИК-свете (I_0 - интенсивность падающего, I - интенсивность прошедшего излучения) действует закон Ломберта-Бера, связывающий поглощение ($\log(I_0/I)$) с толщиной (b), концентрацией (c) и абсорбционной способностью (a) при определенной длине волны излучения (λ), специфической для каждого компонента:

$$\log(I_0/I) = a b c.$$

Спектр поглощения представляет собой график зависимости ($\log(I_0/I)$)

от длины волны, где (I/I_0) - пропускание. Аналитическая часть спектра представляет собой характеристическую полосу, интенсивность которой связана с концентрацией соответствующего компонента:

$$C \sim \log(I_0/I).$$

При получении спектральной информации в отраженном сигнале справедлива теория Кубелки-Мунка, связывающая поглощение и рассеивание с отражением по формуле

$$f(R) = K/S = (1 - R)^2/2R,$$

где K - коэффициент поглощения, пропорциональный концентрации поглощающих элементов, S - коэффициент рассеивания, $R = I/I_0$ - диффузное отражение (I_0 - интенсивность падающего, I - интенсивность отраженного излучения). Отражение R должно быть представлено как абсолютная, а не относительная величина. Это требует правильного стандарта отражения. Как и в случае закона Ломберта-Бера, K пропорционален поглощающей способности и концентрации анализируемого компонента. Однако установление линейного характера зависимости между спектральным откликом в отражении и анализируемыми концентрациями оказывается более сложной задачей. Измеряемой оптической информацией для отражения обычно является спектральная зависимость величины $(\log(I_0/I))$, получаемая из-за использования логарифмического усилителя для обеспечения достаточного динамического уровня сигнала. Это вызывает необходимость выражения выходных данных измерения отражения в единицах $\log(I_0/I)$. Когда эти данные используются для градуировки, получаются прекрасные результаты, отвечающие линейной зависимости от концентрации. Это связано с методом градуировки, проводимом на определенных длинах волн и коэффициентах, определяемых с помощью множественной регрессии с использованием спектральных данных в виде $\log(I_0/I)$; рассчитанных на этих выбранных длинах волн. Уравнение для градуировки спектральной информации по концентрации в общем случае имеет вид:

$$C_i = B_0 + \sum_{k=1}^n B_k \log(1/R(\lambda_k)),$$

где C_i - концентрация i определяемого компонента, $R(\lambda_k)$ - отражение на длине волны λ_k , B_k - коэффициенты множественной регрессии.

Таким образом, спектр отражения в виде $\log(1/R) = f(\lambda)$, обработанный по данной схеме, дает возможность определять концентрации для предварительно откалиброванного сигнала отражения.

Описанный спектрокомпьютерный метод анализа в схеме отражения был применен для определения содержания цеолита в образцах одного гейландит-клиноптилолитового месторождения. Концентрация данного вида цеолита в породе, определенная независимым термохимическим анализом, оказалась скоррелированной с сигналом диффузного ИК-отражения.

Специальной пробоподготовки для ИК-анализа (ИКА) не проводилось, использовались образцы, аналогичные образцам для ПЦЛ (фракция 0,25-1,00 мм). Пробы измерялись по ПЦЛ и ИКА параллельно. Регрессионный анализ и построение калибровочного графика выполнено (сигнал ИК - концентрация эталонов по ПЦЛ) на 70 пробах с диапазоном концентраций 5 - 79 %

Коэффициент корреляции после отбрасывания трех наиболее выпадающих образцов получился равным 0,991. Проверка аналитической работоспособности ИКА осуществлялась с использованием полностью независимого набора десяти контрольных проб одного происхождения с градуировочными пробами. Результаты по определению содержания цеолита, полученные с помощью ИКА, сравнивались затем со стандартными лабораторными определениями по ПЦЛ. Получена удовлетворительная сходимость результатов двух методов с коэффициентом корреляции 0,988.

По-видимому, при калибровке по более точному методу, чем ПЦЛ, можно ожидать более сильной корреляции. Время определения содержания цеолита в одном образце при подготовленной калибровке составляет несколько секунд.

ВЫВОДЫ. Таким образом, предлагаемый метод может быть полезен для массовых рутинных измерений содержания цеолита в лабораторных условиях. Кроме содержания цеолита в пробе, вероятно, аналогичным образом, сделав предварительную калибровку, можно определить содержание сопутствующих компонентов: монтмориллонита, шпата, слюды и т.д. Тогда за одно измерение на ИК-спектрокомпьютере можно сделать многокомпонентный фазовый анализ. Имея базу данных по разным цеолитовым месторождениям, всегда будет возможно идентифицировать любой неизвестный образец цеолитового туфа. К недостаткам этого метода следует отнести дорогое оборудование и медленную реализацию всех аналитических возможностей спектрокомпьютера.

А.Н.Суркова

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЦЕОЛИТОВЫХ РУД И ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДВИМС, Хабаровск

В течение ряда лет для получения характеристик различных сортов руд месторождений Дальнего Востока мы используем предлагаемую ниже методику, количественного минералогического фазового анализа предназначенную для определения содержания в технологических пробах клиноптилолита, гейландита, морденита и других цеолитов, а также глинистых минералов, полевых шпатов, кварца, рудных, аксессуарных и других минералов, доступных рентгеновскому количественному анализу

(ориентировочно 1-3 %), оптико-минералогическому (0,1-1 %), дифференциальному термическому, ИКС-анализам (Инструкция N 3 Р, Т, 1980). Кроме того, методика включает изучение литолого-петрографических, физико-химических свойств пород, их химического состава и т.д.

Метрологическая оценка результатов минералогического фазового анализа позволяет рекомендовать методику как количественную для цеолитовых руд (содержание цеолитов 30-70 %) и для цеолитсодержащих пород (содержание цеолитов 5-30 %) как полуколичественную.

Методика включает диспергацию и разделение минеральных сростков в дистиллированной воде, выделение методом центрифугирования или методом Сабанина различных размерных фракций крупностью 0,5-0,0005 мм и менее, разделение каждой фракции в тяжелых жидкостях с плотностью 2,25 и 2,89 г/см³ на различные плотностные фракции, в которых содержится не более 1 - 3 минералов, и определение содержания минералов.

Начальная масса исходной пробы определяется по диаметру наибольших по размеру зерен минералов с учетом неравномерности распределения цеолитов в пробе. Для получения не менее 0,1 г концентрата минерала требуется от 12,5 до 30 г.

Обогащение начинается с начальной крупности дробленого материала 1,0-0,25 мм. При дальнейшем измельчении и разделении методами Сабанина и центрифугирования удается получить фракции с размерами частиц 0,05-0,005, 0,005-0,001, 0,001-0,0005 мм и менее. Дальнейшее разделение полученных фракций, за исключением фракции < 0,0005 мм, высушенных при температуре 50-80°C, проводится в тяжелых жидкостях с плотностью 2,25 и 2,89-2,9 г/см³ в делительных воронках. Фракции с удельным весом < 2,25 г/см³ представляют собой цеолитовый концентрат, 2,25-2,9 г/см³ - кварц-полевошпатовую составляющую породы, > 2,9 г/см³ - рудные минералы.

В каждой фракции определяется содержание минералов оптико-минералогическими, рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИКС и другими методами. Проводится химический анализ цеолитовых концентратов, изучение их физико-химических свойств, при содержании цеолита в концентрате порядка 97-100 % возможно определение параметров элементарной ячейки, ее элементного состава, поведение цеолитов при прокаливании и т.д.

Расчет процентного содержания фракций проводится по формуле:

$$Z = 100 \cdot A/B,$$

где Z - процентное содержание выделенной гранулометрической фракции, A - вес гранулометрической фракции, B - вес исходной навески. По этой же формуле рассчитываются потери при обработке.

После подсчета содержания каждого минерала в каждой фракции рассчитывается его содержание в пробе в массовых процентах. Количество зерен минералов (кварц, полевой шпат, карбонаты, рудные) при подсчете оптико-механическими методами (n_i) умножается на плотность данного

Таблица 1

Минералогический анализ фракций пробы 5129-1

Класс крупности, мм		0,01-0,005	0,005-0,002		0,002-0,0005		< 0,0005	Потери
Фракции, г/см ³		*1	*1	*2	*1	*2		
Выход	г	0,50	0,60	51,41	0,25	29,08	0,54	0,10
фракции	%	0,61	0,73	62,33	0,30	35,26	0,66	0,12

69

Содержание минералов
(в числителе указаны значения C_{Fi} , в знаменателе - % на пробу)

							% на пробу
Кварц	23,10/0,14	22,10/0,16	-	11,55/0,04	-	-	0,34
Плагиоклаз	76,90/0,47	29,30/0,21	-	11,55/0,03	-	-	0,71
Кальцит	-	5,64/0,04	-	-	-	-	0,04
Стекло	-	42,00/0,31	-	76,90/0,23	3/1,06	-	1,60
Арагонит	-	0,90/0,01	-	-	-	-	0,01
Гематит	-	0,06/0,0004	-	0,33/0,001	-	-	-
Монтмориллонит	-	-	3/1,87	-	-	100/0,06	2,53
Клиноптилолит	-	-	97/60,46	-	97/34,2	-	94,66

Примечание: *1 - > 2,2; *2 - < 2,2; в классе крупности 0,01-0,005 фракция < 2,2 отсутствует, в классе < 0,0005 фракции не разделялись.

минерала (d_i); произведения суммируются и находятся содержания минералов во фракции в массовых процентах:

$$C_i = \frac{n_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^m n_i d_i} \cdot 100 \%,$$

Содержание минералов в пробе ($C_{\Phi i}$) находится для каждой фракции по формуле:

$$C_{\Phi i} = C_i \cdot P_{\Phi} / P,$$

где C_i - содержание минералов во фракции, установленное рентгеновским, оптико-механическим или другими методами, P_{Φ} - вес фракции, P - вес исходной навески.

Содержание минерала в пробе находится суммированием содержания минерала в каждой фракции, пересчитанного на пробу, то есть суммированием $C_{\Phi i}$. Потери при обработке не должны превышать 3-5 % от веса исходной навески.

Ниже приведен пример применения методики при исследовании пробы 5129-1 из Придорожной залежи цеолитов Радденского месторождения.

Содержание цеолита в пробе 90 %. Порода представлена пепловым туфом с обломками вулканического стекла. Плотность 2,23 г/см³, цвет светло-зеленый. Структура витролитно-кластическая пелитовая с обломками, текстура пирокластическая. Цеолиты в виде микроагрегатов, щеточек замещают пепловые частицы, обломки стекла. Кристаллокласты кварца и плагиоклазов (0,5-0,005 мм) не замещены. Монтмориллонит в виде сгустков развит по обломкам стекла. Содержание цеолитов в породе по данным термохимического анализа - 89 %, по данным РКФА - 90 % (клиноптилолит), кварц, плагиоклазы, α -кristобалит, рентгеноаморфная фаза (стекло). Минеральный состав породы по данным минералогического количественного фазового анализа дан в табл. 1. Кварц, плагиоклаз концентрируются в крупных фракциях с плотностью > 2,25 г/см³, стекло - во фракции 0,005-0,002 мм (1,60 %), монтмориллонит - во фракции < 0,0005 мм (2,53 %). Клиноптилолит концентрируется во фракциях 0,005-0,002 мм с плотностью < 2,25 г/см³ и 0,002-0,0005 мм - 97,0 %, содержание клиноптилолита в породе - 94,66 %. По данным ДТА содержание клиноптилолита во фракции - 0,005-0,002 мм - 95 %. Клиноптилолит устойчив до 700°C.

Химический анализ породы и цеолитового концентрата фракции 0,005-0,002 мм дан в табл. 2. Он соответствует результатам определения содержания обменных катионов по методике предприятия (Козлюкова и др., 1990)

(табл. 3). Обменная емкость по аммонии - 1,04 мг-экв/г. Объем микропор достигает 60 %, адсорбция по парам воды составляет 5,6 ммоль/г при $P/P_s=0,4$; 10,9 ммоль/г при $P/P_s = 1$ (Михайлов и др., 1989).

Таблица 2

Химический состав
и цеолитового концентрата

Окислы	Порода	Цеолитовый концентрат
SiO ₂	74,74	74,30
TiO ₂	0,06	0,06
Al ₂ O ₃	11,91	10,49
Fe ₂ O ₃	1,35	1,94
FeO	0,45	0,25
MnO	0,01	0,02
MgO	0,42	0,70
CaO	0,63	2,40
Na ₂ O	2,14	0,34
K ₂ O	2,14	3,62
P ₂ O ₅	0,03	0,01
SO ₃	0,10	0,10
CO ₂	0,10	0,10
H ₂ O ⁺	5,68	4,00
H ₂ O ⁻	6,54	5,06
ППП	5,86	5,72
Сумма	99,54	100,0

Таблица 3

Содержание обменных
катионов и обменная ем-
кость по аммонии в мг-экв/г.

Ca	0,43
Mg	0,07
Na	0,04
K	0,53
Сумма	1,07
NH ₄	1,04

Определены параметры элементарной ячейки: $a = 17,75 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 17,96 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $c = 7,42 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $\beta = 116,36 \pm 0,03^\circ$.

Цеолитсодержащую породу пробы 5129-1 можно отнести к богатым рудам клиноптилолитового типа щелочноземельного подтипа. Она обладает хорошими сорбционными свойствами и термостабильностью до 700°C. Эту пробу можно использовать в сельском хозяйстве, в адсорбционных, ионообменных процессах, строительстве и при решении экологических проблем (Михайлов и др., 1989).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

ОИГГМ СО РАН, Новосибирск

Цеолитсодержащие породы с содержанием цеолита выше 80-90 % встречаются сравнительно редко, а технологически и экономически эффективные методы повышения их концентрации из полиминеральных систем в промышленных масштабах пока не существуют, хотя известен ряд работ в этом направлении (Белицкий и др., 1973; Юсупов, 1985; Надиршвили и др., 1989; Шукаидзе, и др., 1989). Кроме того, различные содержания цеолита в породе отмечаются не только для разных месторождений, но и в одном месторождении. Расширение сфер использования природных цеолитов, повышение требований к их качеству, наличие месторождений, где содержание цеолитов оказывается ниже установленного по ТУ предела, выводит значимость методических и прикладных вопросов обогащения на новый уровень.

В задачу настоящего исследования входило: во-первых, выделение обогащенных цеолитом фракций из пород Шивыртуйского месторождения для углубленного изучения физических, химических и технологических свойств минералов, во-вторых, изучение разделимости цеолитсодержащей породы на составляющие минеральные компоненты для оценки принципиальной возможности обогащения сырья с выделением цеолитовых концентратов. За основу был выбран один из вариантов метода гравитационного поля, а именно, метод колонки со ступенчатым изменением плотности (метод страт). Для работы готовилась серия жидкостей с шагом $h=0,005 \text{ г/см}^3$ в определенном интервале плотности, обусловленном плотностью минералов, входящих в породу.

Эксперименты проводились с фракциями породы $-0,2+0,1 \text{ мм}$ и $-0,1+0,044 \text{ мм}$, обесшламленной водой и высушенными на воздухе. Полученные таким образом фракции подвергали электромагнитной сепарации, в дальнейшем в работе использовалась немагнитная фракция. Фазовый минералогический состав породы определен методом рентгеновской дифрактометрии. В ассоциации с клиноптилолитом отмечается наличие примесей плагноклаза, кварца, в значительно меньших количествах - слюды, монтмориллонита. Обогащению подвергалась проба с высоким содержанием клиноптилолита.

Сравнительная оценка концентрационных изменений клиноптилолита, происходящих при переходе к разным стратам, при условии преобладающего содержания его в исходной пробе, предполагает контроль динамики выхода примесей в различные плотностные фракции. Поскольку основными примесями клиноптилолитовой породы являлись полевошпат и кварц, а их диагностические полосы поглощения достаточно отчетливы на фоне спектра клиноптилолита, нами для этой цели использовался метод ИК-спектроскопии.

Спектр исходного клиноптилолита представлен на рис. 1а, откуда видно, что он соответствует эталонному. Примесь полевого шпата в исходной пробе по ИК-спектрам не регистрируется.

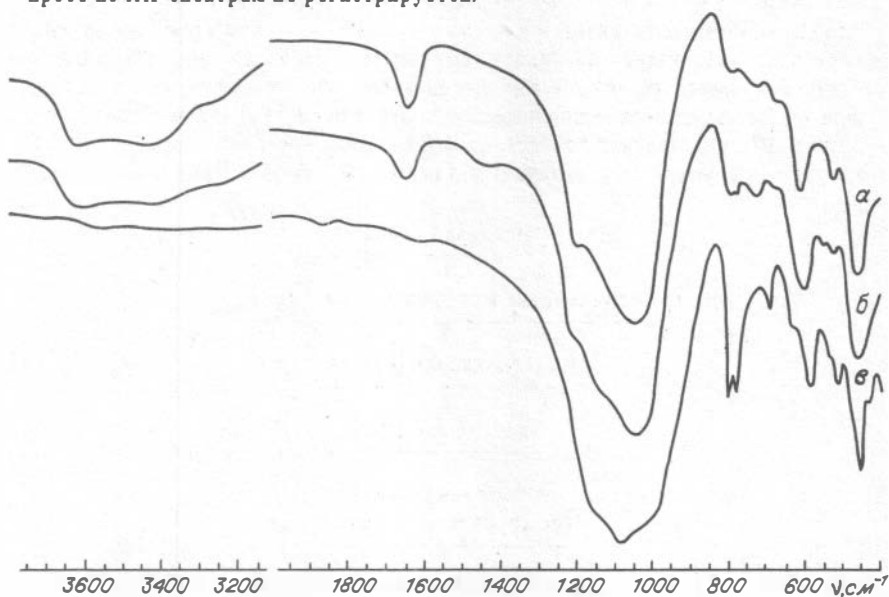


Рис.1. ИК-спектры исходной клиноптилолитовой породы (а), фракции с $d = 2,230 \text{ г/см}^3$ (б) и фракции с $d = 2,650 \text{ г/см}^3$ (в).

Считается, что в ИК-спектрах природных цеолитов в области $800 - 1200 \text{ см}^{-1}$ проявляются валентные асимметричные колебания связей алюмо-кремнекислородного каркаса, в области $600-800 \text{ см}^{-1}$ - валентные симметричные, а ниже 600 см^{-1} - область деформационных колебаний. В интервале поглощения деформационных колебаний связей О-Н молекул воды исследуемого образца проявляется одна достаточно интенсивная полоса - 1635 см^{-1} - с небольшой полушириной. В интервале $3100-3700 \text{ см}^{-1}$, соответствующем поглощению валентных колебаний связей О-Н, наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, на которой выражены максимумы $3250, 3430, 3615 \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектроскопическое изучение страт клиноптилолитовой породы фракции $-0,2+0,1 \text{ мм}$ в исследуемом интервале плотностей $2,110 - 2,650 \text{ г/см}^3$ с шагом $1,005 \text{ г/см}^3$ показало, что страты с d от 2,13 до 2,205 практически не отличимы по фазовому составу от исходного образца, возможно лишь незначительное увеличение содержания кварца, что отмечается по лучшей разрешенности характеристического кварцевого дуплета 780 и 797 см^{-1} .

особенно во фракциях с $d=2,200-2,205 \text{ г/см}^3$. Начиная со страты с плотностью $2,210 \text{ г/см}^3$, наблюдается выход, наряду с кварцем, и полевого шпата (плечо 550 см^{-1} , плечо 590 см^{-1} , слабое плечо -640 см^{-1}). Содержание полевого шпата заметно увеличивается в пробе с $d=2,230 \text{ г/см}^3$, при этом содержание клиноптилолита несколько падает (см. рис 16). Далее по мере увеличения плотности жидкости происходит интенсивное обогащение страт полевым шпатом (его диагностические полосы $540, 590, 640 \text{ см}^{-1}$), кварцем. Страта с $d=2,600 \text{ г/см}^3$ представлена плагиоклазом и кварцем, преобладание содержания кварца над плагиоклазом отмечается для страты с $d=2,650 \text{ г/см}^3$ (см. рис.1в).



Рис.2. Схема разделения клиноптилолитовой породы.

Таким образом, проведенное изучение страт клиноптилолитовой породы Шивыртуйского месторождения позволяет установить следующее. Изменения в минералогическом составе выделенных из цеолитовой породы страт

нарастают, хотя и весьма медленно, но вполне отчетливо и закономерно с увеличением плотности минералов. Именно в диапазоне плотностей используемых рабочих жидкостей ($1,900-2,600 \text{ г/см}^3$) при рассмотрении широких интервалов происходит наиболее значительное разделение минералогических составляющих цеолитовой породы. Совокупность стратовых фаз, получаемых выше условной границы $d = 2,250 \text{ г/см}^3$, представляет собой концентрат, обогащенный клиноптилолитом по отношению к исходному образцу, а ниже, в более высоких плотностных фракциях, полевым шпатом и кварцем (рис.2). Данные ИК-спектроскопии коррелируют с результатами рентгенографических исследований.

Установленная тенденция вывода примесей из клиноптилолитовой породы фракции $-0,2+0,1 \text{ мм}$ по плотностным стратам в основном сохраняется и для фракции $-0,1+0,044 \text{ мм}$.

Закключение. Обоснована лабораторная схема выделения клиноптилолитовых концентратов для одной из разновидностей (богатой клиноптилолитом и бедной монтмориллонитом) цеолитсодержащей породы Шивиртуйского месторождения. Установлено, что при выходе магнитной фракции 10-15 вес. % извлечение полевошпатового и кварцевого продукта составляет 5-6 %. Таким образом, выход обогащенного клиноптилолитового концентрата из некоторых пород данного месторождения потенциально может составить 75-80 % при содержании клиноптилолита порядка 90-95 %. При этом монтмориллонитовая часть остается в цеолитовом концентрате. Установление возможности разделения клиноптилолита и монтмориллонита является сложной задачей, требующей специальных исследований.

Ю.В.Сереткин, В.А.Дребушак, А.В.Власов, Ю.В.Павленко

СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ДВУХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ РЯДА ГЕЙЛАНДИТ-КЛИНОПТИЛОЛИТ

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

При оценке качества цеолитсодержащих туфов большое внимание уделяется решению вопроса: что же содержится в туфе, гейландит или клиноптилолит? Клинноптилолит считается более ценным сырьем из-за лучших, чем у гейландита ионообменных и сорбционных свойств и высокой термостабильности. Предпринимались попытки определения минерального вида по химическому составу (обзор см. Дементьев и др., 1989), экспрессного определения термического поведения (Дементьев и др., 1990). Движущая идея этих работ: в туфе имеется цеолит ряда гейландит-клиноптилолит, требуется определить его местоположение в ряду как можно быстрее и надежнее.

В данной работе сообщаются результаты, показывающие некорректность исходного положения.

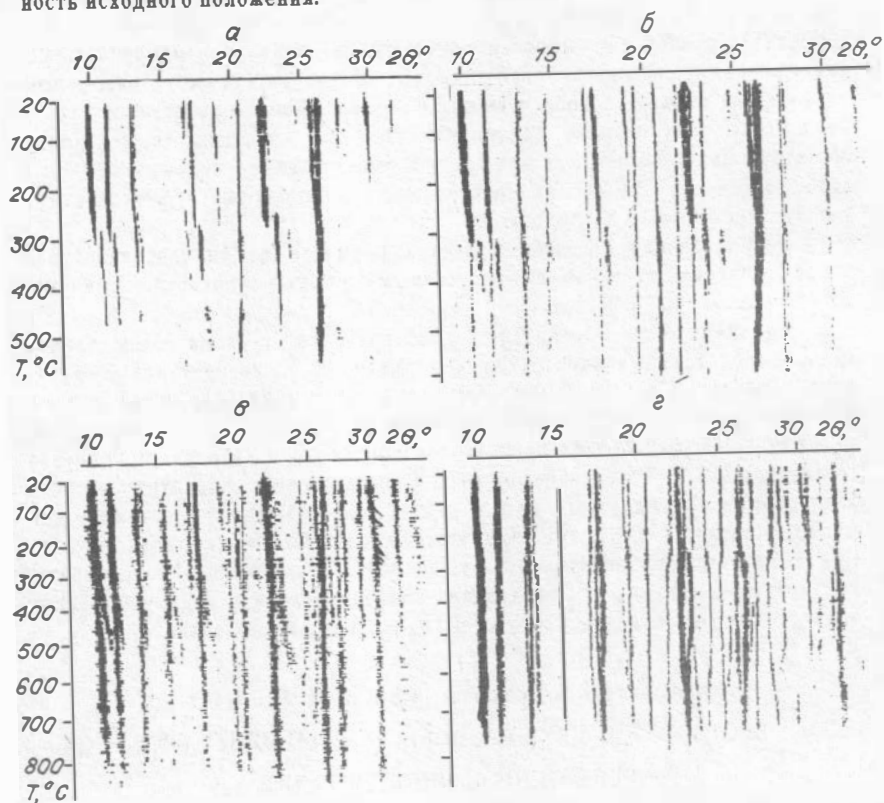


Рис.1. Высокотемпературные рентгенограммы проб, содержащих цеолиты ряда гейландит-клиноптилолит: а - м-ние Пашенское; б - м-ние Вознесенское; в - м-ние Шивыртуйское; г - гидротермальный клиноптилолит м-ния Тедзами.

Поведение цеолита при нагревании исследовалось методом высокотемпературной рентгенографии в камере Гинье-Ленне. Результаты измерений образца месторождения Пашенское показаны на рис. 1а. При $T = 300^{\circ}\text{C}$ линии исходного гейландита исчезают, но появляются линии гейландита В - это фазовый переход при дегидратации. При температурах выше 400°C интенсивность линий гейландита В уменьшается и они постепенно исчезают - это термическое разрушение каркаса. Такое поведение характерно для гейландита.

На рис. 1г представлены результаты исследования крупнокристаллического клиноптилолита из миндали (месторождение Тедзами, Грузия). При

нагревании линии меняют свое положение непрерывным образом: параметры элементарной ячейки изменяются по мере ухода воды. Фазовые переходы отсутствуют. Интенсивность рефлексов не меняется заметно вплоть до 800°C : образец проявляет высокую термическую стабильность.

На рис. 16 показаны результаты исследования образца месторождения Вознесенское. Вблизи 300°C в образце происходит фазовый переход, появляются линии гейландита В. Но линии исходного гейландита исчезают не полностью, хотя интенсивность их падает очень сильно. До температур 400°C и немного выше сосуществуют гейландит В и клиноптилолит (не испытавший фазового превращения минерал со структурой исходного гейландита). Затем происходит разрушение гейландита В, а небольшое количество клиноптилолита дотягивает до 800°C . В образце присутствуют одновременно и гейландит, и клиноптилолит.

На рис. 1в показаны результаты исследования образца из месторождения Шивиртуйское. На высокотемпературной рентгенограмме не наблюдается разрыва линий, характерного для фазового перехода гейландит - гейландит В, т.е. цеолит в образце представлен только клиноптилолитом. Однако вблизи 400°C рефлексы расщепляются. Интенсивность рефлексов, смещающихся в сторону больших углов, уменьшается, и примерно после 550°C они вовсе исчезают. В исследованной пробе сосуществуют две разновидности клиноптилолитов: высоко- и низкотемперостойкая.

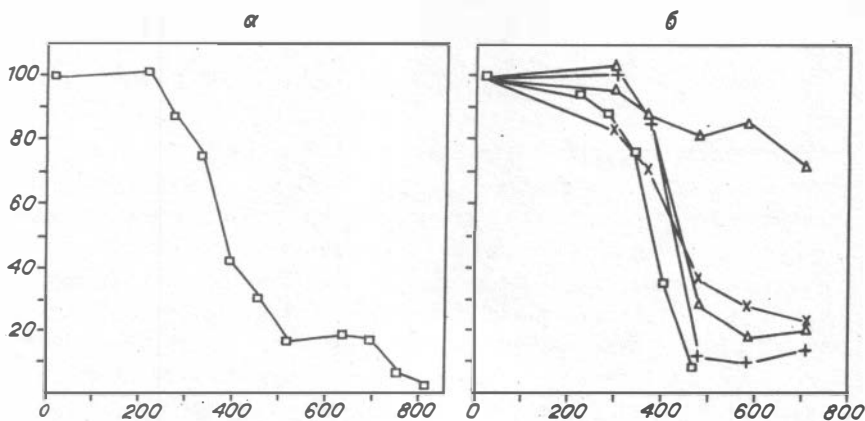


Рис.2. Степень сохранности структуры цеолита после прокалывания в зависимости от температуры прокалывания: а - образец м-ния Шивиртуйское; б - образцы м-ния Вознесенское.

Количественные соотношения сосуществующих фаз определены рентгенографически при комнатной температуре после прокаливании пробы при высоких температурах. На рис.2а показана степень сохранности рентгеновских рефлексов после прокаливании образца из месторождения Шивыртуй. Содержание цеолита начинает уменьшаться после 200°C. Приблизительно при 400°C максимум dX/dT . Это температура разрушения (Горбунов и др., 1990), которое, однако, не полное. Чуть меньше 20 % исходного количества цеолита сохраняется при дальнейшем прокаливании, и окончательно исчезает уже приблизительно при 800°C. Таким образом, соотношение низко- и высокотермостабильного клиноптилолитов примерно 80 : 20.

На рис.2б показаны аналогичные результаты для образцов месторождения Вознесенское. Здесь имеются образцы с соотношением низко- (гейландит) и высокотермостабильной (клиноптилолит) фаз от 10 : 90 до 90 : 10.

Результаты данной работы показывают, что вопрос о положении цеолита из исследуемой пробы в минералогическом ряду гейландит - клиноптилолит должен быть переформулирован. Имеет смысл изучать, моно- или гетерофазный цеолит в пробе, каково количественное соотношение, и имеется ли фазовое превращение при дегидратации.

С.Н.Дементьев, В.А.Дребушак, Ю.В.Сереткин

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ РЯД СТИЛЬБИТ-СТЕЛЛЕРИТ: СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ПОВЕДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

Исследовались шесть природных гидротермальных образцов ряда стильбит-стеллерит методами дифрактометрии, термогравиметрии, термомеханического анализа и высокотемпературной рентгенографии. Образец N 1: бесцветные крупные (до 4 см) сноповидные кристаллы (бассейн р.Нижняя Тунгуска); N 2: более мелкие (до 1 см) сноповидные кристаллы розового цвета (бассейн р.Нижняя Тунгуска); N 3: желто-коричневые, до 3 см длиной, расщепленные до сноповидных кристаллы (гора Магнитная, Магнитогорск); N 4: бесцветные расщепленные таблитчатые кристаллы до 1 см длиной (р.Дежнева, Якутия); N 5: бесцветные кристаллы до 4 см длиной, с хорошо ограненными головками (м-ние Кличка, Читинская обл.); N 6: бесцветные, небольшие (до 0,5 см), хорошо ограненные таблитчатые кристаллы (Казаково-Ключевское м-ние, Читинская обл.). Результаты химического анализа образцов представлены в табл.1.

Таблица 1

Результаты химического анализа исследованных образцов ряда стильбит-стеллерит (количество атомов на 72 атома кислорода)

Образец	Si	Al	Ca	K	Na	H ₂ O
1	26,69	9,22	4,06	0	1,47	28,5
2	26,81	9,25	3,89	0	1,21	28,6
3	27,00	9,08	3,83	0	1,08	28,2
4	27,32	8,79	3,69	0,09	0,87	27,8
5	27,75	8,39	3,70	0,09	0,35	27,8
6	28,16	7,88	3,77	0	0,16	27,5

Съемка дифрактограмм проводилась на порошковом дифрактометре ДРОН-3 в интервале углов 2Θ 19,5-34°. Для уточнения положения линий использовался внутренний стандарт $Pb(NO_3)_2$ (кубический, $a=7,8568$ Å). Однозначно индицируемые линии использовались для расчета параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов. Результаты расчетов в псевдоромбической сингонии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки исследованных образцов

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	β , град	V, Å ³
1	13,620(8)	18,720(7)	17,818(5)	90,64(4)	4433(2)
2	13,602(8)	18,260(7)	17,822(8)	90,63(5)	4426(2)
3	13,615(12)	18,253(15)	17,821(8)	90,66(5)	4428(4)
4	13,646(12)	18,239(9)	17,837(9)	90,22(7)	4439(4)
5	13,592(6)	18,293(11)	17,851(7)	90,051(46)	4438(3)
6	13,589(8)	18,248(11)	17,845(7)	89,99(5)	4425(3)

В качестве одного из диагностических признаков разделения стильбита и стеллерита исследовано расщепление рефлексов (204) и (204), рекомендованное E.Passaglia et al. (1978). Соответствующие участки дифрактограмм приведены на рис.1. Результаты химических анализов, постоянные решетки и степень расщепления рефлексов хорошо коррелируют между собой и позволяют все исследованные образцы разделить на три группы: заведомо стильбиты - обр. 1-3, переходные формы - обр. 4 и 5 и заведомо стеллерит - обр. 6.

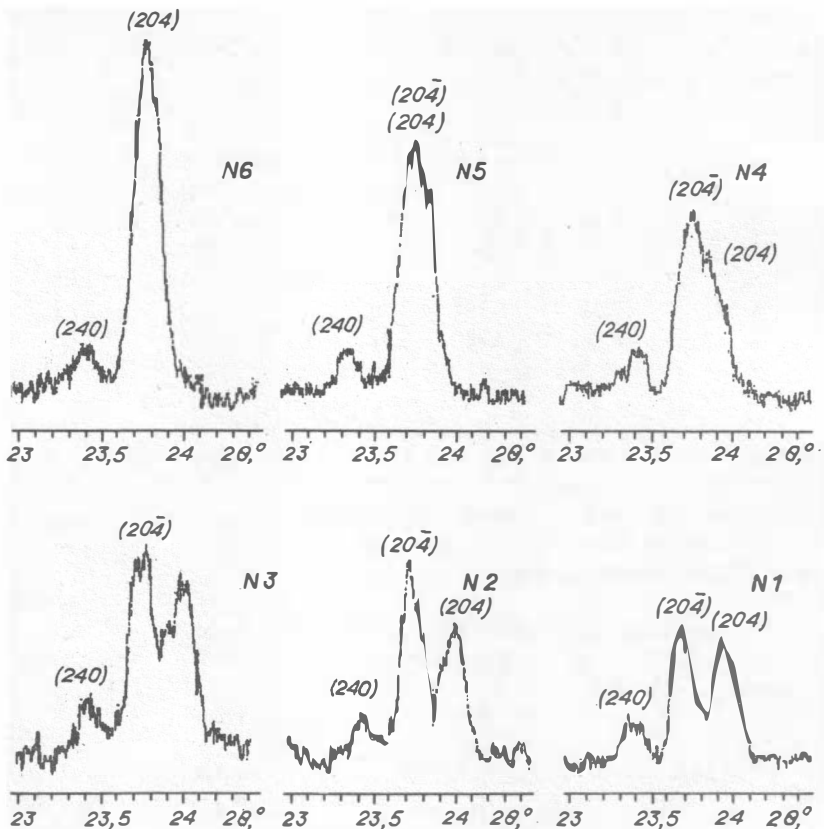


Рис.1. Участки дифрактограмм образцов стильбитов, демонстрирующие степень расщепления рефлексов (204) и $(20\bar{4})$.

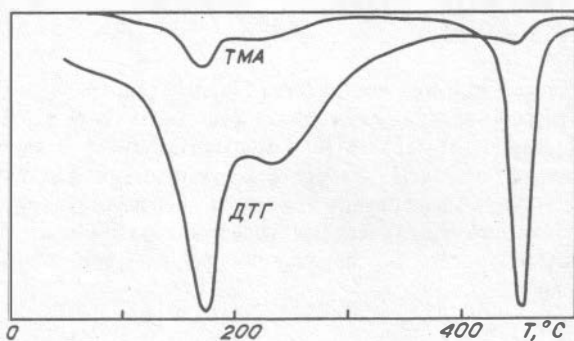


Рис.2. Кривые ДТГ и ТМА обр. N 1.

Термоаналитические измерения проводились на приборе "Mettler" TA-3000. Поведение всех исследованных образцов при нагревании весьма близко. На рис.2 приведены результаты измерений образца N 1. По данным термо-механического анализа и термогравиметрии, при нагревании образцы на первом этапе дегидратируются без изменения структуры. Затем при содержании воды примерно 22 молекулы на элементарную ячейку (ЭЯ) происходит

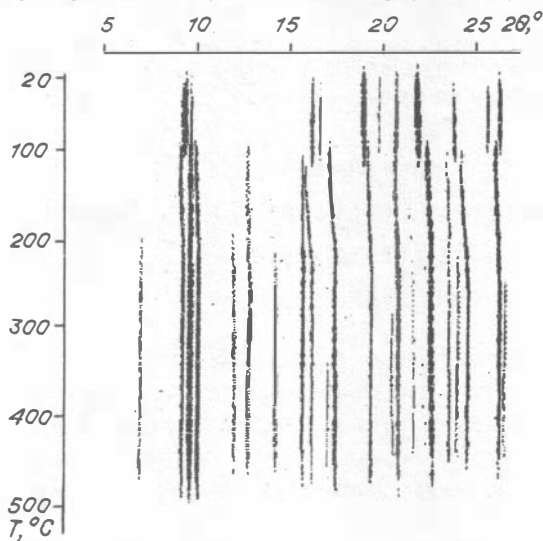


Рис.3. Высокотемпературная рентгенограмма обр. N 6.

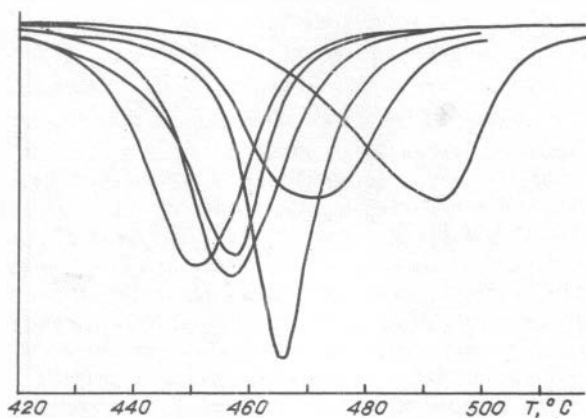


Рис.4. Производная длины по температуре в области разрушения образцов.

фазовый переход с потерей примерно пяти молекул на ЭЯ. Дальнейшая дегидратация происходит по вариантному типу (без скачкообразных изменений) с регулярным сжатием структуры. При температурах от 440 до 500 °С структура цеолита разрушается, образцы спекаются.

На рис.3 приведена высокотемпературная рентгенограмма обр. 6, подтверждающая результаты термоаналитических измерений.

На рис.4 приведены зависимости производных длины по температуре от температуры в области разрушения для всех исследованных образцов. Смещение максимума пика разрушения от образца к образцу коррелирует с изменениями химического состава и параметров ЭЯ.

В.А.Новикова

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ СИБИРИ И ДАЛЬНОГО ВОСТОКА ГЕОХИ РАН, Москва

Природные клиноптилолиты являются дешевыми и доступными фильтрующими материалами и достаточно эффективными сорбентами при решении задач очистки вод различного состава (Сенявина и др., 1977; Новикова, Алибеков, 1988), в том числе, и от наиболее токсичных в медикобнологическом отношении долгоживущих продуктов деления стронция и цезия (Тюрина, Никашина, 1984; Никашина и др., 1984).

В результате многолетних исследований было показано, что клиноптилолиты различных месторождений могут различаться по своим ионообменным характеристикам, в частности, по отношению к стронцию (Никашина и др., 1986, 1989; Хамизов и др., 1988). Поэтому целесообразно проводить сравнительное исследование ионообменных свойств клиноптилолитов различных месторождений с целью выбора перспективных образцов при решении, например, проблемы дезактивации вод.

В настоящей работе представлены результаты исследования цеолитсодержащих пород месторождения Пашенское (Красноярский край). Были исследованы два образца, серый и розовый, предоставленные нам ПГО "Красноярскгеология". Полученные результаты сравнивались с характеристиками ранее исследованных нами клиноптилолитов Лютогского (о.Сахалин), Ягоднинского (п-ов Камчатка), Чугуевского (Приморский край) месторождений, а также достаточно широко используемого в процессах очистки вод клиноптилолита месторождения Тедзами (Грузия), разрабатываемого в промышленном масштабе. В качестве критерия сравнения ионообменных свойств на 1-м этапе исследований выбрана

величина коэффициента распределения (Γ_{31}) из модельного раствора природных поверхностных вод. Проведены исследования механической прочности и химической стойкости образцов пашенского клиноптилолита.

Результаты исследования механической прочности клиноптилолитов представлены в табл.1. Оба образца пашенского цеолита характеризуются самой большой величиной истираемости, превышающей норматив, а серый образец превышает и нормативную величину измельчаемости.

Таблица 1

Механическая прочность клиноптилолитов

Месторождения	Измельчаемость, %	Истираемость, %
Тедзами	2,0	2,5
Лютогское	3,2	1,8
Ягоднинское	3,5	1,9
Чугуевское	1,2	1,4
Пашенское (серый)	4,6	3,0
Пашенское (розовый)	2,9	2,7
Норматив, не более	4,0	2,5

Результаты исследования химической стойкости образцов не так однозначны (табл.2). Образец месторождения Пашенское характеризуется достаточно низкой окисляемостью (по сравнению с образцом Тедзами) и удовлетворительной стойкостью в кислой и нейтральной средах (содержание кремнекислоты).

Таблица 2

Химическая стойкость клиноптилолитов

Клиноптилолит	Среда	Плотный остаток, мг/л	Окисляемость, мг О/л	Кремнекислота, SiO_2 , мг/л
Тедзами	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	123	21,5	2,7
	$5 \cdot 10^{-3}$ HCl	434	6,1	9,6
	$5 \cdot 10^{-3}$ NaCl	132	6,4	4,2
Пашенский (серый)	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	262	1,2	17,3
	$5 \cdot 10^{-3}$ HCl	405	0,3	7,0
	$5 \cdot 10^{-3}$ NaCl	95	0,6	5,3
Норматив, не более		20	10	10

Таблица 3

Химический состав клиноптилолитов, вес. %

Месторождение	Катионная форма сорбента	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+ +Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ППП
Тедзами	природная	60,39	0,33	11,84	3,01	1,62	6,00	1,52	1,74	12,78
	натриевая	58,61	0,47	12,70	2,70	0,95	4,40	4,87	1,65	12,30
	аммонийная	58,80	0,40	13,80	2,63	0,49	2,23	не обн.	1,30	16,20
Ягоднинское	природная	68,00	0,17	12,10	0,80	0,52	3,00	0,72	3,50	12,43
	натриевая	67,83	0,14	12,80	0,65	0,31	0,41	4,98	2,17	11,52
	аммонийная	71,81	0,15	13,60	0,74	0,19	0,31	не обн.	0,70	13,10
Лютюгское	природная	66,40	0,30	13,04	2,04	1,10	2,29	0,88	1,86	12,10
Чугуевское	природная	69,07	0,06	11,37	0,90	0,57	2,75	0,40	3,12	11,77
Пашенское (серый)	природная	62,92	0,34	12,03	2,06	1,31	4,85	3,24	2,54	9,30
	натриевая	62,74	0,31	12,03	1,82	1,08	5,39	3,67	2,52	9,15
	аммонийная	64,59	0,32	12,47	1,84	1,19	4,64	1,98	2,40	9,65
Пашенское (розовый)	природная	61,70	0,32	10,67	1,33	1,00	7,74	0,73	2,03	13,30
	натриевая	59,04	0,29	10,42	1,12	0,57	9,86	1,57	2,09	13,45
	аммонийная	60,40	0,29	10,54	1,10	0,73	9,23	0,98	1,92	14,25

Результаты химического анализа клиноптилолитов представлены в табл. 3. Анализ выполнен рентгенофлуоресцентным методом с использованием кристалл-дифракционного рентгеноспектрального флуоресцентного квантометра PW-1600 фирмы "Филипс" в ЦЛАВ ГЕОХИ РАН (Рощина и др., 1982). Из представленных данных видно, что пашенский серый образец характеризуется достаточно высоким суммарным содержанием кальция, магния, калия и натрия, но сравнительно низкой величиной потерь при прокаливании, а пашенский розовый - аномально высоким содержанием кальция и низким содержанием натрия. Необходимо также отметить важную особенность химического состава аммонийных и натриевых форм обоих образцов, эти формы имеют практически тот же катионный состав, что и природные формы, т.е. они характеризуются значительно более низкой степенью замещения "обменных" катионов, чем большинство исследованных нами образцов (в представленной таблице - Тедзами и Ягоднинский). Этим, по-видимому, объясняется очень низкая селективность образцов месторождения Пашенское по отношению, например, к иону стронция, о чем пойдет речь ниже.

В табл.4 приведены результаты определения коэффициентов распределения, Γ_{Sr} , из раствора, имитирующего по кальцию и стронцию состав природных пресных вод ($3 \cdot 10^{-3}$ и $Ca^{2+} + 7 \cdot 10^{-6} Sr^{2+}$).

Таблица 4

Коэффициенты распределения стронция на клиноптилолитах из модельного раствора природных вод

	Тедзами	Чугуев- ское	Лютог- ское	Ягоднин- ское	Пашенское	
					серый	розовый
$\Gamma_{Sr} \cdot 10^{-3}$ мл/г	2,6	1,8	2,8	2,6	0,75	0,23

Как видно из представленных данных, величина Γ_{Sr} для пашенского серого образца в 3 - 3,5 раза, а для розового - почти в 12 раз ниже, чем величины Γ_{Sr} клиноптилолитов Тедзами, Лютогского, Ягоднинского.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что использование цеолитсодержащих туфов месторождения Пашенское не является эффективным при разработке методов дезактивации вод, особенно в крупномасштабных процессах при работе в динамическом режиме.

С.Н.Дементьев, В.А.Дребущак
ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ НАГРЕВАНИЕМ
В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

Цель данной работы - исследовать связь результатов термогравиметрических измерений, проведенных в режимах динамического и ступенчатого нагревания, а также выяснить возможности получения количественных характеристик процесса дегидратации цеолитов.

Для измерений были выбраны четыре природных цеолита, уже исследованные ранее в режиме ступенчатого нагревания (Дребущак, 1990): натролит, гейландит, шабазит и морденит. Потеря веса цеолитами измерялась на термовесах ТГ-50 термоаналитического комплекса "Mettler TA-3000". Измерения проводились на воздухе на скоростях нагревания (β) 1, 2, 4, 8, 16 и 20 К/мин.

Результаты экспериментов были обработаны для получения количественной информации по трем параметрам:

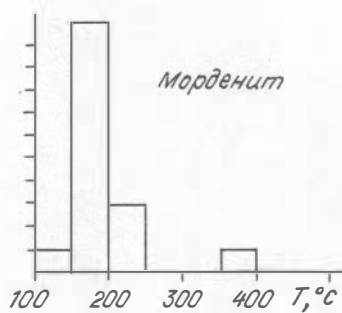
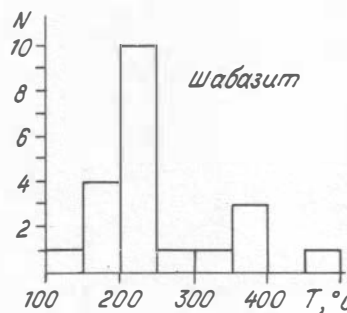
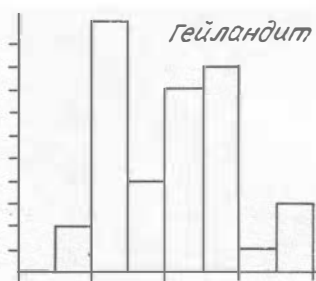
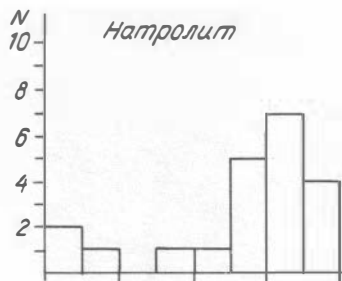
1. Температура пика дегидратации (T_{Π}). Это традиционный способ представления любых результатов термогравиметрических исследований;
2. Количество молекул воды в элементарной ячейке цеолита (n_{Π}) при температуре T_{Π} . Потеря массы от комнатной температуры до T_{Π} пересчитывалась на количество молекул воды в элементарной ячейке и вычиталась из исходного количества. Нам не известны примеры использования этого параметра для описания результатов динамического нагревания;
3. Относительная скорость потери массы при температуре T_{Π} : $1/\beta m_0 dm/dt$. Этот параметр соответствует использованному ранее значению $1/m_0 dm/dT$ (Дребущак, 1990) и до сих пор в экспериментах с динамическим нагреванием не применялся. Физический смысл этого параметра - нормированная амплитуда пика дегидратации.

Эти количественные характеристики приведены в таблице. Температуры пиков возрастают с увеличением скорости нагревания на 40 - 50 К, что надо признать очень существенным: в работе (Ullrich et al., 1988) в качестве диагностического признака для всех исследованных здесь цеолитов указаны температуры пиков дегидратации с пределами вариаций 50°C. Очевидно, что для такого изменения значений T_{Π} одного и того же образца при изменении только скорости нагревания температура пика не может быть использована как диагностический признак. Наглядным подтверждением этому может служить рисунок, где показаны вариации температур пиков, взятые из литературы, для исследовавшихся нами цеолитов.

Численные параметры дегидратации

Скорость нагревания, К/мин	Натролит			Гейландит						Шабазит			Морденит		
	1	2	3	первый пик			фазовый переход			1	2	3	1	2	3
20	647	1,32	3,5	441	0,52	16,1	582	0,56	7,3	448	0,92	7,4	436	0,61	15,2
16	642	1,44	3,4	438	0,53	16,1	569	0,58	8,2	444	0,92	7,4	433	0,62	15,9
8	629	1,81	2,6	434	0,54	15,7	568	0,64	7,3	429	1,00	7,6	422	0,65	15,8
4	615	2,19	2,3	420	0,56	16,0	554	0,70	7,6	414	1,06	7,7	411	0,67	15,8
2	602	2,52	1,9	411	0,56	16,0	540	0,74	7,8	406	1,10	7,8	403	0,72	15,8
1	592	3,04	1,6	397	0,59	15,7	530	0,82	7,5	396	1,11	7,9	398	0,71	15,8
Равновес- ные	590	1,04	8,6	331	0,61	21,0	513-523	10-7,4		374	1,15	8,3	341	0,76	21,1

Примечание: 1 - температура пика (T_D), 2 - нормированная амплитуда пика ($1/m, dm/dT$), 3 - количество молекул воды в элементарной ячейке при температуре пика (n_D).



Частота регистрации пиков дегидратации цеолитов в различных температурных интервалах по данным Ullrich et al., 1988 и Белицкого и др., 1971.

Зависимость скорости массопотери от скорости нагревания обратная: при уменьшении скорости нагревания от 20 К/мин до 1 К/мин значение $1/m_0 \cdot dm/dT$ увеличивается для натролита на 130 %, для гейландита на 13 и 46 (второй пик), для шабазита на 21 и морденита на 16 %.

Количество молекул воды в элементарной ячейке почти постоянно для всех цеолитов за исключением натролита.

Выводы

В режиме динамического нагревания измерены параметры дегидратации четырех природных цеолитов.

Температура пика не может считаться характеристической величиной процесса дегидратации.

В случае вариантной зависимости содержания воды в цеолите от температуры параметры дегидратации слабее отличаются от равновесных, чем в случае инвариантной зависимости (фазовый переход).

Значения параметров дегидратации, рассчитанные из равновесных данных, являются предельными для параметров, измеренных в режиме динамического нагревания, при стремлении скорости нагревания к нулю.

Структура природного шабазита включает в себя полости, содержащие большое количество молекул H_2O . Это обуславливает ряд свойств, делающих шабазит конкурентоспособным с синтетическими цеолитами в ряде областей применения. В частности, шабазит обладает высокой интегральной теплотой дегидратации-регидратации. Известно, что структура дегидратированного шабазита отличается от структуры исходного (в частности, изменяются позиции катионов и размеры окон каркаса) (Mortier et al., 1977). О механизме изменений структуры в процессе дегидратации известно мало. Кривые дифференциального термического анализа и потери веса непрерывные и плавные (Mortier et al., 1977). Из данных работы (Tiselius, Brohult, 1934) видно резкое изменение дифференциальной теплоты дегидратации при содержании $n=8-10$ молекул H_2O на элементарную ячейку.

Ранее нами термодинамическим методом было показано наличие определенных стадий при дегидратации шабазита состава



месторождения р.Хилок, Забайкалье (Valueva et al., 1986; Валуева, 1990). Это удалось благодаря тому, что дегидратацию проводили при низком давлении пара H_2O (вакуумирование, азотная ловушка) и, соответственно, при относительно низких температурах. На рис. 1 показаны зависимости потери веса $n'(t)$ и интегральных теплот регидратации $Q(t)$, измеренных при комнатной температуре, от конечной температуры нагрева t . При условии $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ и соблюдении равновесия H_2O между твердой и газовой фазами в наших экспериментах $n'=n'(t)$ и $Q=Q(t)$ или $Q=Q(n')$. На рис. 2 дана зависимость Q от n , т.е. от количества H_2O , оставшегося в образце после частичной дегидратации ($n_0 = n + n'$, где n_0 - исходное содержание H_2O в шабазите, моль/моль элементарной ячейки). Из кривых $Q(n)$ и $n'(t)$ видно, что наиболее резкие изменения термодинамических величин $\delta Q/\delta n$ и $\delta n'/\delta t$ имеют место при одном и том же $n=3,8$.

На основе полученных нами экспериментальных данных можно проследить за изменением некоторых термодинамических характеристик шабазита в процессе дегидратации. Рассмотрим цеолит как соединение переменного по воде состава, способное к изменениям структуры в ходе дегидратации:



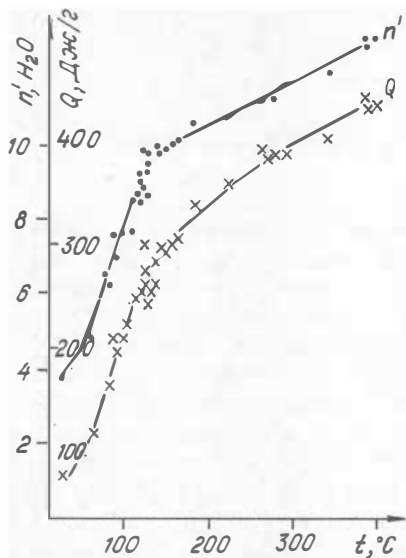


Рис.1. Теплота регидратации (Q , Дж/г) и потеря H_2O (n' , молекул на элементарную ячейку) в зависимости от конечной температуры нагрева (t , °C) образцов шабазита.

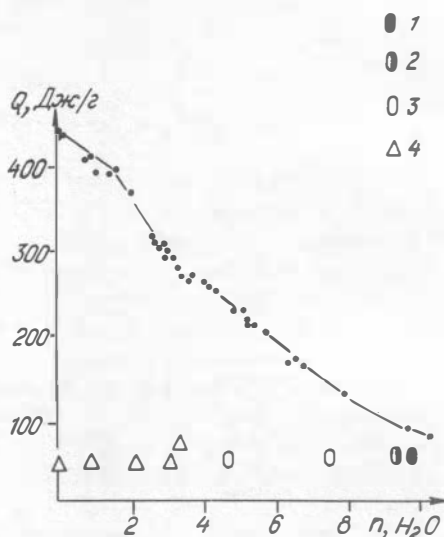


Рис.2. Теплота регидратации (Q , Дж/г) образцов шабазита с различным содержанием H_2O (n , молекул на элементарную ячейку). Обозначены фазы согласно КР-данным (см. табл. и рис.3): 1 - фаза 1, 2 - смесь фаз 1 и 2, 3 - фаза 2, 4 - фаза 3.

Энтальпию частично дегидратированного шабазита можно представить уравнением

$$(\Delta H_f^{\circ})_z = (\Delta H_f^{\circ})_z - \int_0^n (\Delta \bar{H} + \Delta H_{f,H_2O}^{\circ}) dn, \quad (1)$$

где $(\Delta H_f^{\circ})_z$ - энтальпия образования исходного шабазита и $\Delta \bar{H} + \Delta H_{f,H_2O}^{\circ} = \Delta \bar{H}$; $\Delta \bar{H}$ - парциальная мольная энтальпия H_2O в шабазите. Поскольку $n=n(t)$, уравнение (1) можно переписать в виде:

$$(\Delta H_f^{\circ})_z = (\Delta H_f^{\circ})_z - \int_{t_0}^t \Delta \bar{H}_s \delta n / \delta t dt \quad (2)$$

Продифференцировав (2) по температуре, получим

$$\delta(\Delta H_f^{\circ})_z / \delta t = \Delta \bar{H}_s \delta n / \delta t \quad (3)$$

выражение для теплоемкости частично дегидратированного шабазита при фиксированном P_{H_2O} . Значения $\Delta \bar{H}$, $\delta n / \delta t$ получены в наших экспериментах.

Энтропия частично дегидратированного шабазита может быть представлена как

$$S_2 = S_2^{\circ} - \int_0^n (\Delta \bar{H} / T + S_g) dn,$$

где S_2° - энтропия исходного шабазита, и $S_g = S_g^{\circ} + R \ln P_0 / P$. Тогда парциальная мольная энтропия воды будет $\delta S_2 / \delta n = S_g + \Delta \bar{H} / T = \bar{S}_s$.

Обе термодинамические характеристики, теплоемкость и энтропия, претерпевают резкое уменьшение при $n=3,8$. Знак изменения как измеренных, так и вычисленных термодинамических величин предполагает возникновение более жесткой искаженной структуры шабазита. При $n=1,7$ имеет место еще одно небольшое изменение вышеупомянутых термодинамических величин (см. рис. 1, 2).

Методом КР-микроспектроскопии исследовано реальное фазовое состояние кристаллов шабазита в зависимости от содержания в них H_2O при комнатной температуре (в запаянной ампуле). КР-спектры были сняты на спектрометре OMARS 89 (DILOR, Франция) с 512-канальным детектором и микроскопом; пространственное разрешение 5 мкм. Спектры возбуждались линиями 514,5 или 488 нм ионного аргонового лазера; ориентация кристаллов шабазита была произвольной, фиксированной. Луч лазера фокусировался внутри образца на глубинах до 200 мкм от поверхности.

По мере уменьшения n изменяется фазовое состояние образцов. Выделены по меньшей мере три различных фазы: полные спектры их даны на рис.3. Полосы в области частот $3000-3650 \text{ см}^{-1}$ относятся к О-Н-колебаниям воды; $900-1200 \text{ см}^{-1}$ - область О-Т-колебаний валентных связей. Соответствие между n и фазовым составом представлено в таблице и на рис.2. По мере уменьшения n пики каждой из фаз смещаются в высокочастотную сторону. Например, фаза 2 не изменяет вида спектра при смещении основного пика от 492 до 513 см^{-1} . Но затем при достижении $n < 4$ форма спектра изменяется скачкообразно (фаза 3, см. рис.3); до полного обезвоживания форма спектра более не изменяется, при смещении основного пика в области $521-526 \text{ см}^{-1}$.

Направление смещения полос указывает на возрастающую жесткость структуры, а именно О-Т-О-углов. Возросшее число полос валентных колебаний тетраэдров ($1000-1200 \text{ см}^{-1}$) в случае фазы 2 предполагает искажение структуры. Основная полоса полностью дегидратированного шабазита имеет частоту 526 см^{-1} . Изменение спектра в области $3000-3650 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о возрастании асимметрии водородных связей, проявляющейся в полосах колебаний О-Н(1) и О-Н(2).

Фазы частично дегидратированного шабазита

п, молекул H_2O на элементарную ячейку	Количество фаз	Номер фазы	Частота основного КР-пика, см^{-1}
9,9	1	1	478
9,4	2	1, 2	478; 492
7,5	1	2	492-502 [*]
4,7	1	2 [*]	509
3,3	1	3 [*]	523
3,1	1	3	521
2,1	1	3	523-525
< 1	1	3	523-526
безвод.	1	3	526

^{*} Температурный интервал для получения этих двух образцов составляет всего 4°C: $n=4,7$ достигнуто при $t=120^\circ\text{C}$, $n=3,3$ при 124°C . ^{**} Диапазон частот пика относится к разным точкам в образце.

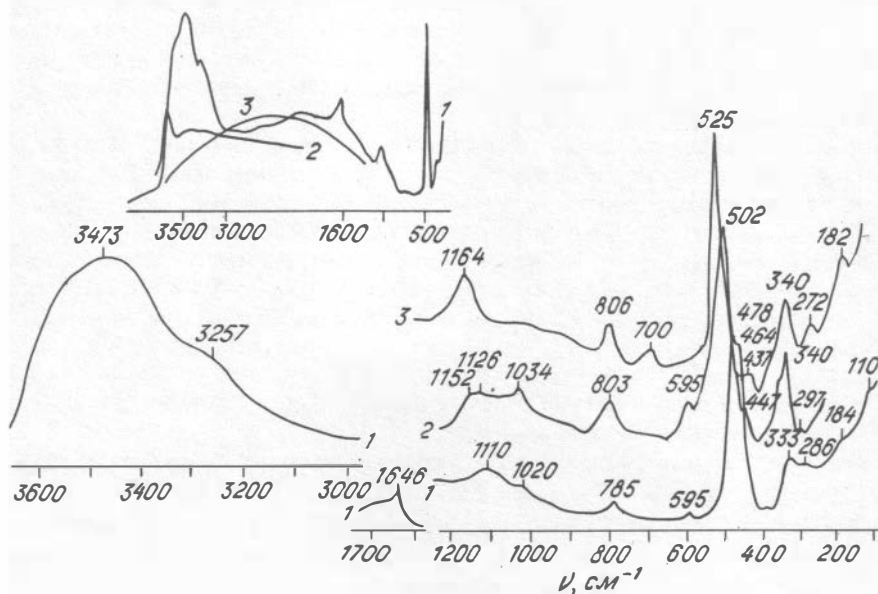


Рис.3. КР-спектры трех фаз шабазита при 20°C : 1 - исходная; 2 - частично дегидратированная (образец в запаянной ампуле после нагревания до 140°C); 3 - полностью дегидратированная (образец в запаянной ампуле после нагревания до 500°C).

Образцы частично дегидратированного шабазита чаще всего оказывались однофазными, реже двухфазными. Фазы сменяли одна другую поочередно по мере убыли H_2O ; хотя можно получить и трехфазный образец, например, при регидратации шабазита на воздухе. Фазовые границы можно было проследить только методом КР, но не визуально (из-за растрескивания образца).

Таким образом, удалось независимыми методами зафиксировать фазовые превращения в структуре шабазита при его обезвоживании в ходе нагревания. Возрастание напряженности структуры при росте температуры характерно для открытых неравновесных систем (Nicolis, Prigogine, 1977).

Фазовое превращение в структуре шабазита имеет место при содержании H_2O , соответствующем двум молекулам H_2O на каждый катион Ca^{2+} и Na^+ в элементарной ячейке ($n=3.8$). Второе, меньшее из вышеупомянутых изменений термодинамических величин наступает тогда, когда содержание H_2O уменьшается до одной молекулы на каждый Ca^{2+} ($n=1.7$). Исследование связи между химическим составом и фазовыми превращениями шабазита может открыть пути направленного воздействия на структуру шабазита, например, путем изменения его катионного состава и содержания H_2O . Это может оказаться полезным, в связи с перспективами практического применения шабазита.

В.И.Богданова, И.А.Белицкий

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

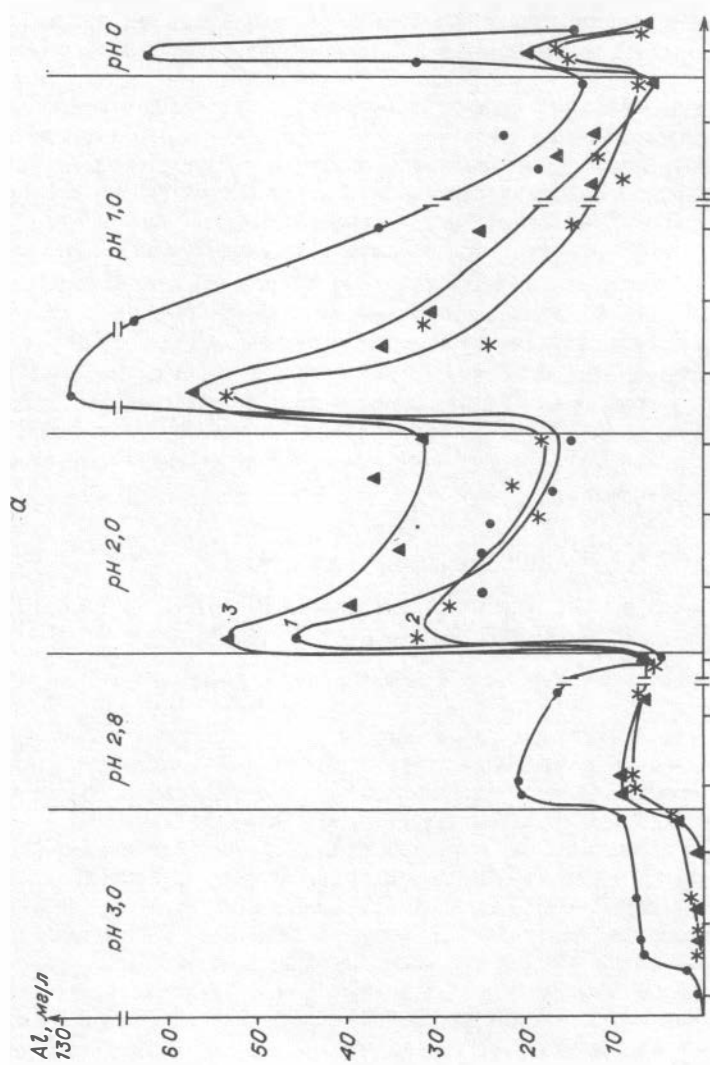
Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

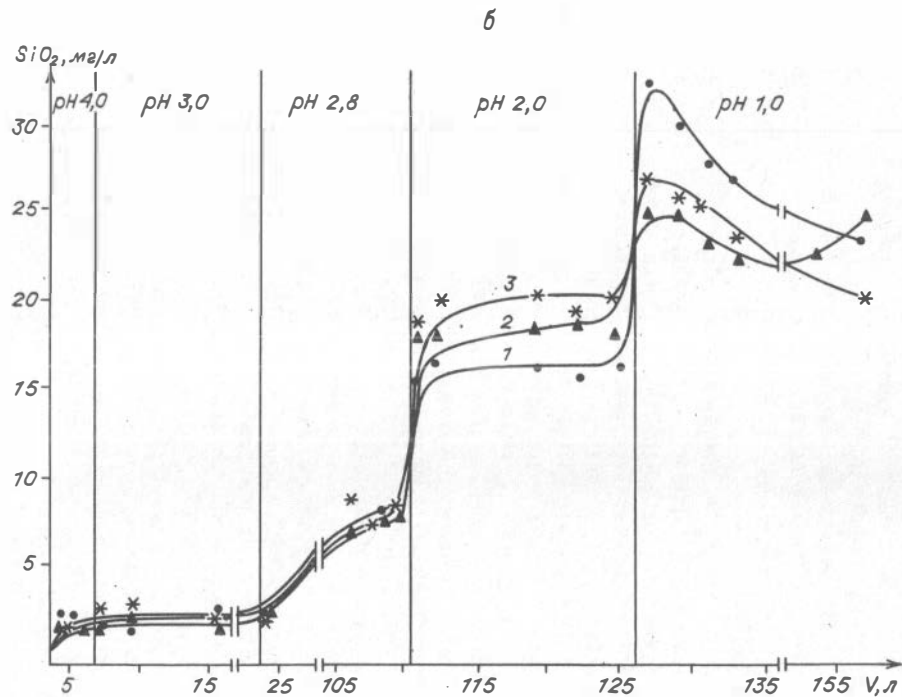
Применение цеолитсодержащих пород (ЦП) в качестве ионообменников и сорбентов при очистке промышленных стоков, для рекультивации почв, в качестве кормовых добавок животным, птице, рыбам предполагает широкие вариации pH взаимодействующих с ними жидких сред: от слабощелочных до кислых. При этом возможно существенное изменение pH среды во времени с изменением ионообменных и сорбционных свойств ЦП.

К еще недостаточно изученным явлениям взаимодействия цеолитов и глин, представляющих основу ЦП, с кислыми растворами относятся процессы декатионирования, деалюминирования, десилицирования.

Общепринятые схемы декатионирования и деалюминирования были предложены в 60-х годах Баррером Р.М. и сотрудниками. Однако эти схемы не описывают всей сложности происходящих процессов. Что же касается десилицирования, то этот вопрос в литературе практически не рассматривался.

Для экологии и практического использования ЦП из указанных направ-





а - выходная кривая алюминия в зависимости от кислотности, б - выходная кривая кремния в зависимости от кислотности. Образцы месторождений: 1 - Пегасского, 2 - Шивиртуйского, 3 - Холинского.

лений наиболее важен процесс деалюминирования, поскольку алюминий токсичен уже при сравнительно низкой концентрации (ГОСТ 2874-82; Флоренс, 1982; Ромашевская, Величковский, 1990). Кроме того, в результате гидролиза алюминия может происходить закисление почв (Возбудицкая, 1968), что, в свою очередь, может приводить к существенным изменениям их геохимии. Известно (Флоренс, 1982), что изменение кислотности даже на одну единицу может вызвать изменение направленности процесса адсорбции-десорбции тяжелых металлов.

Наши экспериментальные исследования проводились на ЦП Пегасского, Шивыртуйского и других месторождений Сибири и Дальнего Востока, характеристики которых представлены в работе В.И.Богдановой, И.А.Белицкого (1991).

Установлено, что в ходе обмена катионов ЦП на Pb^{+2} , Cu^{+2} , NH_4^+ происходит снижение pH, хотя с учетом более щелочного характера катионов породы pH должно было бы повышаться. Это можно объяснить гидролизом как Pb^{+2} и Cu^{+2} , так и алюминия, перешедшего в раствор.

Практический интерес представляет оценка количества алюминия, которое может переходить в раствор из ЦП в относительно слабокислых средах. Для этого через колонки аммонийной формы ЦП ($d = 1,5$ см; $L = 30$ см) со скоростью 200 мл/ч пропускали поочередно разбавленные растворы HCl с pH от 3 до 0 (см. рисунок, а). Уже при pH=3 концентрация алюминия в элюатах для ЦП Пегасского месторождения достигла 8 мг/л, а при pH=1 - 130 мг/л. Циклический вид выходной кривой алюминия свидетельствует о сложности наблюдаемых процессов и, прежде всего, об образовании труднорастворимых форм алюминия, кремния или их соединений. Вероятно, именно последнее в основном обуславливает пассивацию поверхности ЦП в кислых средах. Одновременно с алюминием определялись и активные формы кремния. Выходная кривая кремния в зависимости от кислотности имеет ступенчатый характер (см. рисунок, б). Концентрация кремния, перешедшего из ЦП в раствор, ниже, чем алюминия. Однако концентрация SiO_2 в фильтратах достигает 30 мг/л, что превышает ПДК кремния для воды хозяйственно-питьевого и культурного водопользования, равного 10 мг/л.

Для экологии и использования ЦП необходимо знание их способности удерживать поглощенные ионы при изменении кислотности среды. Ранее В.И.Богдановой, И.А.Белицким (1990) было показано, что часть свинца, поглощенного при pH = 5,2, переходит в раствор при повышении кислотности до pH = 3-2,7. Еще менее прочно удерживает ЦП аммоний, часть которого переходит в фильтрат уже при pH=4.

Таким образом, неучет возможного перехода из ЦП в раствор алюминия и поглощенных элементов может привести к антропоэкологическим последствиям. Для предотвращения этого необходимо проводить контроль на содержание алюминия и токсичных катионов в контактирующих с ЦП жидких средах.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ
КЛИНОПТИЛОЛИТОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ
С АНИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

ГЕОХИ РАН, ИНХС РАН, Москва

В работе изложены результаты химического модифицирования цеолитов с целью получения сорбентов с анионообменными свойствами для технологического применения. Неорганическим модификатором служил гидроксид железа, обладающий некоторой амфотерностью, высоким сродством иона Fe^{3+} к процессам комплексообразования с некоторыми анионами, каталитической активностью. По литературным данным обработка цеолитов солями железа дает сорбенты с анионообменными свойствами в основном по отношению к многозарядным кислородсодержащим анионам (Новиков и др., 1986). В качестве органического модификатора выбран полигексаметиленгуанидин (метацид) - доступное органическое соединение, функциональные группы которого характеризуются сильноосновными свойствами, а величина молекулярной массы может варьироваться в широких пределах. Важная особенность этого соединения - его бактерицидное действие. Модифицирование цеолита метацидом выполнено в Институте нефтехимического синтеза РАН. В качестве основы для модифицирования нами выбран клиноптилолит Тедзами в природной форме фракции 0,5-1,0 мм.

Анионообменные свойства природного клиноптилолита и модифицированных образцов сравнивали по сорбции хлорид-, бромид- или роданид-ионов из разбавленных индивидуальных растворов солей в интервале значений pH от 3 до 11. Оценка изменения катионообменных свойств клиноптилолита проводилась по иону аммония. Сорбцию и десорбцию ионов осуществляли в динамических условиях. Для анализа содержания в растворах хлорид- и роданид-ионов использовали объемный меркуриметрический метод, иона аммония - метод титрования с формалином, бромиды определяли методом радиоактивных индикаторов. В последнем случае для получения динамических кривых использовали проточный счетчик. Сравнивали результаты по величине динамической обменной емкости на стадиях сорбции и десорбции, а также по величине концентрации аниона в максимуме регенерационной кривой.

Часть образцов получена модификацией гидроксидом железа при контакте сорбента с растворами хлорида железа различных концентраций. Величина равновесного pH модифицирования варьировалась от 1,2 до 3,2, концентрация железа в растворе от 0,2 до 16 мг/л, а содержание железа в образцах от 4 до 50 мг/л. Для всех модифицированных гидроксидом железа образцов величины динамической обменной емкости по анионам

незначительны, а концентрация аниона в максимуме регенерационной кривой ниже исходной величины. Аналогичные результаты получены на образце, модифицированном гидроксидом железа в процессе очистки питьевых вод (г.Десногорск, Смоленская обл.). Из этих результатов следует, что модифицирование клиноптилолита гидроксидом железа в различных условиях не привело к получению анионообменной емкости по однозарядным анионам. По-видимому, можно ожидать проявление специфических анионообменных свойств при сорбции многозарядных кислородсодержащих анионов (Новиков и др., 1986).

При модифицировании клиноптилолита метацидом варьировалась величина молекулярной массы, и использовались различные условия модификации. Пропитка клиноптилолита готовым полимером с высокой молекулярной массой, а также модифицирование метацидом с низкой молекулярной массой в динамических условиях не дают положительного результата. Для этих образцов величины емкости по анионам также незначительны. Наилучшие результаты получены на образце при последовательной пропитке цеолита метацидом с высокой молекулярной массой и последующей фиксацией органического слоя ЭХГ. На данном образце проведено последовательно шесть циклов сорбции - десорбции. Десорбцию осуществляли растворами 1 н NaOH и 1 н NaCl (KCl). Величина обменной емкости по бромиду составила 0,3 мг- экв/мл, от цикла к циклу она постепенно снижалась за счет отмывки избытка модификатора и стабилизировалась на величине 0,15 мг-экв/мл для хлоридной и гидроксильной форм сорбента. При этом в процессе модифицирования, по-видимому, происходит блокирование определенной доли каналов цеолита, что проявляется в значительном снижении емкости по катионам (ниже 0,1 мг-экв/мл по иону аммония). Полная десорбция аниона 1 н растворами достигается после пропускания 10-кратного объема раствора, а степень концентрирования бромида составляет 8-10 раз. Полученные невысокие емкости по аниону, внешнедиффузионный характер динамических кривых указывают на образование тонкого и прочного органического анионообменного слоя на поверхности зерен клиноптилолита.

Таким образом, полученные первые результаты по модифицированию клиноптилолита Тедзами гидроксидом железа и органическим полимером метацидом позволяют сделать следующие выводы:

- при модифицировании клиноптилолита метацидом получен сорбент с сильноосновными группами и емкостью 0,15 мг-экв/мл;
- модифицирование клиноптилолита гидроксидом железа не привело к получению анионообменной емкости по однозарядным ионам. Требуются дальнейшие исследования по сорбции на них многозарядных ионов;
- при модифицировании клиноптилолита гидроксидом железа и метацидом наблюдается качественное улучшение механических свойств сорбента по сравнению с исходным материалом.

Модифицирование клиноптилолита метацидом представляется перспективным для получения анионообменников технологического назначения. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на выбор условий модифицирования для повышения емкости сорбента и уменьшение затрат на его получение, а также на изучение его селективности к различным ионам.

В.А.Никашина, Л.Л.Батурова, А.И.Буров, А.Х.Сибгатуллин

ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

ГЕОХИ РАН, Москва; ВНИИГеолнеруд, Казань

В связи с открытием клиноптилолитсодержащих пород (Кп) на территории европейской части России, возрастающей потребностью в этих материалах, с целью оценки их возможного использования для решения практических задач и создания банка ионообменных характеристик Кп были изучены ионообменные свойства цеолитсодержащих пород Погребского (Брянская обл.), Хотынецкого (Орловская обл.), Татарско-Шатрашанского (Татарстан) и для сравнения Чугуевского (Приморский край) месторождений. Определен их фазовый и химический состав, после перевода в аммонийную форму - состав катионного комплекса. По разработанным ранее методикам измерена полная обменная емкость (ПОЕ). Основные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Минералогический состав исследованных клиноптилолитсодержащих пород, %

Месторождение	Клиноптилолит	Монтмориллонит	Кальцит	Кристаллит	Кварц, слюда
Погребское	23	25	25	-	27
Татарско-Шатрашанское	30	20	20	-	30
Хотынецкое	37	20	-	20	23
Чугуевское	51				

Из данных по составу обменного комплекса и полным обменным емкостям видно, что в Погребском месторождении единственным обменным катионом является ион Ca^{2+} , у Татарского - Ca^{2+} и Mg^{2+} . Цеолитовая порода Чугуевского месторождения характеризуется K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} обменным комплексом, причем эти катионы в цеолите присутствуют приблизительно в одинаковых соотношениях. Полные обменные емкости.

полученные двумя способами, свидетельствуют о том, что наиболее высокую емкость из клиноптилолитсодержащих пород европейской части России имеет Кп Татарско-Шатрашанского месторождения. По-видимому, обменная емкость складывается не только за счет обменных катионов клиноптилолита, но и монтмориллонита, присутствующего в породе. Однако знание величины обменной емкости не является достаточным для характеристики ионообменных свойств клиноптилолитсодержащих пород. Как известно, для полного представления об ионообменном процессе необходимы равновесные и кинетические характеристики, которые позволяют моделировать и рассчитывать процесс. Эти величины можно получить двумя путями: из независимых опытов (изотермы обмена, кинетических опытов) и из динамических выходных кривых. Все способы описаны в литературе (Никашина и др., 1977), многократно использовались нами для получения соответствующих характеристик. Последний способ позволяет из одного динамического опыта (выходной кривой) получить сразу две характеристики: равновесную и кинетическую. Метод экспрессен и наиболее приближен к технологическим условиям, им можно получить эффективные равновесные и кинетические характеристики сорбента, реально работающие в динамических условиях. Этот метод используется в автоматизированной системе АСНИ-ГЕОХИ, предназначенной для паспортизации различных сорбентов, в том числе Кп.

Таблица 2

Состав обменного комплекса и полная обменная емкость, мг-экв/г

Месторождение	Na	K	Ca	Mg	ПОЕ	
					метод 1	метод 2
Погребское	0	0,03	0,52	0,001	0,55	0,74
Татарско-Шатрашанское	0,049	0,08	1,04	0,17	1,34	1,20
Хотынецкое	0	0,055	0,53	0,046	0,63	0,62
Чугуевское	0,04	0,60	0,77	0,54	1,47	2,10

Примечание: метод 1 - ПОЕ определяется по разности содержания катионов в природной и аммонийной формах клиноптилолита с использованием для анализа рентгенофлуоресцентной спектроскопии; метод 2 - по вытесненному NH_4^+ с использованием для анализа реактива Несслера.

В качестве системы для исследования ионообменных свойств Кп и получения соответствующих характеристик был выбран модельный раствор промышленной сточной воды состава: 1,6 г/л NaCl + 200 мг/л NH_4^+ . Эта задача рассматривается нами как типовая. На примере этой системы на всех перечисленных выше Кп были получены серии динамических выходных

кривых в зависимости от скорости фильтрования, высоты загрузки и ее гранулометрического состава.

Таблица 3

Равновесные (Г) и кинетические (Д) характеристики цеолитсодержащих пород по иону аммония

Месторождение	V, мл/мин	Г	Д, 10 ⁻⁷ см ² /с	Г _{ср}	Д _{ср} , 10 ⁻⁷ см ² /с
Погребское d _{ср} = 0,39 мм	9,3	6,5	6,6	7,4	6,2
	8,2	9,5	6,0		
	3,5	7,5	6,0		
	2,7	6,9	6,6		
	2,9	6,9	6,0		
Татарско-Шат- рашанское d _{ср} = 0,51 мм	8,5	15	4,5	15	4,3
	1,8	15	4,0		
	1,8	15	4,5		
Чугуевское d _{ср} = 0,62 мм	4,07	71	3,0	71	3,0
	2,21	72	2,9		
	1,05	70	3,0		
d _{ср} = 0,92 мм	4,5	71	2,5	67	2,2
	4,15	68	2,0		
	2,94	69	2,0		
	1,08	63	2,1		

Для примера на рис.1 приведены выходные кривые иона аммония на клиноптилолите Погребского месторождения. В результате обработки этих и других выходных кривых по ранее описанным методикам (Никашина и др., 1977) получены соответствующие равновесные и кинетические характеристики, которые приведены в табл.3. Следует отметить, что не были получены выходные кривые на Кп Хотынецкого месторождения, так как при переведении его в Na-форму зернистый материал превратился в порошок, что затруднило проведение эксперимента в динамических условиях. Представленные в табл.3 величины Г и Д позволяют заметить, что с увеличением содержания клиноптилолита в породе естественно увеличиваются равновесные коэффициенты (но не пропорционально содержанию клиноптилолита) и уменьшаются коэффициенты диффузии. Полученные характеристики могут быть использованы при моделировании и

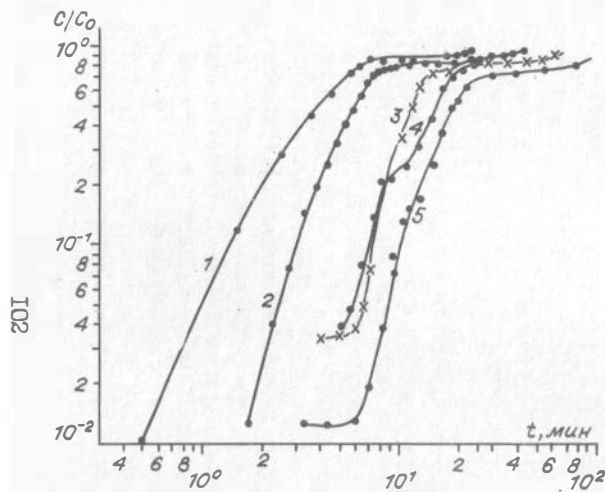


Рис.1. Выходные кривые сорбции иона аммония на клиноптилолитовой породе Погребского месторождения, Брянская область. Условия опытов: объем = $5,8 \text{ см}^3$, $d_3 = 0,39 \text{ мм}$. 1. $V = 9,3 \text{ мл/мин}$, 2. $V = 8,2 \text{ мл/мин}$, 3. $V = 3,5 \text{ мл/мин}$, 4. $V = 2,7 \text{ мл/мин}$, 5. $V = 2,2 \text{ мл/мин}$.

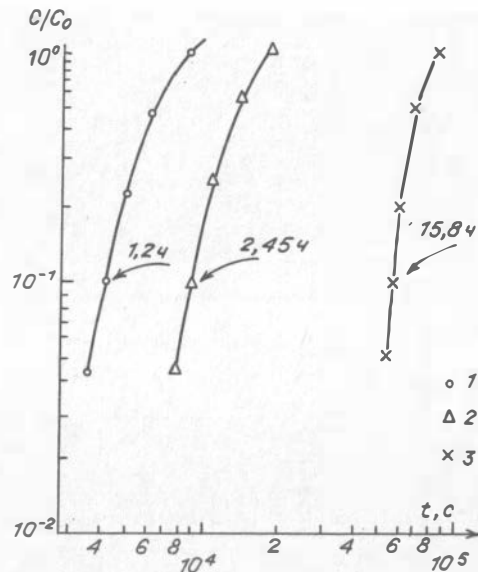


Рис.2. Расчетные выходные кривые иона аммония из модельного раствора сточной воды на загрузках клиноптилолитов различных месторождений. Условия очистки: длина слоя загрузки 1 м, размер зерен 1 мм, скорость фильтрования раствора 3,6 м/ч. 1 - Погребское, 2 - Татарско-Шатранское, 3 - Чугуевское.

расчете реального процесса очистки сточных вод от аммония на каждом из исследованных Кп. Для примера на рис.2 представлены расчетные выходные кривые иона аммония из модельного раствора сточной воды для загрузки высотой 1 м, зернения Кп 1 мм и скорости фильтрования 3,6 м/ч. Как видно из рис.2, загрузка Татарско-Шатрашанского месторождения при прочих равных условиях при снижении содержания иона аммония в фильтрате на 1 порядок характеризуется в 2 раза большим временем защитного действия, чем Погребское, и в 6,5 раз меньшим, чем Чугуевское.

Э.М.Кац

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНИТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНА АММОНИЯ

ГЕОХИ РАН, Москва

Для решения задачи очистки бытовых и промышленных сточных вод от иона аммония широко используются доступные и экологически чистые природные неорганические сорбенты. Среди них особое место занимает клиноптилолит, характеризующийся высоким сродством к иону аммония. Учитывая ограниченную механическую прочность клиноптилолита и недостаточную химическую стойкость в щелочных и кислых ($C_{\text{H}} > 0,3$) средах, а также значительно лучшие кинетические свойства органических ионитов, проведено сравнительное изучение сорбции иона аммония на клиноптилолите и ряде органических катионитов.

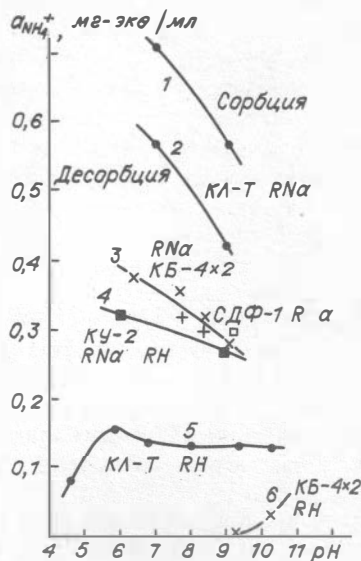
Для исследований выбран клиноптилолит Тедзами, сильнокислотный сульфокатионит с различным содержанием ДВБ (КУ-2х8, КУ-22х24), слабокислотные карбоксильный (КБ-4х2) и фосфорно-кислый (СДФ-1) катиониты. В качестве модельного раствора сточной воды металлургических производств выбран раствор 0,07 н хлорида натрия и 0,01 н хлорида аммония в интервале рН от 1,5 до 10,5. Из динамических кривых сорбции и десорбции рассчитаны емкости ионитов по исследуемым катионам. Для определения содержания аммония в растворах использован метод титрования с формалином (табл. 1).

Зависимость емкости ионитов по аммонiu от рН исследуемого раствора для различных исходных форм ионитов (натриевой и водородной) представлена на рисунке. Для регенерации ионитов использованы 0,3-0,5 н растворы хлорида натрия или серной кислоты. Вследствие высокого сродства иона аммония к клиноптилолиту на данном сорбенте получены наиболее высокие емкости на натриевой форме (кривые 1 и 2) и, кроме того, в широком диапазоне рН работает водородная форма (кривая 5). Из-за трудностей десорбции аммония из клиноптилолита результаты, полученные

Таблица 1

Константа обмена иона аммония на натрий и водород на клинфиллолите Тедзми из динамического опыта

рН мод. р-р	Концентрация ионов в исходных растворах, мг-экв/мл			ионная сила	Константы обмена	
	H	NH ₄	Na		NH ₄ /Na	NH ₄ /H
1,52	0,041	0,0096	0,0673	0,117	3,1	7,1
1,73	0,018	0,0098	0,0686	0,094	3,1	4,9
2,0	0,0088	0,01	0,070	0,089	3,6	2,8
2,24	0,0058	0,01	0,070	0,086	3,6	2,3
2,50	0,0032	0,01	0,070	0,083	3,6	1,8
2,73	0,0019	0,01	0,070	0,082	3,8	1,1



по стадии сорбции (кривая 1), превышают соответствующие данные по регенерации (кривая 2). Для сильноокислотного сульфокатионита КУ-2 результаты, полученные на различных исходных формах ионита и при различных содержаниях ДВБ, практически совпали (кривая 4). Значения емкости по аммонийному иону для слабоокислотного фосфорно-кислого катионита СДФ-1 близки к соответствующим данным для слабоокислотного карбоксильного

катионита КБ-4 в натриевой форме (кривая 3). При повышении pH исследуемого раствора от 6 до 9 наблюдается снижение емкости по аммонiu для всех катионитов, по-видимому, вследствие уменьшения доли катиона аммония в растворе и увеличения доли нашатырного спирта. Минимальные емкости по аммонiu реализуются в нейтральных средах на натриевых формах ионитов и уменьшаются в ряду клиноптилолит>КБ-4>КУ-2. Для водородных форм емкости уменьшаются в ряду КУ-2>клиноптилолит; КБ-4 практически не сорбирует ионы аммония (кривая 6). По результатам сорбции ионов аммония и водорода на натриевой форме клиноптилолита в слабокислых средах (pH от 1,5 до 2,7) рассчитаны значения констант обмена иона аммония на натрий и водород. В этом случае для полноты десорбции аммония использован раствор 1 и хлорида натрия при pH = 10,3. Как видно из табл. 1, полученные значения константы обмена иона аммония на натрий мало зависят от pH, а величина константы обмена иона аммония на водород возрастает в кислых средах. Данные табл. 1, рассчитанные из динамических опытов, ниже соответствующих значений для статических условий.

Таблица 2

Сравнительные затраты реагентов на десорбцию иона аммония из динамических опытов

Ионит	Исходная форма	pH р-ра	Регенер. раствор	Удельн. объем р-ра на регенер.	Затраты реагента мг-экв $H^+(Na^+)$ мг-экв/мл NH_4^+
КУ-2	H^+	6,4	0,5 н H_2SO_4	16	8,1
КУ-2	H^+	6,4	0,5 н $NaCl$	8,3	4,7
КБ-4х2	Na^+	6,4	0,5 н H_2SO_4	5,0	7,7
КБ-4х2	Na^+	9,0	0,5 н H_2SO_4	6,0	11,3
КБ-4х2	Na^+	6,4	0,5 н $NaCl$	11,0	19,5
Тедзамп	Na^+	6,9	0,3 н H_2SO_4	50	30
Тедзамп	H^+	5,8	0,3 н H_2SO_4	17	37
Тедзамп	H^+	7,9	0,3 н H_2SO_4	18	40
Тедзамп	H^+	10,2	0,3 н H_2SO_4	24	59
Тедзамп	Na^+	9,0	0,5 н $NaCl$	50	58
Тедзамп	Na^+*	6,4	0,3 н H_2SO_4	60	190

* Стандарт 9 мг иона аммония введен в верхнюю часть колонны.

Изучена десорбция иона аммония растворами солей и кислот различных концентраций (0,1 - 1,0 н). Наибольшее концентрирование иона аммония достигнуто при его сорбции натриевой формой КБ-4 и десорбции

0,5 в серной кислотой. Проведено сравнение затрат реагентов на десорбцию аммония из динамических опытов для различных ионитов (табл. 2), где видно, что для органических ионитов КУ-2 и КБ-4 на десорбцию 1 мг-экв иона аммония требуется 5-8 мг-экв реагента (иона водорода или натрия), в то время как для клиноптилолита эта величина существенно выше (40-200 мг-экв/мг-экв аммония). При этом на водородных формах клиноптилолита реализуется меньшая емкость по аммонiu и меньший объем раствора на его десорбцию, что приводит к близким затратам реагентов на регенерацию по сравнению с натриевой формой клиноптилолита.

Таким образом, сравнительное изучение ионообменных свойств природного клиноптилолита и органических катионитов на примере сорбции иона аммония их модельных растворов сточных вод показало сопоставимость результатов - преимущество клиноптилолита на стадии сорбции и недостатки неорганического катионита на стадии регенерации.

Д.М.Батуева, Г.П.Федухина

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ ТУФОВ ХОЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНОСТОКОВ

Восточно-Сибирский технологический институт, Улан-Удэ

Острая проблема очистки стоков в бассейне Байкала ставит задачу изучения природных сорбентов с целью последующего применения их для очистки стоков. Известно, что природные цеолиты обладают хорошими сорбционными и ионообменными свойствами и большей устойчивостью в агрессивных средах, чем синтетические цеолиты (Челищев и др., 1987). В работе Д.М.Батуева и др. (1988) сообщаются результаты определения полной и равновесной статической обменной емкости (ПСОЕ и РСОЕ) некоторых туфов Бурятии. Холинские туфы имеют лучший показатель и потому выбраны для дальнейшего изучения. Исследовались некоторые физико-химические, сорбционные и ионообменные свойства.

Определение статической обменной емкости туфов проводилось на образцах исходных и переведенных в Н- и Na-формы. Перевод осуществлялся в динамических условиях 0,1 н раствором HCl и 1 н раствором NaCl соответственно. Полнота перевода контролировалась титрованием проб элюата и подтверждается рентгенографическими данными (Батуева и др., 1988). Попытки перевода образцов в Н-форму через аммонийную дали отрицательный результат. Определение СОЕ проводилось из серно-кислых растворов различной концентрации при соотношении Т:Ж = 1:100. Выявлено, что при концентрациях солей менее 0,1 н существует зависимость между СОЕ и концентрацией, а при большей концентрации зависимость исчезает. В табл. 1 приведены данные о величинах СОЕ для некоторых катионов при концентрации растворов 0,1 н.

Таблица 1

Форма образца туфа, l = 1-2 мм	Статическая обменная емкость, мг-экв/г				
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
Исходная	0,46	0,38	0,34	0,28	0,21
Водородная	0,18	0,24	0,18	0,24	0,19
Натриевая	0,46	0,39	0,34	0,28	0,21

Динамическая обменная емкость определялась в лабораторных условиях в хроматографических колонках при массе загрузки около 100 г. Скорость фильтрования варьировалась от 100 до 200 мл/ч, при этом зависимости емкости от скорости не обнаружено. Выходные кривые имеют классический вид. В табл. 2 приведены полученные результаты. Исходная концентрация растворов 0,01 н, растворы сульфатные.

Таблица 2

Форма образца туфа, l = 1-2 мм	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г							
	Cd ²⁺		Cu ²⁺		Zn ²⁺		Ni ²⁺	
	ДОЕ	ПДОЕ	ДОЕ	ПДОЕ	ДОЕ	ПДОЕ	ДОЕ	ПДОЕ
Исходная	0,27	1,27	0,23	0,92	0,23	0,92	0,08	0,20
Водородная	-	-	0,10	0,64	0,13	0,66	0,02	0,20
Натриевая	0,45	1,20	0,33	0,90	0,26	0,92	0,12	0,28

Интересным представляется использование туфов для двух целей последовательно: водоподготовка, при которой образец переходит в кальций-магниевую форму, и очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. В эксперименте исходный образец цеолита переводился в динамических условиях в Са-формы и затем исследовалась его ДОЕ по ионам меди. Емкость до проскока составила 0,22, что фактически не отличается от ДОЕ исходных образцов, а при ПДОЕ - 0,67. Хорошая величина ДОЕ Са-формы по ионам меди дает основание для разработки этого направления использования природных туфов.

Сорбционные свойства туфов исследовались после предварительной дегидратации образцов при 390°C в течение трех часов или вакуумированием в эксикаторе с помощью насоса до остаточного давления около 2,66 кПа. Определялись: сорбционная емкость по парам воды при различных значениях давления насыщенных паров (эксикаторный метод с

использованием растворов серной кислоты) и предельная емкость как по парам воды, так и по парам бензола.

Изотермы сорбции при малых относительных давлениях паров воды удовлетворяют теории объемного заполнения микропор, соответствие изотерм которой по уравнению Дубинина-Радужкевича позволило рассчитать характеристическую энергию адсорбции (Дубинин и др., 1977). В табл. 3 приведены результаты обработки экспериментальных изотерм.

Данные таблицы показывают, что размерность образцов в пределах 0,5 - 2,0 мм не оказывает заметного влияния на величину адсорбции. Уменьшение характеристической энергии при переходе от исходной формы к водородной говорит об уширении микропор при кислотной обработке цеолитов. Предельные значения сорбционной емкости по парам воды и бензола дают для исходных образцов величины 8,0 и 0,667 ммоль/г соответственно. Рассчитанный из этих данных объем микропор составляет 0,0861 см³/г, что соответствует данным табл. 3. Объем микропор хорошо сходится с их объемом, рассчитанным по разности истинной и кажущейся плотностей образцов - 0,0880 см³/г.

Таблица 3

Параметры пористой структуры образцов цеолитов при P/P₀ = 0,4

Форма образца и размер, мм	Предельный объем микропор, см ³ /г		Предельная ем- кость, ммоль/г		Характеристиче- ская энергия, кДж/моль
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	
Исходный (0,5 - 1,0)	0,0835	0,0830	4,63	4,57	14,68
Исходный (1,0 - 2,0)	0,0817	0,0830	4,54	4,57	14,70
Н-форма (0,5 - 1,0)	0,0750	0,0750	4,12	4,12	12,90
Н-форма (1,0 - 2,0)	0,0770	0,0760	4,27	4,23	12,58

Практическое использование хойнских туфов проверено на сточных водах Иркутского опытного завода "Эталон", содержащих ионы цинка и никеля (Ханжунов и др., 1990). При исходных концентрациях ионов никеля 0,22 и цинка 0,144 мг/л процент поглощения ионов цинка составил 96 % и никеля - 100 %. Остаточная концентрация ионов цинка имеет величину, меньшую ПДК для бассейна Байкала.

Соответствие полученных характеристик холинского туфа характеристикам туфов других месторождений (Челищев, 1985; Богатырева, Крамаренко, 1986; Мирсалимов и др., 1977; Дубинин и др., 1977; Володин, 1980), а также результаты испытания туфов на реальных стоках завода "Эталон" позволяют рекомендовать холинские туфы для очистки гальванических стоков.

А.А. Рязанцев, Л.А.Цыцыктуева

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В ПРАКТИКЕ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Институт естественных наук БНЦ СО РАН, Улан-Удэ

В проведенных исследованиях по доочистке городских сточных вод и промывных вод участка травления печатных плат Улан-Удэнского приборостроительного объединения использовался цеолит Холинского месторождения - клиноптилолит.

Определение обменной емкости клиноптилолита проводили на биологически очищенной сточной воде (БОСВ). Динамическая обменная емкость (ДОЕ) природной формы составила 0,04 мг-экв/г, Na^+ -формы от 0,08 до 0,1 мг-экв/г. Суммарная обменная емкость цеолита с учетом ионов калия, содержание которых в БОСВ превышает концентрацию ионов аммония, колеблется от 0,12 до 0,2 мг-экв/г, при этом концентрация иона аммония в фильтрате во всех случаях определения не превышала 0,5 мг/л, что соответствует ПДК.

Увеличение обменной емкости природных цеолитов можно добиться за счет биопленки, прикрепленной на поверхности зерен цеолита. В этом случае механизм доочистки сточных вод от ионов аммония усложняется. Нитрифицирующие бактерии, входящие в состав микроорганизмов биопленки, окисляют ионы аммония до нитритов и нитратов. Суммарная обменная емкость цеолита в фильтре с развитой биопленкой по ионам аммония и калия равна 0,31 мг-экв/г, т.е. за счет процессов нитрификации обменная емкость цеолитов возросла почти в 2 раза. На долю биосорбции приходится 43% ионов аммония, извлеченных в процессе доочистки сточной воды.

Регенерацию отработанных цеолитов проводили в 2-м растворе хлорида натрия, оптимальный расход которого составил 10 объемов цеолитовой загрузки. В процессе регенерации извлекается практически весь сорбированный ранее аммонийный азот и около 50% ионов калия. Вторые и последующие регенерации полностью восстанавливают и даже увеличивают емкость цеолитов, так как каждая последующая регенерация превращает природный материал в монокатионную натриевую форму, обменная емкость которой в 2 раза больше по иону аммония. После регенерации цеолиты промывали водой.

Соотношение объемов очищенной воды, регенерационного раствора промывной воды и загрузки цеолитов при одноступенчатом фильтровании составило как 120:10:2:1.

Регенерационный раствор хлорида натрия необходимо использовать многократно, периодически извлекая из него аммонийный азот. По традиционной схеме раствор подщелачивается едким натрием до pH 11 и затем отдувается аммиак при 30-40°C. Предлагаемая в данной работе схема извлечения и утилизации аммиака предусматривает его адсорбцию после отдувки воздухом из отработанного регенерационного раствора на волокнистом ионите ФИБАН К-1. Адсорбция выделяющегося аммиака на ФИБАНе позволяет сконцентрировать и утилизировать аммонийный азот до сульфата аммония, используемого как эффективное минеральное удобрение.

Мы предлагаем следующую технологическую схему доочистки сточных вод, прошедших биологическую обработку. Сначала вода поступает на биофильтр, где часть аммонийного азота окисляется нитрифицирующими бактериями. Одновременно наблюдается уменьшение таких показателей, как ХПК и БПК₅, концентрация взвешенных веществ. Далее вода последовательно фильтруется через две колонны, наполненные цеолитом зернением 3-5 мм. Третья колонна с цеолитовой загрузкой в это время работает в режиме регенерации. Фильтрование воды в таком режиме продолжается до проскока по ионам аммония - 0,5 мг/л на второй колонне, после чего первый фильтр выводится на режим регенерации, а третий последовательно подключается в систему очистки. Такой двухступенчатый режим фильтрования позволяет полнее использовать обменную емкость и увеличивать объем очищенной воды в 4-5 раз по сравнению с одноступенчатым. Из отработанного регенерационного раствора по описанной ранее схеме извлекается и утилизируется аммонийный азот.

На городских очистных сооружениях проведено испытание пилотной установки с зернистой цеолитовой загрузкой весом 90 кг и производительностью 5,4 м³/сут за период работы установки, равный 100 ч, при скорости фильтрования 12,7 м/ч извлечено 66,7 г ионов аммония, что составляет на 1 г загрузки - 0,04 мг-экв, и 50 % ДОЕ цеолита Na⁺-формы. Таким образом, результаты пилотного испытания соответствуют лабораторным данным.

Разработанная технология доочистки БОСВ от ионов аммония, основанная на использовании природных цеолитов как ионообменного материала, принята в качестве рабочего документа при проектировании очистных сооружений райцентров Бурятии.

Предложенная комплексная технология очистки сточных вод предусматривает раздельную очистку медьсодержащих промывных вод травильного отделения для повторного использования. Концентрация ионов меди колеблется от 5 до 20 мг/л, ионов аммония от 10 до 30 мг/л. Разработанная технология включает два основных типа: очистку промывных

вод на мембранных ультрафильтрах и доочистку промывных вод на цеолитовых фильтрах.

Концентрация ионов меди в очищаемой воде после процесса ультрафильтрации снижается до 0,1-1,0 мг/л, что соответствует эффективности извлечения 96-98 %. Поскольку ионы аммония не задерживаются при ультрафильтрации на полупроницаемых мембранах, то ионообменная емкость обрабатывается по ионам аммония. Так, в проведенном нами эксперименте на цеолите Na^+ -формы обменная емкость по ионам аммония достигла 0,36 мг-экв/г, тогда как по ионам меди всего 0,007 мг-экв/г. Динамическая обменная емкость цеолита природной формы, определенная при фильтровании промывных вод, равна 0,04 мг-экв/г.

Качество очищаемой воды после доочистки удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ней, как воде для повторного использования.

Морденит Мухор-Талинского месторождения применялся для интенсификации радиационно-каталитических методов обезвреживания конденсатов варочного щелока Селенгинского ЦКК, которые можно повторно использовать в технологических схемах при отсутствии в них серосодержащих соединений, прежде всего дурнопахнущих: метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид. Снижены ХПК и пороговая интенсивность запаха до норм, необходимых для осуществления замкнутых циклов водопользования.

Радиационную обработку конденсатов ЦКК проводили на ускорителе электронов ИЛУ-6 (мощность электронного пучка - 10 кВт, потребляемая мощность - 60 кВт), толщина слоя жидкости при облучении 0,8 см.

Исследования по дезодорации конденсатов выполнены при разных дозах и в трех вариантах условий облучения: просто облучение; облучение-аэрация и облучение с одновременной аэрацией в присутствии морденита.

Обработка дурнопахнущих конденсатов быстрыми электронами в интервале доз облучения от 0,1 до 0,4 Мрад приводит к снижению ХПК до 65 мг/л при первоначальном его значении 120 мг/л. Облучение с аэрацией и с добавками морденитов в качестве катализатора позволяет получить более высокую степень снижения ХПК - до 35 мг/л. Одновременно наблюдается дезодорация конденсатов, связанная с полным разрушением дурнопахнущих серосодержащих веществ.

Под действием ионизирующего излучения серосодержащие компоненты в конденсатах окисляются до сульфида, сульфита, тиосульфата, и, наконец, до сульфатов и серы. Замечено, что с увеличением дозы или облучения с аэрацией в присутствии цеолитов происходит окисление серосодержащих соединений в основном до сульфатов.

Изучено влияние дозы и условий облучения на концентрацию серосодержащих веществ в конденсате, а именно сульфита, тиосульфата, сульфида и дурнопахнущих соединений диметилсульфида и диметилдисульфида. В результате эксперимента установлено, что эти

соединения полностью разлагаются при небольшой дозе облучения - 0,1 Мрад в присутствии цеолита. Барботирование воды воздухом значительно интенсифицирует процесс окисления. Радиационная дезодорация связана с разрушением дурнопахнущих компонентов конденсата продуктами радиолиза воды с участием растворенного в воде кислорода.

Концентрация сульфидов, тиосульфатов при облучении в условиях совместной аэрации и присутствия морденита снижается соответственно на 55, 75 и 85 % при дозе облучения 0,4 Мрад, а в условиях только облучения приблизительно в 2-3 раза меньше. Аэрация, использование цеолитового катализатора способствуют протеканию окислительных процессов и позволяют уменьшить дозы облучения. Наибольший эффект снижения концентраций серосодержащих компонентов характерен для условий облучения, предусматривающих аэрацию в присутствии морденинов с нанесенными гетерополикислотами.

Таким образом, облучение конденсатов в присутствии природных цеолитов и их модификаций позволяет снизить дозы облучения, что будет способствовать снижению стоимости радиационной очистки.

Э.Л.Зоихоева, Т.Г.Абзаева, Е.С.Лайдабон

СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВОГО ТУФА КАК ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА БГИ СО РАН, Улан-Удэ

Исследованы гидродинамические и структурные характеристики клиноптилолитового туфа Холинского месторождения в сравнении с карьерным кварцевым песком. Фильтрация воды осуществлялась сверху вниз через колонку из оргстекла высотой 1.4 м, размерами в сечении 0.12 x 0.12 м, снабженную пьезометрами и пробоотборниками. Цеолитовая загрузка была двухслойной, состоящей из частиц разного диаметра, но общая высота слоя загрузки была равной высоте слоя загрузки песка. Обработку результатов экспериментов проводили как показано в работе Д.М.Минц (1964).

Из таблицы видно, что по показателям структурных характеристик цеолитовый туф превосходит песок.

При фильтрации воды в ламинарном режиме значение гидравлического уклона чистой загрузки из песка превышает в 1.26 раз гидравлический уклон загрузки из цеолитового туфа, рассчитанный при той же скорости.

Данные по послойному изменению гидравлического уклона в зависимости от уплотненности приведены на рис. 1, 2, откуда следует, что потери напора для песка концентрируются в поверхностном слое, причем гидравлический уклон песка в уплотненном и неуплотненном состояниях практически одинаков.

Характеристика фильтрующих материалов

Фильтрующий материал	Экв. диаметр частиц, мм	Коеф. формы	Пористость	Суммарная поверхность, см ⁻¹
Песок	0.09	1.19	0.4326	45
Цеолитовый туф		2.4	0.5215	53
Верхний слой	1.5			
Нижний слой	4.0			

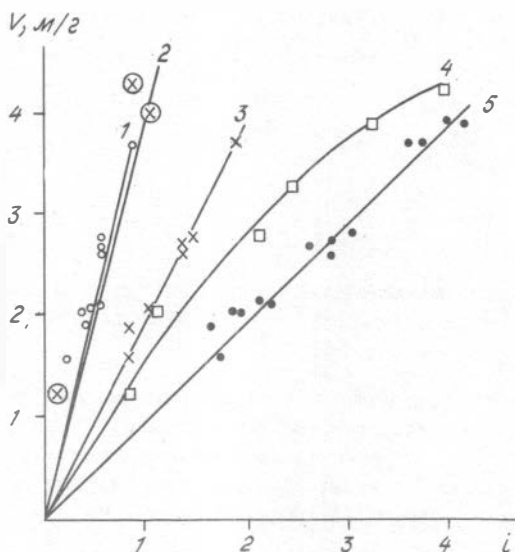


Рис. 1. Гидравлический уклон загрузки из песка; 1 - в сечении 1-2 в уплотненном состоянии; 2 - то же в неуплотненном; 3 - 0-2 в уплотненном; 4 - 0-1 в неуплотненном; 5 - то же в уплотненном.

Что касается цеолитового фильтра, потери напора, наоборот, выше в нижнем слое. При фильтрации воды в ламинарном режиме уплотненность загрузки мало влияет на гидравлический уклон.

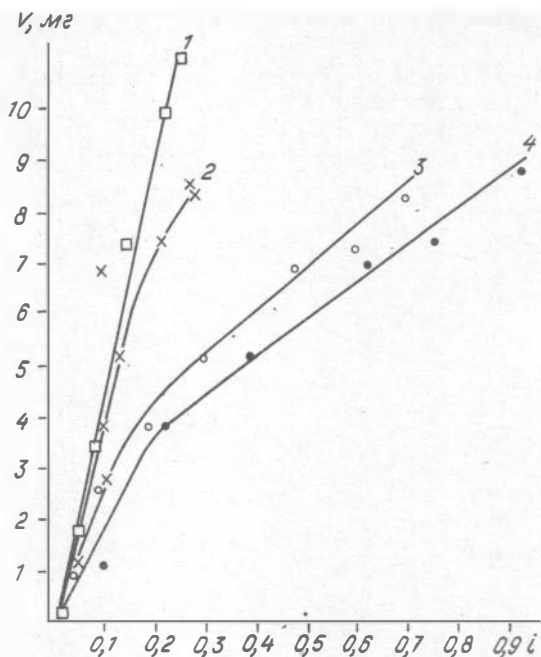


Рис. 2. Гидравлический уклон двухслойной загрузки из цеолитового туфа: 1 - в сечении 0-1 в неуплотненном состоянии; 2 - то же в уплотненном; 3 - 0-1 "- ; 4 - 1-2 "- .

Коэффициенты фильтрации и проницаемости цеолитовой загрузки, рассчитанные по известным формулам (Минц, 1964), имеют значения, соответствующие грунту очень большой проницаемости (Цыбин, Шанаев, 1976), а для песка они совпадают со значениями, характерными для мелкозернистого песка ($K=(1-9) \cdot 10^{-3}$) (Прозоров и др., 1975):

	Коэффициент фильтрации	Коэффициент проницаемости
Песок	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Цеолитовый туф	1,05	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, полученные нами данные позволяют сделать вывод о том, что при использовании песка в качестве загрузки необходимо для уменьшения гидравлического сопротивления в верхних слоях предусмотреть применение более крупных зерен, а при использовании цеолитовой загрузки размер частиц верхнего слоя можно несколько уменьшить. Кроме того, в

предыдущих опытах по фильтрации суспензий необходимо иметь в виду возможность реализации на исследуемых загрузках различного механизма осветления и очистки воды от дисперсных примесей - объемного и пленочного (Николадзе, 1988).

Б.С. Смоляков, В.В. Коковкин, А.Я. Эфа, Е.Н. Черевко, А.М. Немировский

КОНТРОЛЬ ИОННОГО СОСТАВА И МУТНОСТИ ВОДЫ ПРИ ЕЕ ФИЛЬТРАЦИИ ЧЕРЕЗ ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Нами изучены ионообменные и фильтрующие свойства цеолитсодержащих пород (ЦСП) Пегасского, Холмского и Шивиртуйского месторождений при пропускании через ионообменные колонки природной воды и ее модельных растворов.

При исследовании ионообменных свойств использовали ионометрические методы контроля. Регистрацию измерений проводили в непрерывном режиме с использованием автоматической потенциометрической станции АС "Вода-10М" с комплектом ионометрических датчиков, длительность экспериментов составляла от нескольких часов до 30 сут. В модельных растворах задавали и на выходе из ионообменных колонок контролировали: pH, содержание натрия, калия, кальция, магния и аммония. Эти же параметры контролировали при пропускании через ЦСП природной обской воды. Для проверки правильности результатов использовали трилонометрический метод определения кальция и магния, а также ионометрический метод добавок.

При изучении фильтрующей способности ЦСП использовали нефелометрический метод. Модельный раствор представлял взвесь природного суглинка в обской воде.

Для сопоставления данных как при изучении ионообменных, так и фильтрующих свойств использовали кварцевый песок.

Найдено, что по статической обменной емкости все ЦСП близки, а по динамической наилучшие характеристики имеют ЦСП Холмского и Шивиртуйского месторождений. Выходные кривые для одного и того же образца ЦСП зависят от концентрации и соотношения конкурирующих ионов в обрабатываемой воде. Так, для холмской ЦСП при соотношении кальция и аммония 2:1 концентрация кальция в фильтрате увеличивается даже при высокой исходной его концентрации. При их соотношении больше, чем 2:1, жесткость отфильтрованной воды снижается даже при более низкой исходной концентрации кальция. Это обстоятельство можно использовать при разработке технологий умягчения природных и техногенных вод с низким содержанием аммония.

Динамика выходных кривых характеризуется наличием двух

процессов, отличающихся по кинетике обмена ионов между ЦСП и обрабатываемой водой. Для разных катионов общая длительность обменных процессов различна, наиболее длительным процессом является замещение калия ЦСП на аммоний из водного раствора, значительно быстрее реализуется обмен натрия. Из этого вытекает, что состав фильтрата в начальный период эксплуатации ЦСП будет зависеть не только от состава исходной воды, состава ЦСП, но и динамики обмена ионов.

Полученные данные согласуются с литературными. Таким образом, используемый метод оказался пригодным, а с учетом возможной динамики состава исходных растворов - необходимым для контроля ионных компонентов обрабатываемой воды и изучения ионообменных свойств ЦСП.

По оценке мутности фильтрующие свойства ЦСП Пегасского месторождения не уступают свойствам традиционного материала фильтрующих загрузок - кварцевого песка, а Шивыртуйского и Холинского даже превосходят.

По совокупности ионообменных и фильтрующих свойств природные ЦСП Холинского и Шивыртуйского месторождений могут применяться в различных технологиях водоочистки и водоподготовки, в том числе и для умягчения воды и удаления ионов аммония.

В.А.Новикова, Н.С.Замокина, С.Н.Еленин

РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КЛИНОПТИЛОЛИТА В КАЧЕСТВЕ ЗАГРУЗКИ ВОДООЧИСТНЫХ ФИЛЬТРОВ ГЕОХИ РАН; Рублевская водопроводная станция, Москва

В результате многолетних исследований, проведенных в лабораторных условиях и на опытно-технологической установке (ОТУ) НИИКВОВ АКХ (Сенявин и др., 1986), была показана возможность эффективной одновременной очистки с помощью клиноптилолита природных питьевых вод как от взвешенных частиц, так и от некоторых нормируемых ионных примесей (медь, стронций). Эти данные послужили основой для проведения промышленных испытаний, которые, учитывая специфику питьевого водоснабжения (высокие требования к качеству очищенной воды), оценивают эффективность использования клиноптилолита как фильтрующей загрузки по сравнению, например, с общепринятым кварцевым песком, а также показывают степень влияния на дезактивирующую способность клиноптилолита условий его многолетней эксплуатации в качестве загрузки производственного фильтра. В 1981 г. на Рублевской водопроводной станции (Москва) был загружен клиноптилолитом месторождения Дзегви-Тедзами (Грузия) производственный фильтр площадью 70 м² (высота слоя 1,6 м). Результаты трех-

летней промышленной апробации показали, что использование клинотилолитовой загрузки (по сравнению с песчаной) позволяет увеличить в 1,5-2 раза производительность фильтра и продолжительность фильтроцикла при сохранении качества воды, требуемого ГОСТом. Клинотилолитовый фильтр был принят станцией в эксплуатацию, а по результатам исследований и испытаний разработаны (совместно с ПО "Грузгорнохимпром") и действуют ТУ 113-12-71-86 "Сорбенты природные цеолитовые и фильтрующий материал для очистки природных и сточных вод". Наблюдения за работой фильтра и состоянием клинотилолитовой загрузки не прекращались и продолжаются уже одиннадцатый год (Сенявин и др., 1988). Ежегодно отбираются пробы загрузки, определяется ее гранулометрический и химический состав, физико-механические характеристики, ионообменные свойства (на примере иона стронция).

В табл.1 приведены результаты анализа гранулометрического состава клинотилолитовой загрузки. Как видно из представленных данных, загрузка становится более однородной по глубине фильтра и более крупной у поверхности. Это вполне объяснимо, так как за все десять лет работы догрузка фильтра не производилась, и ее вынос составил более 40%. В настоящее время осуществляется догрузка фильтра, и в дальнейшем это будет происходить периодически, как при обычной эксплуатации.

Таблица 1

Эквивалентный диаметр ($d_{эжв}$, мм) и коэффициент неоднородности (K) клинотилолитовой и песчаной загрузок фильтров:

Место отбора		Клинотилолит				Песок	
		1981 г.	1984 г.	1988 г.	1991 г.	1982 г.	1986 г.
Поверхность загрузки	K	1,62	1,40	1,60	1,58	1,58	-
	$d_{эжв}$	0,80	1,04	0,98	1,09	0,78	0,88
Расстояние от поверхности, см	10 K	2,10	2,00	2,04	2,13	1,92	-
	$d_{эжв}$	1,38	1,61	1,53	1,50	1,21	1,16
	50 K	3,95	2,00	2,04	2,05	1,91	-
	$d_{эжв}$	2,48	1,65	1,55	1,46	1,42	-
	100 K	3,50	2,10	2,00	2,05	2,13	-
	$d_{эжв}$	2,23	1,47	1,63	1,56	1,23	1,24

В табл.2 представлены результаты химического анализа клиноптилолита, разное время проработавшего в фильтре.

Таблица 2

Химический состав клиноптилолита Тедзами до и в процессе его эксплуатации в качестве фильтрующей загрузки, вес. %

Компоненты	В р е м я р а б о т ы		
	Исходный 1980 г.	1985 г.	1991 г.
SiO ₂ *	57,04	57,83	55,70
TiO ₂	0,41	0,50	0,50
Al ₂ O ₃	11,90	13,73	14,06
FeO+Fe ₂ O ₃	3,06	3,09	3,20
MnO	0,071	0,077	0,079
MgO	1,73	1,92	1,78
CaO	5,48	4,09	3,80
Na ₂ O	1,83	0,31	0,30
K ₂ O	1,82	2,22	2,09
Фосфор	0,11	0,18	0,21
Хром	0,020	0,018	0,018
ППП	15,55	15,95	17,20
Сумма	99,02	99,92	98,94
Азот**	0,088	0,098	0,040
Углерод	1,266	0,560	0,296
Водород	1,322	1,704	1,788

* Рентгенофлуоресцентный анализ (ЦЛАВ ГЕОХИ РАН).

** Элементный анализ (ЦЛАВ ГЕОХИ РАН).

Как видно, в процессе эксплуатации в сорбенте увеличивается содержание алюминия, калия, падает содержание кальция и, особенно, натрия, уменьшается содержание углерода. Это, на наш взгляд, обусловлено, с одной стороны, тем, что клиноптилолит переходит в форму, равновесную с катионами речной воды и алюминия, добавляемого на стадии коагуляции, а с другой - с вымыванием примесей породы (кальцит).

Химическая стойкость клиноптилолита Тедзами

Образец	Среда	Плотный остаток, мг/л	Окисляемость, мг О/л	Кремнекислота, SiO_2 , мг/л
Исходный				
	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	123	221,5	2,7
	$5 \cdot 10^{-3}$ HCl	434	6,1	9,6
	$8 \cdot 10^{-3}$ NaCl	132	6,4	4,2
Через 10 лет работы				
	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	143	13,2	1,4
	$5 \cdot 10^{-3}$ HCl	393	2,1	10,1
	$8 \cdot 10^{-3}$ NaCl	144	3,6	3,15

Анализ данных, полученных в этом году и опубликованных ранее (Сенявин и др., 1986, 1988), показывает, что изменения химического состава и ионообменной селективности происходят, в основном, в первые два года работы фильтра. В табл.3 приведены результаты определения химической стойкости исходного клиноптилолита и проработавшего в фильтре 10 лет. Как видно, химическая стойкость клиноптилолита в процессе эксплуатации возрастает, что, вероятно, связано с отмыванием сорбента от глинистых фракций и свидетельствует о том, что собственно клиноптилолит не разрушается в процессе эксплуатации его в технологии получения питьевой воды при централизованном водоснабжении.

Р.Э.Тугушев, Н.М.Казанцева, Т.П.Золотова,
Л.А.Ильина, Н.Н.Родионцева

ВЫЯВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

НИИ химии СГУ, Саратов

Цель данной работы - исследование физико-химических и сорбционных свойств природных минералов Саратовской области и возможности использования их в качестве сорбентов для обеспечения замкнутого цикла в гальваническом производстве.

Химический анализ природных сорбентов различных месторождений Саратовской области показал высокое содержание в них диоксида кремния

(до 90 %), а также наличие оксидов алюминия, магния, кальция. Практически все изучаемые сорбенты обладают большой механической прочностью, влаго- и хемостойкостью.

Методом ртутной порометрии изучалась структура данных сорбентов, при этом показано, что они в исходном состоянии имеют неоднородную структуру с радиусом пор от 10 до 1000 нм и низкую адсорбционную активность.

Кислотно-щелочная обработка цеолитсодержащих пород приводит к существенному изменению вторичной пористой структуры и повышает ее сорбционную активность и емкость (см. таблицу).

Сорбционная емкость исходной и модифицированной пород

Порода	Ni ²⁺			Zn ²⁺		
	I	III	V	I	III	V
Исходная	2,1	3,3	4,2	3,4	4,3	4,5
Модифицированная	10,2	11,4	12,0	11,7	12,6	13,0

Примечание: I, III, V - циклы адсорбции.

Значительное влияние на сорбционные характеристики сорбентов оказывает кислотность промывных вод. Как показали результаты наших исследований, наиболее полное извлечение ионов тяжелых металлов из промывных вод происходит из слабощелочных растворов, что согласуется с литературными данными.

На основе полученных результатов нами разработана безотходная технология очистки промывных вод гальванических производств от соединений тяжелых металлов, основанная на адсорбционном принципе, где в качестве сорбента использованы природные цеолитсодержащие породы Саратовской области.

Разработано аппаратное оформление замкнутого цикла с полным возвратом промывных вод в технологический процесс и максимального использования соединений тяжелых металлов по целевому назначению.

Установка локальной очистки промывных вод включает: четыре адсорбционные колонки, заполненные сорбентом, насос для циркуляции жидкости, каскад из трех промывочных ванн. Система работает по замкнутому циклу. Использование этой установки позволяет резко сократить потребление проточной воды и химреактивов, прекращает выбросы тяжелых металлов в окружающую среду.

Э.Л.Зонхоева, Л.А.Ойхоева, Т.Г.Абзаева, Е.С.Лайдабон
ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД РАЗЛИЧНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ ПРИРОДНОГО И ИСКУССТВЕННОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ
БГИ СО РАН, Улан-Удэ

Проблема очистки сточных вод от нефтепродуктов продолжает оставаться актуальной и достаточно острой, поскольку даже малейшее содержание их в воде (0.5 мг/л) в течение суток придает рыбе характерный нефтяной запах, вызывает гибель организмов бентоса и ухудшает качество питьевой воды при концентрации 5-20 мг/л.

Нами исследована в динамических условиях задерживающая способность по отношению к турбинному маслу различных материалов естественного и искусственного происхождения: клиноптилолитового туфа Холинского, морденитового туфа Мухор-Талинского месторождений, вспученного перлита, керамзита, каменного угля, горелых пород, вулканического шлака и пенополиуретана. Помимо природных, были изучены модифицированные формы, полученные путем обработки материалов кремнийорганической жидкостью ГКЖ-10, как описано О.В.Безорудько и др. (1985).

Сняты выходные кривые сорбции турбинного масла как в одноступенчатой, так и многоступенчатых схемах очистки воды. Кроме того, варьировался состав загрузки (от однородного до смешанного), включавший материалы с различной плотностью. Эксперименты проводились на стеклянных колонках диаметром 2-3.6 см при постоянном перемешивании фильтруемой сверху вниз воды, содержащей турбинное масло в интервале концентраций 0.1-200 мг/л. Концентрацию турбинного масла определяли согласно методике, приведенной в "Унифицированные методы..." (1977). Оптическую плотность экстракта измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 274 нм в кюветах с толщиной слоя 5 мм. Концентрацию масла ниже 0.1 мг/л определяли на анализаторе нефтепродуктов АН-1.

На рис. 1 и 2 представлены некоторые результаты экспериментов. Характерной для всех исследованных материалов является пониженная задерживающая способность в начале фильтроцикла. Однако через некоторое время наблюдается снижение концентрации масла в растворе, сохраняющееся достаточно долгое время. Следует отметить, что полного насыщения загрузок маслом добиться не удалось даже при пропускании воды до 200 объемов. Средние значения остаточной концентрации масла приведены в таблице.

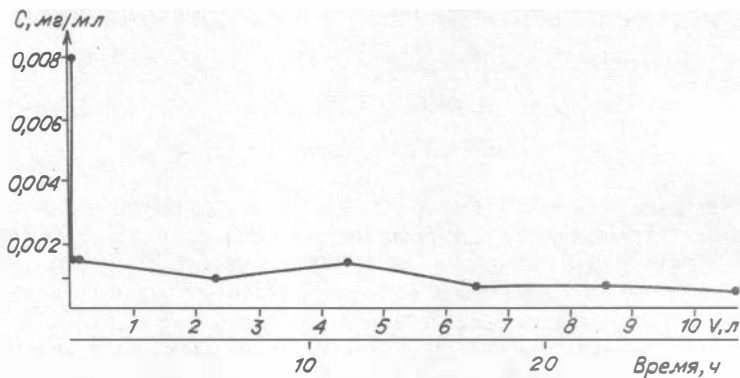


Рис.1. Динамика сорбции турбинного масла двухслойной загрузкой: клиноптилолитовый туф - модифицированный перлит ($C_0 = 20$ мг/л).

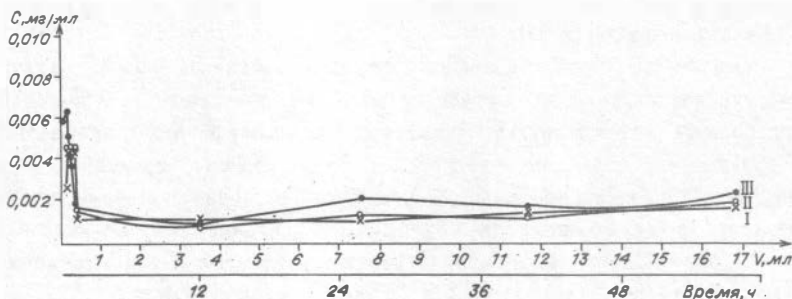


Рис.2. Трехступенчатое фильтрование раствора турбинного масла через модифицированные двухслойные загрузки из цеолитового туфа и перлита: I, II, III степени.

Подобные кривые динамики фильтрационного концентрирования суспензий объясняются Е.В.Венциановым, Р.П.Рубинштейном (1983) "зарядкой" поверхности сорбента, под которой подразумевается образование гидрофобной монослойной пленки масла на поверхности твердой фазы, способной притягивать к себе гидрофобные молекулы масла из раствора. Действительно, такое предположение хорошо объясняет ступенчатый характер полученных нами ранее кривых изотерм (рис. 3) сорбции масла на цеолитовых туфах, вспученном перлите, керамзите.

**Извлечение турбинного масла различными материалами
в динамических условиях при скорости фильтрации 10 мм/с**

Материал	Диаметр зерен, мм	Масса загруз- ки, г	Конц. масла в исх. воде, мг/л	Всего пропу- щено, мл	Ср. ост. конц., мг/л
Клиноптилолитовый туф	1-2	100	50	1275	5
---"--- модифицированный	2-3	30	200	13734	4-8
Перлит вспученный	7-10	30	50	1911	5-30
---"--- модифицированный	7-10	30	50	1830	2,5
Керамзит	10-20	52	200	4732	5
Керамзит	5-10	90	200	470	5
Керамзит модифицированный	5-10	38	200	926	5
Двухслойная загрузка:					
нижний слой - клт туф	2-3	65	200	3493,5	2,5
верхний - керамзит	5-10				
нижний слой - клт туф	2-3	30	20	23232,5	0,5-1,5
верхний - перлит модифицир.	7-10	30			
Трехслойная загрузка:					
нижний - клт туф	2-3	20	200	17215,5	4
средний - керамзит	10-20	20			
верхний - вспуч. перлит	7-10	20			
2-х ступенчатое фильтрование:					
I ступень:					2-5
нижний слой - клт туф	2-3	30	200	23483	
верхний - перлит мод.	7-10	30	200		
II ступень - то же					0,5-1,5
3-х ступенчатое фильтрование:					
I ступень:					1
нижний слой - клт туф	2-3	30	20	8130	
верхний - перлит модиф.	7-10	30			
II ступень - то же					1
III ступень - то же					1,5-2

Выходные кривые сорбции турбинного масла обнаруживают периодические "проскоки" масла в фильтрат, объясняемые, по-видимому, своим происхождением явлению коалесценции (Адельшин и др., 1983).

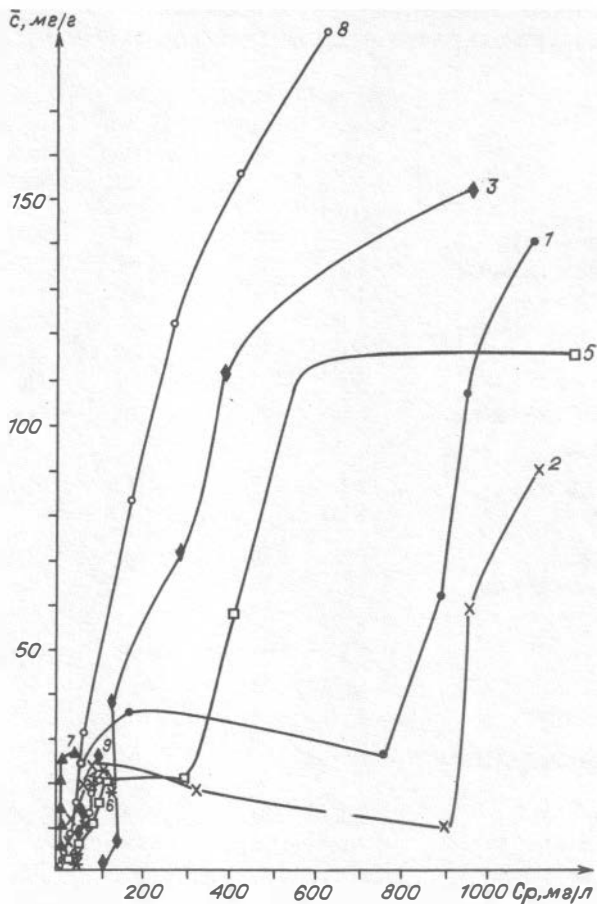


Рис.3. Изотермы сорбции турбинного масла цеолитовыми туфами: 1 - 4, 9 -морденитовый туф; 5 - 8 - клинфтилолитовый туф; 1, 3 - 5, 7 - 9 - размер частиц 1-2 мм; 2, 6 - 2 - 3 мм; 3, 8 - модифицированные обработкой ГКЖ-10; 4, 7, 9 - " - " - " - ПЭС-3; 3, 7 - 9 - высушенные при 150°C в течение 0,5 ч после обработки.

В результате изучения нами сделаны выводы о том, что из исследованных материалов высокой поглотительной способностью по турбинному маслу обладают вспученный перлит в модифицированной форме, клинфтилолитовый туф, каменный уголь и пенополиуретан.

При составлении технологической схемы очистки малоконцентрированных сточных вод от нефтепродуктов наиболее целесообразным

представляется сочетание таких процессов, как коалесценция и сорбция. Так, при фильтровании со скоростью 0.015 см/с воды с концентрацией нефтепродуктов 0.112 мг/л через три последовательно соединенных фильтра с каменным углем (крупность зерен 1-2 мм, масса 60 г), пенополиуретаном (15 г), клиноптилолитсодержащим туфом (диаметр частиц 1-2 мм, масса 60 г) остаточное содержание масла в фильтрате 3-й ступени через 32 ч фильтрации составило 0.076 мг/л.

Е.А.Харьтонов, Н.А.Еремина, Ю.В.Алеева

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Казанский химико-технологический институт, Казань

Защита окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами является весьма актуальной для многих регионов страны и, в частности, для Татарии. В результате аварий на нефтехимических заводах, нефтепромыслах и наливных судах нефть и нефтепродукты попадают в реки, а затем в воды Мирового океана. По данным Б.М.Ласкина (1980) в воды океана ежегодно поступает 12-15 млн т нефти.

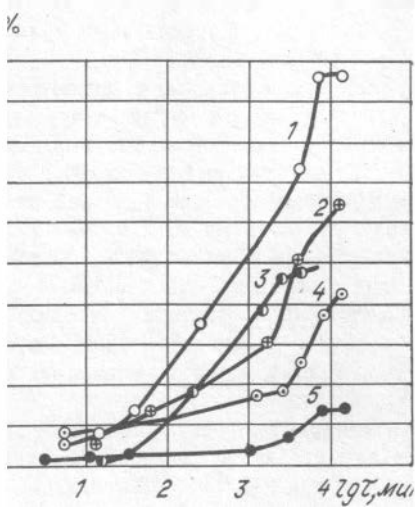
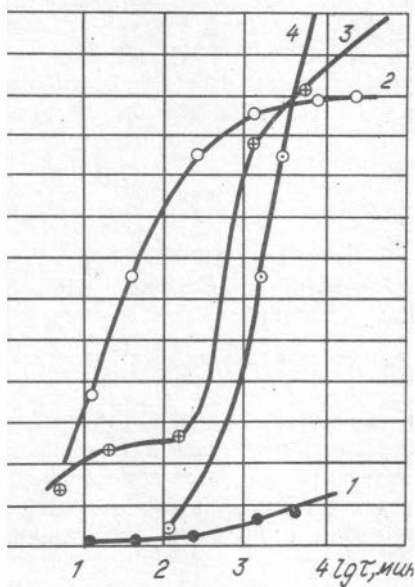
Для улавливания нефтепродуктов используются разнообразные физические и химические методы (Бесчастнов, 1983), среди которых наиболее распространены сорбционные методы, основанные на применении активированного угля, однако он дорог, дефицитен и пожароопасен, что ограничивает его использование. Для его замены в данной работе предлагается применять полимеры, нанесенные на цеолитовые природные носители.

Объектами исследования служили крупнотоннажные промышленные полимеры различного химического строения: синтетический каучук этиленпропиленовый (СКЭП), бутилкаучук (БК), дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ-30), изопреновый каучук (ИК), натуральный каучук (НК).

Цеолит-полимерные сорбенты готовили обработкой частиц цеолита (месторождение Середочное, фракция с размерами $0,63 < d < 1,0$ мм) растворами полимеров заданной концентрации с последующей сушкой при температуре не более 60°C. Сорбатами служили бензины марок А-76 и Б-70.

Сорбцию паров бензина проводили в статических условиях при температуре 20-25°C. Для этого гранулы цеолитполимерного сорбента помещали в один слой на металлическую сетку, которая располагалась над поверхностью бензина в закрытом эксикаторе.

Сорбционные свойства цеолитполимерных сорбентов изучали гравиметрическим методом. Сорбционная емкость цеолита по сравнению с активированным углем марки АР-Б невелика и составляет 2-5 % от массы цеолита (рис. 1).



Сорбционная емкость полимеров, напротив, может превышать предельную емкость активированного угля (см.рис.1) Высокая скорость сорбции для полимерных пластин наблюдается только после значительного периода индукции, который зависит от множества факторов и прежде всего от параметров растворимости сорбата и полимера.

Процесс сорбции паров бензина полимером - это сложный многостадийный процесс и включает, по данным С.А.Рейтлингера (1974), такие стадии, как перенос сорбата из окружающей среды к поверхности полимерного образца, миграцию сорбата в порах полимера, конденсацию сорбата в капиллярах сорбента с последующим растворением конденсата в полимере. При неограниченном растворении полимера в сорбате происходит изменение конформации макромолекул и структуры полимера. В конечном счете это ведет к изменению всего комплекса физико-механических и вязкостных свойств полимера.

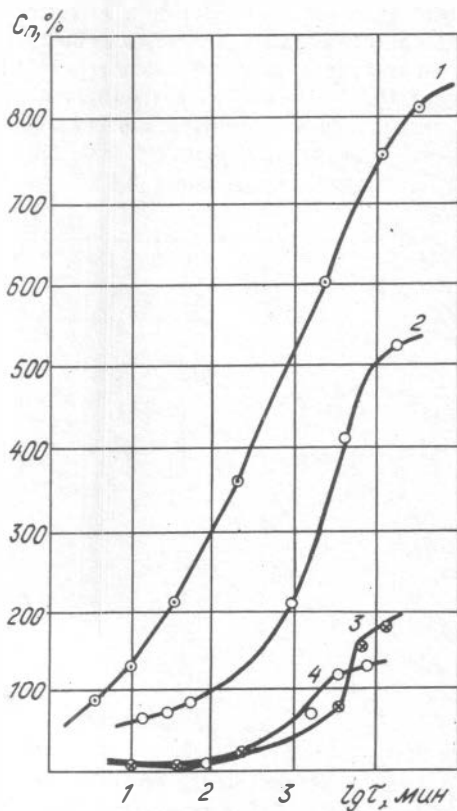


Рис.3. Кинетика сорбции паров бензина марки Б - 70 цеолитом, обработанным 3 % раствором полимера: 1 - БК; 2 - ДСТ - 30; 3 - ИК; 4 - НК.

Для сохранения формоустойчивости полимера представляется наиболее целесообразным наносить его на инертные носители, в качестве которых можно использовать природные цеолиты.

В качестве носителей они имеют существенное преимущество по сравнению с другими неорганическими, например гранитом, керамикой, стеклом (рис. 2), это проявляется в повышенной сорбционной емкости и скорости сорбции, что, вероятно, связано с образованием на поверхности цеолита пленки с рыхлой упаковкой макромолекул и развитую внутреннюю поверхность.

Сорбционная способность полимеров зависит от гибкости полимерных цепей, соотношения полярностей полимеров и низкомолекулярной жидкости. Неполярный бутилкаучук, нанесенный на цеолит, сорбирует низкокипящие нефтепродукты лучше, чем другие исследованные полимеры (рис. 3).

Проницаемость полимера, а, следовательно, и скорость сорбции зависит от многих факторов и, в частности, от толщины образовавшейся на поверхности частиц цеолита полимерной пленки, толщина ее зависит от концентрации раствора полимера, которым обрабатываются гранулы цеолита. С понижением концентрации раствора полимера толщина пленки уменьшается и соответственно увеличивается скорость сорбции и емкость цеолит-полимерного сорбента (рис. 4). Такой же вывод можно сделать из данных, приведенных на рис. 5.

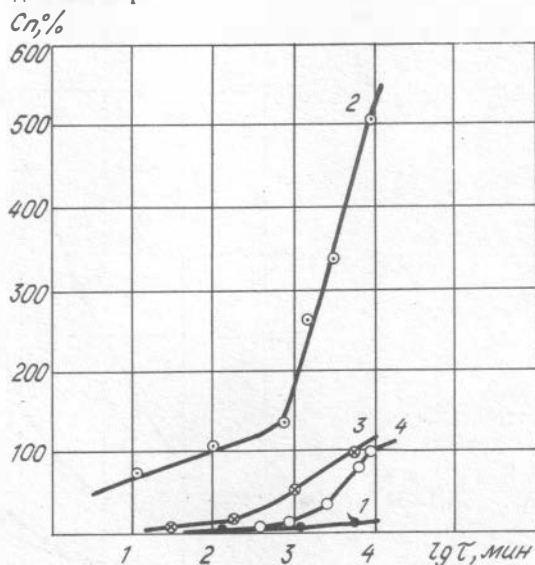


Рис.4. Кинетика сорбции паров бензина марки Б - 70 цеолитом, обработанным раствором ДСТ-30 с концентрацией раствора: 1 - 0 %; 2 - 10 %; 3 - 3 %; 4 - 15 %.

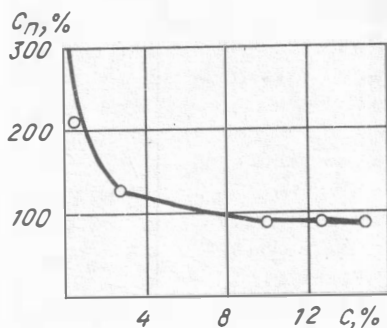


Рис.5. Зависимость предельной емкости сорбента от концентрации раствора ДСТ-30, нанесенного на цеолит.

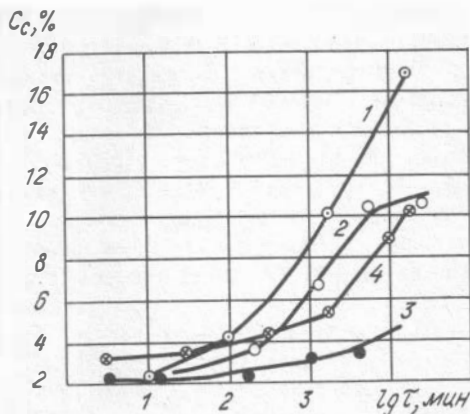


Рис.6. Кинетика сорбции (в пересчете на весь сорбент) паров бензина марки А-76 цеолитом, обработанным раствором ДСТ-30 (1-3) и БК (4) в зависимости от концентрации раствора: 1 - 15 %; 2 - 10 %; 3 - 0,5 %; 4 - 5 %.

С другой стороны, уменьшение массы полимерной составляющей цеолит-полимерного сорбента сопровождается снижением сорбционной емкости, рассчитанной на всю массу этого сорбента (рис. 6) и скорости сорбции, особенно в начальный момент времени.

В.А.Полев, А.Л.Минов, Т.А.Юрмазова, Ю.К.Пантелеев

ОЧИСТКА ВОД МЕТОДОМ "СВС-ФИЛЬТРЫ + ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ"

НИИ полупроводниковых приборов, Томск

Данная работа направлена на поиск пути очистки питьевой воды от вредных примесей, как естественного, так и антропогенного происхождения.

В НИИПП разработана современная технология изготовления фильтрующих элементов методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Особенность этих фильтров в том, что они в зависимости от элементного состава способны улавливать из воды ионы многих металлов. Особенно эффективно они работают при высоких концентрациях примесей. Фильтрующие установки на основе СВС-фильтров, относительно стандартных методов очистки питьевой воды, требуют низких капитальных вложений и просты в эксплуатации. Это обстоятельство

особенно важно при рассмотрении вопроса о строительстве очистных сооружений в малых населенных пунктах.

Недостатком СВС-фильтров является низкая эффективность улавливания некоторых вредных примесей при близких к ПДК концентрациях, а по отдельным элементам (например, никелю) улавливание крайне низкое даже при их высокой концентрации. Поэтому внимание было обращено на другие эффективные и недорогие фильтрующие материалы, способные к улавливанию вредных примесей при низких концентрациях. В этом плане особенно интересными оказались природные цеолиты, прекрасно работающие на низких концентрациях примесей и по широкому спектру, недостатки их проявились в склонности к деструкции, медленной сорбции, малой обменной емкости и слабой проработке вопроса об их регенерации.

Из сравнения фильтрующих свойств СВС-фильтров и природных цеолитов очевидно их удачное сочетание в последовательной цепи "СВС-фильтры - природные цеолиты - СВС-фильтры". СВС-фильтры на входе установки улавливают большую часть примесей, поэтому цеолиты работают в смягченных условиях и задерживают остатки примесей. Продукты деструкции цеолитов задерживаются СВС-фильтрами, которые легко регенерируются и являются нерасходуемым материалом. Вопрос о регенерации природных цеолитов, во многих случаях учитывая важность сферы их применения, можно снять и рассматривать их как расходующий компонент. Но в данной схеме очистки питьевой воды цеолиты используются рационально и поэтому период смены фильтрующей загрузки значительно увеличен.

Примесь	Исх., мг/дм ³	Хонгуруу		Пегас		Шивыртуй	
		мг/дм ³	% осажд.	мг/дм ³	% осажд.	мг/дм ³	% осажд.
FeSO ₄ ·7H ₂ O	51,52	2,8	94,6	4,5	91,3	0,6	99,0
CuSO ₄ ·5H ₂ O	251	102	59,4	102	59,4	76,9	69,4
CrO ₃	35,2	30,0	15	30,8	15	37,5	12,7
NiO ₄ ·7H ₂ O	14,7	0	100	0	100	0	100
MnSO ₄	996,7	863	13,4	899,5	9,8	826,5	17,0
MnCl ₂ ·4H ₂ O	54	13,5	75	21,6	60	0	100

Способность природных цеолитов к улавливанию ионов металлов во многом еще не изучена, а имеющиеся данные часто носят противоречивый характер. Поэтому мы провели грубую оценку возможности улавливания цеолитами ионов некоторых металлов, часто встречающихся в воде из подземных скважин. Исследовались цеолитовые породы месторождений: Хонгуруу, Пегас, Шивыртуй фракции 0,5 мм. Поскольку цеолиты такой

крупности для проливания в колонне являются очень плотными, то поглощающая способность определялась по методу гидродинамической сорбции. В 100 мл раствора добавляли 20 г цеолита и перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 10 мин. Далее раствор отфильтровывался и проводилось измерение остаточной концентрации катионов химическими методами анализа (см. таблицу, где концентрации представлены в пересчете на ионы металлов).

Из таблицы видно, что на данных цеолитах практически не осаждаются Cr^{6+} , Mn^{2+} , лучше всего происходит осаждение Ni^{2+} и Fe^{2+} , частично осаждаются Mn^{2+} и Cu^{2+} . СВС-фильтры хорошо улавливают Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , частично Cr^{6+} и Mn^{2+} . Таким образом можно сделать вывод, что комбинирование СВС-фильтров и природных цеолитов позволит решить проблему очистки воды от перечисленных выше ионов металлов.

Ю.Д.Панкратьев, В.В.Романьков, В.М.Турков

ПРОСТАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

При массовом обследовании цеолитсодержащих пород едва ли возможно и целесообразно проводить измерения изотерм адсорбции газов для каждого из образцов. Для большинства из них достаточно ограничиться измерением адсорбции газа при каком-то определенном наперед заданном его давлении, например, близком к атмосферному. В настоящем сообщении предлагается схема простого устройства для такого рода измерений.

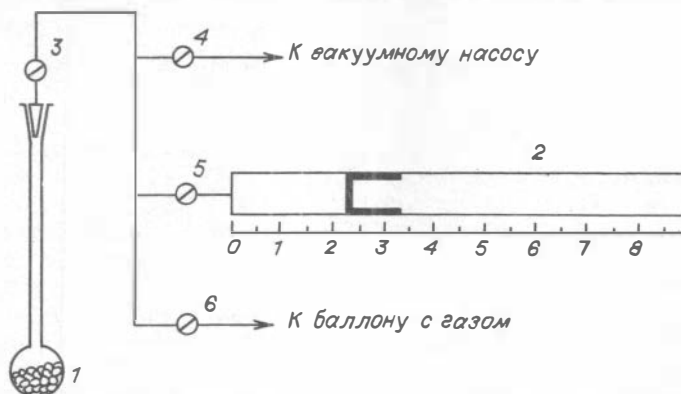


Схема адсорбционной установки: 1 - ампула с образцом, 2 - измерительный цилиндр, 3 - 6 - краны.

Основным измерительным инструментом устройства является полый цилиндр известного радиуса, внутри которого свободно передвигается поршень. В простейшем случае в качестве такого инструмента можно использовать обыкновенный медицинский шприц достаточно высокого качества. С одной стороны поршня находится адсорбируемый газ, с другой - атмосферный воздух. Величина адсорбции (объем адсорбированного газа) фиксируется по перемещению поршня.

Перед измерением адсорбции образец цеолитсодержащей породы подвергается вакуумной обработке при 200-400°C в зависимости от термостабильности породы в течение 1-1,5 ч для удаления влаги и адсорбированных газов. Измерение адсорбции газов проводится при комнатной или любой другой температуре. Полученные с помощью этой простой установки результаты в пределах 2-3 % совпадают с результатами измерений, выполненных на традиционной адсорбционной установке высокой точности. В настоящее время отрабатывается макет предлагаемой установки, годный для тиражирования.

З.И.Коридзе, Ш.Д.Сабелашвили, К.К.Хачатурян
ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ CO_2 НА ПРИРОДНЫХ И
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМАХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ
РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ПО "Грузгорнохимпром" КНИЛ, Тбилиси

Нами проведено исследование адсорбционной способности по CO_2 природных и модифицированных форм клиноптилолитовых туфов ряда месторождений, включая находящиеся на территории Российской Федерации. Так как в газовом потоке всегда присутствует влага, рассматривался также вопрос о ее влиянии на активность изучаемых образцов по отношению к CO_2 .

Содержание клиноптилолита в породах колеблется в пределах 65-85 %; более богаты клиноптилолитом образцы Тедзами (КлТ-5), Дзегви (Хекордзула, КлХ-1), Хонгуруу (Якутия, КлХн) и Ай-Даг (КлАД-9). По катионному составу клиноптилолиты Тедзами и Дзегви относятся к кальций-натриевым формам, а Ноемберяна (КлН-5) - к кальций-калиевым. В образце КлХн содержание натрия преобладает над другими катионами, а для образца месторождения Чугуевское (Приморский край, КлЧг-8) характерно довольно высокое содержание катионов калия. Цеолиты модифицировались катионным обменом в растворе KCl .

Результаты определения динамической активности исследуемых образцов при поглощении сухой CO_2 и CO_2 из смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ представлены

в таблице, где для оценки активности этих сорбентов приведены также динамические характеристики СаА цеолита.

Динамическая характеристика природных форм клинфтилолитов
по CO_2 и $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при $C_0 \text{CO}_2 = 19,6 \text{ мг/л}$ и $C_0 \text{H}_2\text{O} = 15,6 \text{ мг/л}$

Образец	$a_g, \%$	$a_g, \%$	$\eta, \%$	$L_0, \text{см}$
КлХ-1	4,25	2,64	86,13	10,12
КлТ-5	0,30	-	-	-
КлН-5	1,92	1,35	65,85	44,94
КлАД-9	2,75	2,13	72,95	18,94
КлЧг-8	2,74	2,22	77,89	20,60
КлХн	0,55	-	-	-
СаА	6,13	4,91	84,95	9,84

Из полученных данных следует, что динамическая активность клинфтилолитов по CO_2 уменьшается по ряду КлХ-1 > КлАД-9 > КлЧг-8 > КлН-5 > КлХн > КлТ-5, причем величина ее изменяется в довольно широких пределах: от 0,3 до 4,25 %, что составляет от 0,05 до 0,7 значения a_g СаА.

Причиной сильно заниженной адсорбируемости CO_2 образцами КлТ-5 и КлХн, по-видимому, является то, что они богаты катионами кальция и натрия, которые блокируют входные отверстия каналов цеолита, препятствуя проникновению в них молекул CO_2 (Сабелашвили и др., 1986).

Сравнительно высокими показателями адсорбции CO_2 выделяются КлХ-1, КлАД-9 и КлЧг-8. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что КлАД-9 по катионному составу приближается к КлХ-1, а образец КлЧг-8 богат катионами калия, которые, как известно, занимают совершенно иные позиции (Сабелашвили и др., 1977; Kazutoshi Koyama et al., 1977), чем катионы натрия и кальция, благодаря чему входные окна цеолитов более открыты.

Как и следовало ожидать, при адсорбции CO_2 из смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ примерно на 20-30% снижается сорбционная емкость исследованных образцов, так как они преимущественно сорбируют воду.

Для изменения сорбционной емкости рассматриваемых нами малоактивных в отношении CO_2 образцов они подвергались модифицированию 0,5 и раствором КСl.

Введение катионов калия приводит к значительному повышению адсорбционной способности этих образцов по CO_2 . Например, динамическая активность КлТ-5 и КлХн в калиевой форме достигает 5 %, т.е. увеличивается в 13-7 раз соответственно, что составляет примерно 65 % от динамической активности синтетического цеолита СаА.

Увеличение адсорбционной емкости по CO_2 указанных модифицированных образцов объясняется, вероятно, тем, что замещение катионов натрия, в меньшей степени кальция и магния, на калий приводит к увеличению эффективного диаметра входных окон клиноптилолитов КлТ-5 и КлХн (хотя K^+ имеет больший радиус, равный $1,33 \text{ \AA}$, чем Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , радиусы которых равны соответственно $0,98$, $0,78$, $1,06 \text{ \AA}$ (Лурье, 1979), вследствие локализации ионов K^+ в иных позициях в кристаллической решетке, т.е. делает структуру цеолита более открытой (Сабелашвили и др., 1986), что способствует росту адсорбции CO_2 .

Присутствие водяных паров снижает динамическую активность калийзамещенных форм примерно на 25 %.

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что образцы, богатые катионами кальция (КлТ-5) и натрия (КлХн), несмотря на высокое содержание в них цеолита, в природном виде проявляют низкую активность по CO_2 и значительно уступают синтетическому цеолиту СаА. Хорошими показателями адсорбции CO_2 характеризуются образцы, в обменном комплексе которых содержание катионов кальция и натрия сравнительно невысокое. Модифицирование неактивных адсорбентов катионами K^+ значительно улучшает их адсорбционную емкость по CO_2 , и они с успехом могут быть использованы для очистки газов от двуокиси углерода.

Ш.Д.Сабелашвили, З.И.Коридзе, К.К.Хачатурян

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ПО "Грузгорнохимпром", КНИЛ, Тбилиси

Нами были исследованы хроматографические свойства природных и модифицированных соляной кислотой образцов клиноптилолитов на примере разделения смесей низкокипящих газов (Ar , O_2 , N_2 , CH_4 , CO), а также относительно смесей C_1 - C_4 парафиновых углеводородов.

В таблице приведены удельные удерживаемые объемы компонентов низкокипящих газов на природных и модифицированных образцах следующих месторождений: Тедзами, Дзегви КлТ, КлХ (Грузия), Ноябрьяна - КлН (Армения), Ай-Дага - КлАД (Азербайджан), Бадхыза - КлБ (Туркмения), Чугуевского месторождения - КлЧг (Приморский край) и Хонгуруу - КлХн (Якутия), откуда видно, что эти объемы для всех компонентов сильно занижены на природных формах цеолитов, особенно из месторождений Хонгуруу, Бадхыз и Тедзами.

Удельные удерживаемые объемы (V_g) компонентов на природных
и модифицированных образцах клиноптилолитовых туфов

Образцы	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
КлТ	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
НКлТ	1,2	2,1	2,6	1,7	19,8
КлН	0,1	0,8	0,3	0,1	16,8
НКлН	1,8	2,4	4,9	1,5	30,2
КлЧг	0,7	2,2	3,5	0,3	23,8
НКлЧг	3,1	3,4	10,8	-	82,6
КлАД	0,1	1,0	0,7	0,1	19,0
НКлАД	3,4	3,9	13,4	12,8	111,6
КлБ	0,2	0,4	1,0	0,3	5,5
НКлБ	2,4	2,4	6,8	7,5	33,4
КлХв	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04
НКлХв	3,8	4,3	11,8	6,2	78,0
КлХ	2,0	3,7	9,1	0,6	39,3

Низкие величины удерживаемых объемов (V_g) молекул O₂, CO и N₂, имеющих критические диаметры, равные соответственно 2,8, 2,8 и 3,0 Å, наводят на мысль о неспособности этих молекул проникать в каналы цеолита месторождений, которые отличаются высоким содержанием кальция и натрия, блокирующих эти каналы.

Как и следовало ожидать, еще сильнее занижены V_g более крупных молекул Ar ($d = 3,83$ Å) и CH₄ ($d = 4,0$ Å) из-за недоступности для этих молекул каналов цеолита, критический диаметр которых равен 3,5 Å.

Обработка всех исследованных образцов 1 в раствором HCl вызывает значительный рост величины V_g , увеличение которой обусловлено декатионированием клиноптилолита, в результате чего происходит некоторое расширение входных окон каналов цеолита. Надо предполагать, что при кислотной обработке имеет место и очистка каналов цеолита от примесей, вызывающих их засорение. Все это в свою очередь делает их более доступными для вышеуказанных компонентов, что и способствует увеличению V_g .

На природном цеолите Тедзамского месторождения нет разделения смеси Ar - O₂ - N₂ - CH₄ - CO. Аналогичная картина наблюдается и на клиноптилолите из Хонгуруу. Для клиноптилолита Ноябрьянского месторождения характерен следующий порядок выхода компонентов: CH₄ - N₂ - O₂ - CO, не происходит разделение O₂ - N₂.

На природных образцах из Чугуевского месторождения и Ай-Дага

удается провести частичное разделение (примерно до 50 %) бинарных смесей $\text{Ar} - \text{O}_2$, $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ и $\text{O}_2 - \text{N}_2$.

Кислотное модифицирование клиноптилолитов оказывает существенное влияние на их разделительную способность. Так, например, на водородных формах клиноптилолитов из Приморья, Ай-Дага, Бадхыза, Ноемберяна и Хонгуруу полностью разделяются бинарные смеси $\text{O}_2 - \text{N}_2$ (воздух) и $\text{N}_2 - \text{CO}$.

На природных формах клиноптилолитов могут быть разделены также парафиновые углеводороды. При этом адсорбция происходит на внешней поверхности и на некоторых примесях цеолита. На клиноптилолитовых туфах $\text{C}_1 - \text{C}_4$ парафиновые углеводороды вымываются из колонки в последовательности увеличения температуры кипения.

Нами было замечено, что на чугуевском клиноптилолите в отличие от других образцов сильно удерживаются $\text{C}_2 - \text{C}_4$ парафиновые углеводороды. Кроме этого, нарушается также последовательность элюирования, в частности, молекула этана вымывается из колонки после молекул пропана и даже *n*-бутана. Это обусловлено, по всей вероятности, тем, что в клиноптилолитовом туфе Чугуевского месторождения присутствуют примеси, которые являются неоднородно-пористыми и содержат такие поры, которые доступны для молекул этана ($d = 4,44 \text{ \AA}$) и не доступны для молекул пропана и бутана ($d = 4,9 \text{ \AA}$).

При кислотной модификации клиноптилолитов также происходит аналогичное изменение порядка элюирования этих компонентов и на других образцах, в частности, этан вымывается после пропана или после *n*-бутана. По-видимому, такой характер элюирования компонентов на кислотно-модифицированных образцах обусловлен частичным расширением входных отверстий окон цеолита.

Н.Ю.Осоргин, И.А.Белицкий

ОБОГАЩЕНИЕ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ АДСОРБЦИЕЙ АЗОТА НА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

Портативные адсорбционные установки обогащения воздуха некриогенным кислородом благодаря низкой стоимости могут найти широкое применение в медицине, при кондиционировании атмосферы в замкнутых помещениях, в рыбководческих хозяйствах (аэрация бассейнов и транспортных танков) и т.д.

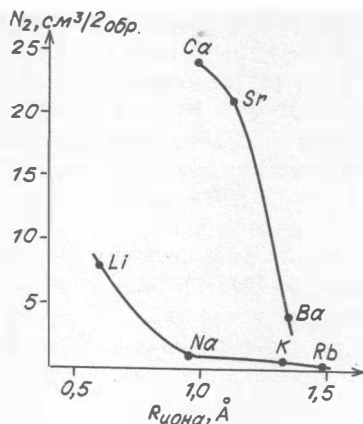
Критерием пригодности цеолитов для этой цели является величина их сорбционной емкости по азоту. Было изучено, включая катионзамещенные формы шабазита; 22 образца разных типов природных цеолитов и цеолитсодержащих пород. Данные для O_2 и N_2 получены при пропускании воздуха через предварительно активированные образцы с последующим анализом адсорбированного газа хроматографическим методом. Активация проводилась после загрузки навески минерала или породы (по 100-500 мг) в U-образный реактор хроматографической установки при постоянной продувке гелием. Далее через охлажденный до комнатной температуры образец пропускался атмосферный воздух (50-100 см), после чего свободные O_2 и N_2 вытеснялись из реактора гелием в течение 5 с (время подобрано экспериментально). Десорбция с последующим анализом связанных O_2 и N_2 осуществлялась при нагревании образцов до температур 250-500°C (см. таблицу).

Сорбция газов (см³/г обр.)

Цеолит	$T_{акт}, ^\circ C$	O_2	N_2
Шабазит из миндалиин базальта (р.Хилок, Бурятия)	500	0,1	24
Катионзамещенные формы:			
Шабазит - Ca	400	0,1	24
Шабазит- Sr	400	0,3	21
Шабазит -Ba	400	0,2	4

Максимальное значение сорбционной емкости по N_2 (24 см³/г) получено для шабазита из миндалиин базальта (р. Хилок, Бурятия). Высокие величины (10-15 см³/г) отмечаются для 85 %-го концентрата шабазита (месторождение Солнечное, Хабаровский край), феррьерита (Тедзамы, Грузия), морденита (Сибирская платформа).

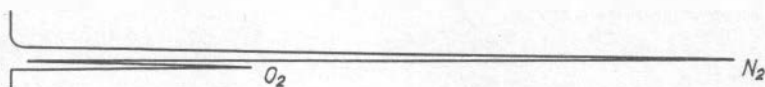
Для катионзамещенных форм шабазита (Бурятия) характерно, что сорбционная емкость закономерно уменьшается с увеличением радиуса иона в рядах Ca-Sr-Ba и Li-Na-K-Rb (рис. 1). Двухвалентные катионы, располагаясь внутри структурной полости в позиции S2, не мешают насыщению шабазита азотом, молекулы которого, являясь квадрауполями, стремятся компенсировать заряд каркаса. С увеличением радиуса происходит уменьшение полезного объема полостей, что ведет к снижению сорбционной способности. В случае одновалентных катионов, располагающихся в центре восьмерных колец (позиция S4), диффузия молекул азота затруднена, а при больших радиусах и нормальных условиях практически прекращается.



N_2 (30 объем.%)

O_2 (70 объем.%)

Хроматограмма смеси O_2 - N_2 на выходе из ампулы



Хроматограмма воздуха на входе в ампулу с цеолитом

Рис.1. Зависимость сорбционной емкости шабазита от радиуса обменного катиона.

Рис.2. Хроматограммы газовой смеси до и после прохождения через шабазит.

Эффективность разделения азот-кислород шабазитом (р.Хилок, Бурятия), с соответствующим обогащением воздуха кислородом, иллюстрируется хроматограммами (рис. 2).

О.М.Шаронова, Т.А.Верещагина, А.А.Дубков, А.Г.Авнищ

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ДИОКСИДА СЕРЫ

Институт химии природного органического сырья СО РАН, Красноярск

Для извлечения кислых примесей (HCl и SO_2) исследуются высококремнистые кислотостойкие цеолиты - морденит и клиноптилолит. Изучены адсорбционные свойства природного морденита и клиноптилолита в

отношении диоксида серы (Ma et al., 1978; Зульфугаров и др., 1984). Показано, что наилучшим способом модифицирования клиноптилолита является обработка солями аммония, при которой адсорбционная емкость увеличивается с 30 до 50 мг/г (Зульфугаров и др., 1984).

В настоящей работе рассмотрено влияние декатионирования на адсорбционные и десорбционные свойства природного морденита и клиноптилолита.

Исследования проводились на проточной установке с газохроматографическим анализом. Емкость оценивалась по динамическим кривым адсорбции, десорбционные свойства по спектрам термопрограммированной десорбции в интервале температур 293 - 673 К при скорости нагрева 16,7 К/мин. Исследовались природный морденит (Закарпатье) и природный клиноптилолит (Подольск).

Таблица 1

Адсорбционная емкость (ммоль/г) адсорбента АМ в многоцикловом процессе извлечения HCl (T = 293 К, смесь 3,1-3,3 объем.% HCl в гелии)

Образец	Номер цикла			
	1	2	10	20
АМ-1	3,4	2,1	2,1	1,9
АМ-2	1,8	1,9	1,9	1,6

Адсорбционная емкость адсорбента на основе морденита в отношении хлористого водорода приведена в табл.1. Где видно, что адсорбционная емкость образца АМ-1 после первого цикла резко падает, но в дальнейшем на протяжении 20 циклов стабилизируется и не опускается ниже 1,9 ммоль/г. Вероятно, это связано с наличием в образце первой партии центров хемосорбции HCl вследствие неполного удаления из него реагентов, используемых на стадии пластификации. Образец АМ-2 обладает более стабильной емкостью в отношении HCl. Рентгенофазовый анализ образцов после 20-ти цикловой обработки не зарегистрировал каких-либо изменений в кристаллической структуре адсорбентов. В спектрах термодесорбции HCl для АМ-1 и АМ-2 наблюдается один пик с $T_{max} = 353-363$ К, интенсивность которого не меняется на протяжении 20-ти адсорбционно-десорбционных циклов.

Данные по адсорбции SO_2 на адсорбенте АМ
при комнатной температуре и повышенном давлении

Концентрация SO_2 в смеси, объем. %	Давление смеси, атм	Парц. давл. SO_2 , мм. рт. ст.	Адсорбционная емкость, мг/г	
			полная	защитная
0,2	1	1,5	109	105
0,2	3	4,5	109	96
0,2	5	7,5	109	99

Данные по адсорбции диоксида серы на адсорбенте АМ при повышенном давлении приведены в табл. 2. При концентрации SO_2 в смеси 0,2 % емкость адсорбента составляет 109 мг/г и практически не увеличивается при повышении давления смеси до 5 атм, которой соответствует смесь с концентрацией $\text{SO}_2 = 1$ объем.%. Адсорбент, насыщенный диоксидом серы, при 1 атм подвергался продувке гелием при 513 К. Газ продувки содержал около 3 объем.% SO_2 . Осуществление десорбции диоксида серы сбросом давления до атмосферного при 513 К приводит к концентрированию газа до 7,5 объем.%.

Таблица 3

Данные по адсорбции SO_2 (смесь 6 объем. % SO_2) при 293 К
и атмосферном давлении и термопрограммированной десорбции
в интервале температур 293-673 К на мордените и клинфтилолите

Цеолит	Адс. емк., мг/г	Количество SO_2 , удаленное продувкой при 293 К, мг/г	Количество SO_2 , рассч. по ТПД, мг/г
НМ	184	37	122
АМ	182	51	109
Прир. Кл	104	20	67
Прир. М	111	24	90
Прир. Кл(мод)	148	47	68
Прир. М (мод)	186	79	92

При концентрации SO_2 в смеси, равной 6 объем.% (табл. 3), емкость цеолита АМ повышается до 186 мг/г. В этих условиях емкость природных

цеолитов гораздо ниже и составляет около 100-110 мг/г, после декатионирования она возрастает до 148 мг/г у клиноптилолита и до 186 мг/г у морденита. Количество диоксида серы, определенное по площади спектров ТПД, не меняется с декатионированием цеолита, но тем не менее в десорбционных свойствах наблюдаются существенные изменения (рис.1а,б).

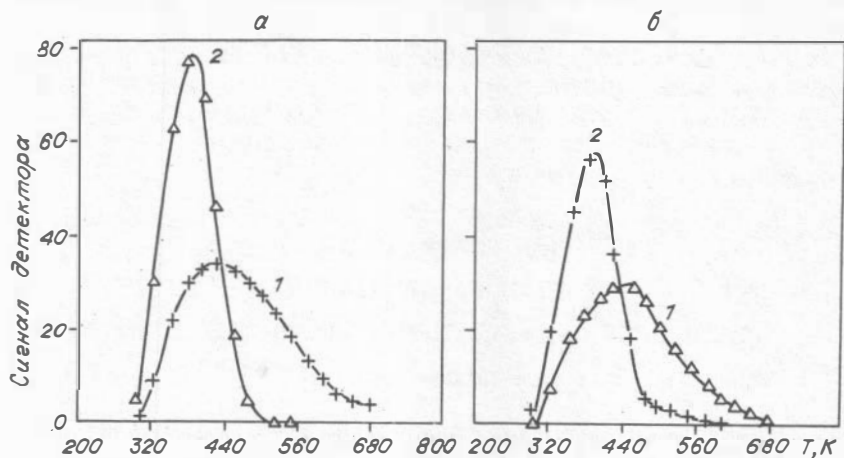


Рис.1. Спектры ТПД диоксида серы для природного морденита (а) и природного клиноптилолита (б): 1 - исходный, 2 - модифицированный.

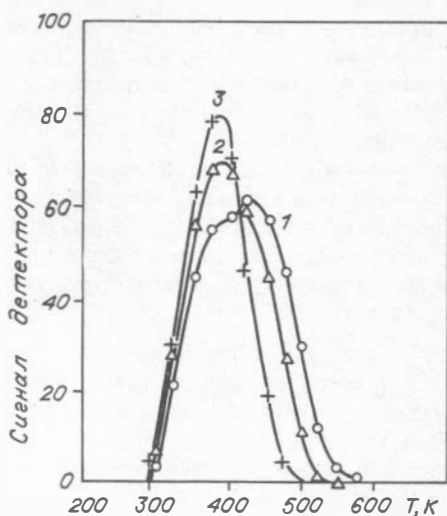


Рис.2. Спектры ТПД для морденита 1 - синтезированный НМ, 2 - адсорбированный АМ, 3 - модифицированный природный морденит.

Из полученных термодесорбционных данных следует, что исходные природные цеолиты имеют весьма неоднородную поверхность, с которой затруднена десорбция адсорбата. Поэтому пик ТПД сильно растянут в высокотемпературную область вплоть до 600 К. Декатионирование цеолитов в значительной мере изменяет свойства поверхности, улучшая их десорбционные свойства. Дioxid серы полностью удаляется с модифицированных цеолитов до 513 К. Как можно видеть, по своим адсорбционным (см. табл. 3) и десорбционным (см. рис.1, 2) свойствам декатионированный морденит практически не уступает синтетическому цеолиту НМ и морденитному адсорбенту АМ, формованному со связующим SiO_2 , и может быть использован в качестве адсорбента в процессе извлечения диоксида серы из газов.

О.Д.Найданов, В.В.Хахинов, А.А.Рязанцев

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗОВ

Бурятский институт естественных наук БНЦ СО РАН, Улан-Удэ

Возрастающее воздействие газовых выбросов на состояние окружающей среды требует применения надежных методов их обезвреживания. В связи с этим большой интерес может представлять радиационно-каталитический метод с применением ускорителей электронов, позволяющий проводить комплексное обезвреживание токсичных неорганических и органических веществ как в газах, так и в сточных водах (Петряев и др., 1985).

Цель настоящей работы - изучение эффективности совместного влияния радиационного и каталитического методов на содержание основных токсичных компонентов выбросных газов предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

Для исследований использовали парогазовые сдувки варочных котлов Селенгинского целлюлозно-картонного комбината (СЦКК) и модельные газовые смеси, состоящие из сероводорода, диметилдисульфида и скипидара.

В качестве катализаторов применяли модифицированные цеолитсодержащие породы (ЦСП) Холинского месторождения. Модификацию проводили солями тяжелых металлов Cu, Co, Fe и полифосфорвольфрамовой состава

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 6 - 29$ (ГПК).

Отбор проб выбросных газов СЦКК производили в стеклянные газовые пипетки объемом 200 см³, предварительно заполненных катализаторами навеской 1 г, с помощью аспиратора воздуха ПРУ-4. Модельные газовые смеси готовили в таких же пипетках путем ввода точно измеренного количества вещества.

Анализ сероводорода проводили на газовом хроматографе ЛХМ-80, оборудованном катарометром, контроль концентраций диметилдисульфида и скипидара осуществляли на хроматографе "Хром-4" с детектором ионизации пламени. Содержание токсичных компонентов в газовом потоке сдувок варочных котлов составило: $C_{H_2S} = 28,9 \text{ г/нм}^3$, $C_{ДМДС} = 1,9 \text{ г/нм}^3$, $C_{скип} = 26,6 \text{ г/нм}^3$. Концентрации сероводорода, диметилдисульфида и скипидара в модельных газовых смесях составили (г/нм^3): 60, 5 и 50 соответственно.

Для изучения каталитических свойств модифицированных цеолитов определена их адсорбционная активность по отношению к исследуемым газам. Для этого катализаторы после облучения с газами подвергались термической обработке. Десорбированные газы анализировали методом газожидкостной хроматографии. Эксперименты показали, что адсорбции ДМДС на катализаторах не происходит, а поглощение сероводорода и скипидара незначительно. Это позволяет не учитывать данный эффект при расчетах эффективности газоочистки.

Радиационную обработку газовых выбросов ЦКК и модельных смесей проводили на ускорителе электронов ИЛУ-6. Пипетки с газами и катализаторами подавались под пучок электронов на специальном столе с точно заданной скоростью движения. Основные параметры режима работы ускорителя при облучении газов: энергия электронов - 2.1 МэВ; ток пучка - 0.6 А; диапазон доз облучения - 0.1-2.0 Мрад.

В табл. 1 представлены результаты очистки выбросных газов ЦКК и модельных смесей в зависимости от дозы облучения без применения катализаторов.

Таблица 1

Газы	Доза, Мрад	Эффективность воздействия, %		
		сероводород	ДМДС	скипидар
Модельные газовые смеси	0,1	47,3	57,9	80,4
	0,4	88,3	68,0	85,9
	1,0	89,2	85,4	96,4
	2,0	92,4	87,4	98,7
Выбросные газы ЦКК	0,1	45,8	56,1	89,9
	0,4	85,6	85,5	93,3
	1,0	92,3	86,1	95,2
	2,0	95,7	90,5	96,7

Как видно из таблицы, высокий эффект окисления компонентов достигается при дозе 2,0 Мрад. Значительное снижение содержания скипидара связано с

его легкой окисляемостью. Однако использование ускорителя электронов в режиме облучения от 1Мрад и выше неэкономично ввиду больших энергозатрат.

В табл. 2 даны результаты по радиационно-каталитическому обезвреживанию газов в зависимости от типа применяемого катализатора и дозы облучения. Видно, что степень окисления сероводорода, ДМДС и скипидара достигает 84,0, 82,8, 97,7 % соответственно, уже при дозе облучения 0,1 Мрад для модельных смесей. Сравнение результатов, представленных в табл. 1 и 2, показывает, что применение модифицированных цеолитов позволяет повысить эффект радиационной обработки на 38-53 % по сероводороду, на 22-42 % по диметилдисульфиду, на 5 % по скипидару при дозе 0.1 Мрад для выбросных газов СЦКК. Наиболее эффективными катализаторами оказались цеолиты, модифицированные Со, Fe и полифосфорвольфрамовой кислотой.

Таблица 2

Газы	Условия		Эффективность воздействия, %		
	катализатор	доза, Мрад	сероводород	ДМДС	скипидар
Модельные газовые смеси	ЦСП+ГПК	0,1	84,0	82,8	97,7
		0,4	87,3	83,1	98,4
		1,0	90,3	87,9	99,3
Выбросные газы СЦКК	ЦСП+ГПК	0,1	85,2	78,5	95,4
		0,4	88,8	83,3	95,9
		1,0	90,4	89,3	97,2
	ЦСП+Cu ²⁺	0,1	91,7	56,1	89,9
	ЦСП+Co ²⁺	0,1	92,9	89,2	87,4
	ЦСП+Fe ³⁺	0,1	98,7	98,8	86,4

В настоящее время нами разрабатывается технологическая схема очистки выбросных газов СЦКК с использованием ускорителя электронов мощностью 40 кВт, производительность которой при дозе облучения 0.1 Мрад может составить около 70 тыс. м³/ч.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о перспективности применения модифицированных природных цеолитов в качестве катализаторов для очистки выбросных газов предприятий целлюлозно-бумажной промышленности радиационно-каталитическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЦЕОЛИТОВ

ПАШЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Завод "Сибэлектросталь", Красноярск

В 1990-1991 гг. Красноярским заводом "Сибэлектросталь" проведены лабораторные технологические исследования цеолитов Пашенского месторождения (Красноярский край), которое открыто в 1986-1988 гг. и расположено в 20 км северо-восточнее пос. Балахта, в 148 км от Красноярска. Прогнозные запасы месторождения по категории P_2 составляют 268 млн т. Породы представлены цеолитами гейландит-клиноптилолитового ряда.

Исследования проведены на пробе с массовой долей цеолита 40,3 %. Минералогический анализ исходного сырья показал, что цеолит имеет размер зерен от 0,002 до 0,06 мм, породообразующие минералы представлены в основном полевыми шпатами (18,8 %), кварцем (17 %), монтмориллонитом и глауконитом (11 %), остальные - серпентином, кальцитом, гидрослюдами.

По результатам химического анализа в пробе содержатся (вес %): SiO_2 - 62,78, Al_2O_3 - 12,9, CaO - 5,3, K_2O - 2,18, Na_2O - 1,52, MgO - 1,51, $Fe_2O_3 + FeO$ - 2,16.

По отношению $SiO_2/Al_2O_3 = 4,9$ цеолиты относятся к высококремнистым, по катионной формуле $Ca > K > Na$ - к калиево-кальциевому типу, благоприятному для использования в животноводстве.

Цеолиты обладают достаточно высокой механической прочностью на удар, сжатие и истирание (89,9 %, 306,8 кгс/см² и 5,7 % соответственно), твердость 149 кг/мм².

Цеолиты относятся к термоустойчивым и высококислотостойким. Экзотермический пик находится в точке 300 - 500°C. При воздействии 1н раствора HCl потеря массы составила 14,6 %, а концентрированной HCl - 20,3 %, что позволяет сделать вывод о высокой кислотостойкости пашенских цеолитов. Это же подтверждается высоким кремнеалюминиевым модулем $Si/(Si + Al)$, равным 0,82 (к высокоустойчивым относятся цеолиты с модулем 0,8-0,85).

Адсорбционная емкость исходного цеолита составляет 2,2-4,8 % (0,022-0,048 см³/г), ионообменная емкость по ионам аммония - 0,16 мг-экв NH_4^+ /г (2,9 мг NH_4^+ /г).

Разработаны схемы подготовки и обогащения цеолитов Пашенского месторождения.

Для получения целевых классов крупности 5-3, 3-1, 1-0,3 и 0,3-0 мм, предназначенных к использованию в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, разработана схема подготовки, включающая дробление с сухим грохочением.

Выход классов 5-3, 3-1, 1-0,3 и 0,3-0 мм составил соответственно 23,4, 27,6, 13,0 и 36,0 % при массовой доле цеолита 39,3 - 41,5 % и извлечении 22,6, 27,5, 13,4 и 36,5 %, эффективность грохочения - 90-97 %.

Исследование обогатимости пашенских цеолитов проводилось методами гравитационного и магнитного обогащения, электросепарации и флотации. По схеме гравитационного обогащения получено 65 % концентрата с массовой долей цеолита 50,8 % при извлечении 82 %. Гравитационный концентрат после мокрого грохочения на классы $-1+0,3$ и $-0,3+0,02$ мм можно использовать в сельском хозяйстве в качестве удобрений и добавок в комбикорма.

Для промышленного использования в адсорбционных и ионообменных процессах очистки газов и стоков, а также в цементной промышленности и других отраслях мелкие классы обогащения (менее 1мм) необходимо подвергать модифицированию по крупности. Проведены исследования по гранулированию (окомкованию и брикетированию) с использованием в качестве связующего имеющегося в цеолитовой породе монтмориллонита и лигносульфоната магния (отходы Красноярского ЦБК). Получены окатыши удовлетворительной прочности (на сжатие 28,5 даН/окат., на удар 96,9 %, на истирание 1,32 %, на сбрасывание 95,3 %) и брикеты прочностью на сжатие 177 даН/см², на удар - 88,2 %, на истирание 7,8 %, на сбрасывание 99,9 %.

Красноярским институтом "СибНИИпроектцемент" установлено, что окучкованные продукты обогащения могут быть использованы в качестве активной минеральной добавки при производстве цементов. Красноярским институтом "СибНИИЛП" показана возможность использования полученных в результате обогащения шламов крупностью $-0,02$ мм (без гранулирования) в составе вяжущего при производстве облегченных деревобетонных блоков.

Программа на 1992 г. включает лабораторные исследования и полупромышленные испытания цеолитовых пород Пашенского месторождения.

В лабораторные исследования входят: установление зависимости показателей обогащения от массовой доли цеолита в исходной породе для вовлечения в использование бедных и забалансовых цеолитовых пород; разработка технологии химического обогащения природных цеолитов для повышения качества и расширения области применения цеолитов; разработка технологии получения комплексного гранулированного удобрения на основе гумусосодержащего продукта и природного цеолита.

Полупромышленные испытания предполагают отработку технологии подготовки, обогащения и гранулирования цеолитов с наработкой опытных партий для дальнейших испытаний в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Т.Я.Гальперина, Н.Н.Ковальская, Л.А.Вертопрахова,
Р.П.Иванова, В.Е.Агеевко, И.А.Соловьева, И.Ю.Жарова

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД В ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

СибНИИпроектцемент, Красноярск

С 1983 г. нами изучается возможность применения природных цеолитизированных пород (ЦП) в качестве активной минеральной добавки (АМД) и для других целей технологии цемента. Цеолитизированные породы представляют собой витрокластический туф вулканогенно-осадочного происхождения, содержащий 15-95 % цеолитовых минералов и до 20 % кристаллокластического материала в виде кварца, полевых шпатов, хлорита, кальцита и обломков кремнистых пород.

Изучены состав и некоторые свойства ЦП крупных месторождений Сибири и Дальнего Востока: Пегасского, Холниского, Хонгуруу, Шивиртуйского, Чугуевского и др. Установлено, что породы достаточно однородны, характеризуются низкой естественной влажностью (3-10 %), малой твердостью, значительной пористостью (11-20 %). Месторождения близко расположены к цементным заводам, горно-геологические условия залегания пород благоприятны для открытой разработки, что должно обеспечить низкую себестоимость сырья.

По химическому составу ЦП близки к глинам и применяемым в производстве цемента АМД. Их отличает высокое содержание химически активных компонентов - водорастворимого глинозема и аморфного кремнезема - до 10 мас. %. По гидравлической активности породы удовлетворяют всем требованиям ТУ 21-26-11-90 "Добавки для цементов. Активные минеральные добавки".

Цеолитизированные туфы Сибири характеризуются полиминеральным составом, включающим, кроме клиноптилолита, также морденит, гейландит, шабазит, ломонтит, анальцит и др. Эти минералы различаются соотношением Si/Al (от 1,75 до 5,5), природой обменных катионов (Na, K, Ca, Mg, Ba и т.п.), прочностью связи алюмосиликатного каркаса.

Изучены строительно-технические свойства лабораторных и опытно-промышленных цементов с добавками цеолитизированной породы от 5 до 50 мас. %. Установлено, что породу можно использовать в качестве АМД в цемент, вводя не более 20 мас. %; прирост прочности при этом составляет 5-25 %.

Цементы характеризуются хорошей долговечностью, имеют пониженную на 2 % общую пористость, причем снижается объем нежелательных макропор; коррозионная стойкость увеличивается вдвое. Линейные деформации - умеренные: деформации набухания не изменяются, усадочные - увеличиваются на 0,15-0,5 мм/м. Морозостойкость цементов

повышается, но незначительно. Отмечено снижение высолообразования на поверхности цементного камня на 25-30 % при вводе в цемент 3-5 мас. % цеолитизированной породы. Термообработка породы при 300°C усиливает кислотные свойства поверхности ее частиц, так что прирост прочности цемента при вводе даже 5 мас. % такой предварительно термообработанной породы составляет 7 МПа в 28 сут твердения.

Физико-химическим исследованием установлено, что рост прочности и улучшение строительно-технических свойств цемента с добавкой цеолитизированной породы происходит за счет образования дополнительного количества этtringита и низкоосновных гидросиликатов кальция в результате взаимодействия добавки с компонентами твердеющего цемента. Иначе говоря, цеолитизированный туф в цементе проявляет себя не просто как ионообменник, но и как активный реагент, участвующий в процессе твердения и синтезе прочности цементного камня.

На основании вышеприведенных работ в отрасли разрешено использование природной цеолитизированной породы в качестве АМД в цемент (ТУ 21-26-11-90). На цеолитизированные породы Пегасского, Холинского, Шивыртуйского месторождений и Хонгуруу нами разработаны ТУ. Выпуск портландцемента М 500 с добавкой 10 % породы Хонгуруу освоен ПО "Якутцемент". Шлакопортландцемент марок 300 и 400, а также сульфатостойкий шлакопортландцемент с примесью 5-8 % цеолитизированной пегасской породы выпускает Кузнецкий цементный завод. На Тимлюйском цементном заводе успешно опробованы в качестве АМД цеолитизированные породы Холинского и Шивыртуйского месторождений.

Авторы изучают и "отработанные" цеолитизированные породы, т.е. породы после очистки с их помощью промышленных отходящих газов, сточных вод и т.п.

В рамках программы "Цеолиты России" нами развернуты работы по исследованию цеолитизированной породы Пашенского месторождения Красноярского края для внедрения ее в производство цемента и бетона на местных предприятиях строительного комплекса.

Порода является туфогенно-осадочной, представлена гейландитом и кальций-клиноптилолитом. В значительных количествах присутствует кварц, в подчиненном - глинистые минералы (монтмориллонит, иллит), кальцит. По данным ПГО "Красноярскгеология" (А.В.Власов) средневзвешенное содержание цеолитовой фазы по продуктивной толще составляет 28 %. Порода - малощелочная (3,5 %); содержание растворимого глинозема и аморфного кремнезема незначительное (3,89 и 1,76 %); присутствуют полезные легирующие микропримеси: Mn и Ba - до 0,01 %; Cu, Li, V, Cr, La - до 0,001 %.

По гидравлической активности цеолитизированная порода удовлетворяет всем требованиям ТУ 21-26-11-90 "Добавки для цементов. Активные минеральные добавки".

Экспериментально установлено, что породу можно вводить в качестве

АМД в различные виды цементов - 10-15 мас. % как самостоятельно, так и в комплексе с другими АМД - нефелиновым шлаком, доменным шлаком и т.п. В настоящее время подготавливается промышленная апробация породы на одном из цементных заводов края. Изготовлены и заложены на длительные испытания строительных свойств образцы из цемента с породой, а также образцы тяжелых бетонов на таком цементе.

Разработана универсальная методика контроля содержания породы в портланд- и шлакопортландцементе, что позволило сократить время анализа с 1,5 ч до 40 мин. Погрешность определения - допустимая - 2,5-3 мас. %.

Начаты исследования по изучению возможности замены в составе бетона мелкого заполнителя - песка на тонкие (0-5 мм) фракции пашенской породы. При положительном результате можно будет заменить дефицитный песок при приготовлении тяжелых и легких бетонов, керамзитобетона, в строительных растворах. Предполагается разработать и ввести в действие в установленном порядке ТУ на цеолитизированные породы Пашенского месторождения, а также изучить возможность получения ячеистых бетонов на цементах с пашенской породой. Такие бетоны в Красноярском крае не производятся, хотя являются наиболее перспективным материалом для промышленного и гражданского строительства.

Широкому внедрению цеолитизированных пород в цементной промышленности препятствуют:

- задержки с утверждением запасов пород по месторождениям, что отодвигает организацию промышленной добычи материала на современном техническом уровне;

- высокая цена на добываемые кустарными методами породы, без дифференциации по фракционному составу, содержанию цеолитовых минералов и т.п.;

- значительные транспортные издержки из-за вынужденной перевалки пород при доставке на цементные заводы;

- недостаточная изученность областей применения бетонов на цементах с цеолитизированной породой.

И.А.Белицкий, Н.Г.Васильева, А.В.Горбунов,

Л.К.Казанцева, Ю.В.Павленко, Б.А.Фурсенко

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ПОРИСТЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ШИВЕРТУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

Строительная индустрия России испытывает значительный дефицит эффективных пористых заполнителей для легких бетонов. Количество и качество традиционных пористых заполнителей типа керамзита, перлита, термолита недостаточно из-за локальности географического расположения

сырья для их производства или несоответствия его качества.

Современный этап развития хозяйственной деятельности человечества тесно связан с решением глобальных экологических проблем. При этом одной из важнейших задач становится создание экологически безопасных безотходных технологий, в том числе и при отработке месторождений полезных ископаемых.

Шивыртуйское месторождение монтмориллонит-цеолитовых пород в Читинской области разрабатывается в настоящее время преимущественно для животноводства и птицеводства - около 25-30 тыс. т в год. Для этих целей, в соответствии с ТУ на шивыртуин, содержание цеолитов в породе должно быть не менее 50 %. Таким образом, из геологического разреза Шивыртуйского месторождения, представляющего переслаивание монтмориллонит-цеолитовых и вмещающих частично цеолитизированных пород, большие объемы добываемых некондиционных по содержанию цеолитов пород уходят в отвалы, создавая экологическую нагрузку на прилегающие территории.

Проведенное ИМП ОИГГМ СО РАН совместно с ПГО "Читагеология" технологическое изучение штучных образцов пород из разрезов Шивыртуйского месторождения на вспениваемость, а также детальное технологическое исследование вспениваемости образцов из укрупненных проб показали возможность использования некондиционных пород для получения высококачественного гранулированного пористого наполнителя - сибирфома. Этот результат подтвержден укрупненными лабораторными испытаниями в НИИкерамзит (г. Самара).

Результаты изучения вспениваемости 34 проб разнотипных пород Шивыртуйского месторождения, отобранных ПГО "Читагеология", показали, что 10 из них пригодны для производства гранулированного сибирфома практически без подшихтовки, 10 проб требуют для вспенивания подшихтовки или более высокой температуры (1220-1230°C), а 5 проб вспениваются только после значительной коррекции состава исходной шихты добавлением ряда компонентов. Породы остальных 9 проб либо непригодны, либо могут входить в качестве балластных добавок в шихту хорошо вспениваемых пород.

Детальное исследование вспениваемости образцов трех основных укрупненных проб: Н-1-пс, Н-2-пс, ЦТ-3Ц-пс (усреднены по значительным интервалам геологического разреза, представляют крупные разведанные блоки месторождения) показало, что проба Н-1-пс, характеризующая большую часть пород, пригодна для получения высококачественного гранулированного пористого наполнителя.

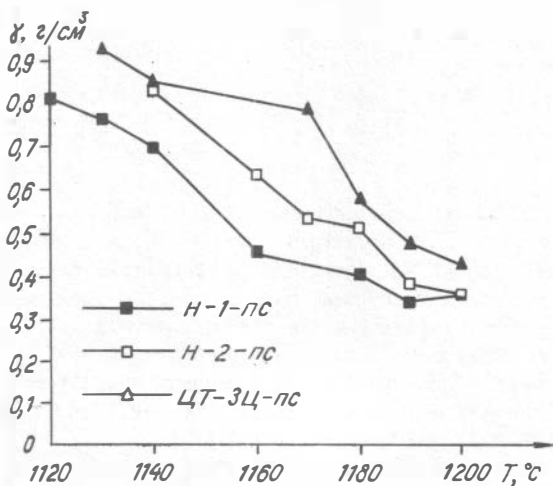
Анализ полученных результатов по вспениванию пород и сопоставление их с химическими составами (табл. 1) показали, что хорошей вспениваемостью обладают породы с содержанием окиси кремния не менее 60 вес. %, так как она является основным сеткообразователем стекла. Большое влияние на процесс вспенивания и устойчивость пены при высоких температурах оказывает окись кальция. Существенное повышение ее содержания снижает

устойчивость пены, уменьшает температурный интервал вспенивания (см. рисунок). Например, плохая вспениваемость пробы ЦТ-3Ц-пс связана, в основном, с высоким содержанием окиси кальция (7,85 вес. %).

Таблица 1

Химический состав укрупненных проб цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения (%)

Окислы	Н-1-пс	Н-2-пс	ЦТ-3Ц-пс
SiO ₂	66,03	64,58	61,34
TiO ₂	0,524	0,497	0,459
Al ₂ O ₃	13,2	15,91	10,53
Fe ₂ O ₃	3,07	3,01	2,18
MnO	0,043	0,086	0,03
MgO	0,85	1,56	1,23
CaO	2,23	1,41	7,85
Na ₂ O	1,58	1,77	1,01
K ₂ O	5,27	3,24	3,8
P ₂ O ₅	0,097	0,155	0,115
BaO	0,045	0,081	0,032
ППП	7,2	7,76	11,54



Зависимость изменения объемной массы гранулированного сибирфрома, полученного из укрупненных проб пород Шивыртуйского месторождения, от температуры.

Для комплексной независимой оценки возможностей и перспектив производства гранулированного сибирфрома из цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения в качестве пористого заполнителя на базе НИИкерамзит (г.Самара) проведены укрупненные лабораторные испытания, по которым получено официальное положительное заключение.

Для укрупненного испытания использовалась технологическая проба, отобранная ПГО "Читагеология" в качестве представительной на данном этапе для месторождения. Физико-механические свойства пористого заполнителя, полученного из этой пробы, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства гранулированного пористого заполнителя - сибирфрома

Температура вспенивания, °С	1150-1180
Насыпная плотность, кг/м ³	260-300
Кажущаяся плотность вспененных гранул (γ), г/см ³	0,33-0,51
Марка по ГОСТу 9759-83	300
Прочность вспененных гранул при раскалывании, МПа	3,44-12,26
Прочность при сжатии в цилиндре, МПа	0,96-1,8
Водопоглощение, %	0,5-9,8
Морозостойкость, %	100 циклов
Водостойкость, %	0,0
Кислотостойкость, %	99,6
Щелочестойкость, %	20,5
Кристалличность, %	0,5 остаточного кварца
Вид пористости	Закрытый

Результаты испытаний, проведенных в НИИкерамзит, показали, что способность пород Шивыртуйского месторождения формоваться без дополнительных добавок в гранулы удовлетворяет всем требованиям. Зависимость плотности гранул от температуры их вспенивания подтверждает достаточную устойчивость стеклопены пробы данного состава даже при длительных выдержках при высоких температурах.

Физико-химические свойства полученного пористого заполнителя "сибирфом" соответствуют первой и высшей категории качества аналогичного заполнителя керамзита (ГОСТ 9759-83).

Экономическая целесообразность производства гранулированного сибирфрома определяется не только его высоким качеством, но и значительным энергосбережением при производстве. Высококачественное вспенивание цеолитсодержащих пород за счет их микрокристалличности

возможно без энергоемкого тонкого измельчения, вписываясь при этом по всем параметрам вспенивания гранул в существующие промышленные технологии производства керамзита.

Таким образом, проведенные нами исследования и испытания позволяют рекомендовать цеолитсодержащие породы Шивиртуйского месторождения, в том числе некондиционные, для разработки промышленной технологии производства гранулированного пористого заполнителя сибирфома.

Составы шихты и способы получения гранулированного сибирфома защищены авторами рядом патентов и свидетельств на изобретение.

И.А.Белицкий, Н.Г.Васильева, А.В.Горбунов,
Л.К.Казанцева, Б.А.Фурсенко

СИБИРФОМ - БЛОЧНЫЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ, СТРОИТЕЛЬНЫЙ И ДЕКОРАТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

Современные отечественные строительная и машиностроительная индустрии испытывают большую потребность в относительно дешевых термостойких негорючих блочных материалах с низкой плотностью и широким диапазоном механических, химических, акустотеплофизических и декоративных свойств. К таким материалам относится сибирфом (Sibeerfoam - зарегистрированное авторами торговое наименование), созданный в лаборатории твердофазных превращений ИМП ОИГГМ СО РАН. Составы исходной шихты и способ изготовления сибирфома защищены рядом патентов и свидетельств на изобретение.

Сибирфом представляет вспененный стеклоподобный алюмосиликатный материал с макропористостью закрытого типа и плотностью меньше 1000 кг/м^3 . В качестве основы шихты для получения сибирфома (более 90 %) используются цеолитсодержащие породы (ЦП) большинства известных месторождений России. Для его производства возможно использование некондиционных ЦП (по существующим технологическим условиям на ЦП к кондиционным относятся породы с содержанием цеолитов не ниже 40-50 %). Это решает проблему комплексной обработки месторождений с соответствующим повышением их рентабельности и снижением нагрузки на окружающую среду за счет уменьшения отвалов некондиционных ЦП.

Сибирфом имеет ряд существенных отличий и преимуществ перед традиционным пеностеклом. Производство обычных пеностеклянных материалов заключается в спекании смесей предварительно подготовленного алюмосиликатного стекольного порошка с газообразователем. При этом требуется высокая степень измельчения стекла и тщательная гомогенизация смеси его с газообразователем. В противном случае процесс образования

пористой текстуры может не осуществиться. Требуемая степень измельчения стекольного порошка составляет $6000-8000 \text{ см}^2/\text{г}$ (соответствует размеру зерен около 10 мкм).

Такая двухстадийная технология, включающая варку стекла (приготовление стеклогранулята), тонкое измельчение его, смешивание с газообразователем и гомогенизацию шихты, а затем повторное нагревание для спекания и вспенивания материала, требует больших затрат энергии. С технологическими трудностями производственного приготовления однородной по размеру частиц и химическому составу шихты связана обычно неполнота замкнутости и неоднородность макропористости, относительно низкая механическая прочность на сжатие ($0,5-2,0 \text{ МПа}$).

Метод получения сибирфома - одностадийный, нагревание шихты из ЦП и углеродсодержащего газообразователя производится один раз для приведения ее в пиропластическое состояние и вспенивания, при этом нет необходимости в тонком измельчении ЦП и высокой степени гомогенизации шихты. Определяется это тем, что размер зерен задан естественной микрокристалличностью ЦП (размер кристаллов цеолитов $0,5-1,0 \text{ мкм}$), а развитая вторичная пористость определяет равномерность взаимодействия ЦП с газообразователем во всем объеме шихты.

На кинетику и специфику топозимии при получении сибирфома влияют структурные особенности цеолитов, которые при нагревании до $800-900^\circ\text{C}$ аморфизуются, но частично сохраняют микропористую структуру и, соответственно, низкую плотность. При взаимодействии такого высокорективного квазистекла с газообразователем выделяющиеся газообразные продукты равномерно заполняют развитые микропоры компонентов шихты. Дальнейшее повышение температуры приводит материал шихты в пиропластическое состояние, при этом под действием расширяющегося газа образуется однородная замкнутопористая текстура.

Процесс термической обработки шихты при получении сибирфома включает нагревание ее до температуры спекания и вспенивания ($1100-1200^\circ\text{C}$), закалку вспененного материала понижением температуры и последующий его отжиг. Весь цикл занимает около $25-30 \text{ ч}$.

Для понижения температуры перехода шихты в пиропластическое состояние, а также придания сибирфому специальных свойств (цветовой окраски, радиационно-защитных свойств и др.) в шихту вводятся добавки (например до $5-40 \%$ окислов металлов, в том числе отходы металлургических производств).

Для повышения механической прочности, снижения ударной хрупкости в шихту добавляются армирующие добавки не участвующих в реакции волокнисто-игльчатых минералов и металлической проволоки. Для нанесения на поверхность плитки из сибирфома электропроводящего слоя или декоративной обработки с помощью промышленного плазмотрона напылялся слой латуни, алюминия, никеля, меди и др., а также цветных

глазурей (опытные образцы изготовлены в ИТФ СО РАН).

В ИМП ОИГГМ СО РАН разработаны методы получения, подготовлены лабораторные регламенты и изучены механо-физико-химические свойства блочного сибирфома следующих марок:

Сибирфом - БС: строительный - равномерно макропористый (диаметр пор 0,5-3,0 мм), легкий (объемная масса 300-900 кг/м³), прочный (предел прочности при сжатии до 11,0 МПа), негорючий (плавление 1100-1200°C), звукотеплоизолирующий (коэффициент теплопроводности 0,06-0,2 Вт/м°C), замкнутопористый (водопоглощение 0,5-6,0 %). Применение: несущие строительные элементы - блоки, кирпичи, пластины, теплоизолирующие и звукопоглощающие покрытия, создающие возможность для принципиально новых инженерно-архитектурных решений при производственном и жилищном строительстве.

Сибирфом -БК: конструкционный - равномерно тонкопористый (диаметр пор 0,05-1,0 мм), легкий (объемная масса 200-600 кг/м³), замкнутопористый (водопоглощение 0,5 - 5,0 %), прочный (предел прочности при сжатии до 14,0 МПа), негорючий (плавление 1200-1300°C), звукотеплоизолирующий (коэффициент теплопроводности 0,06-0,2 Вт/м°C), легко обрабатывается под профиль. Применение: машиностроение, включая судостроение (надводные и подводные суда), самолетостроение (космические аппараты), энергетические и тепловые установки и др.

Сибирфом - БР: радиационно-защитный - поглощает γ -излучение (15 см сибирфома - БР = 1 см листового свинца), замкнутопористый, прочный, теплозвуконизолирующий, негорючий. Применение: специализированное машиностроение - реакторы, защитные устройства и хранилища радиоактивных веществ, а также космические аппараты и станции.

Сибирфом - БД: декоративный - легкий, негорючий, теплозвукопоглощающий с широким ассортиментом текстуры (однородный, мозаичный) и цветов (снежно-белый, бежевый, коричневый, светло-серый, темно-серый, черный, светло-голубой до ярко-синего). Применение: внутренняя облицовка стен, навесные потолки и т.д.

1. Разработан способ получения из ЦП нового многоцелевого конструкционного и строительного материала - сибирфома.

2. Сибирфом характеризуется малой плотностью, прочностью, негорючестью, экологической безопасностью (не выделяет газообразных продуктов даже при высоких температурах), высокими теплозвуконизолирующими свойствами, легко обрабатывается в конструкции необходимой геометрии.

3. Производство сибирфома возможно из некондиционных ЦП.

4. Приготовление шихты без тонкого измельчения и тщательной гомогенизации, однократное нагревание ее дают значительное энергосбережение при получении сибирфома в сравнении, например, с традиционным пеностеклом.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ ХОЛИНСКОГО И ШИВЫРТУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЧИСТЯЩИХ ПРЕПАРАТОВ

НПО "Комплекс" РОСНИИМЕСТПРОМ, Нижний Новгород

Применение природных цеолитов в составе чистящих средств - один из возможных путей расширения сырьевой базы, увеличения объема выпуска эффективных чистящих препаратов и снижения их дефицита на потребительском рынке страны.

С целью изучения возможности использования природных цеолитов в составе чистящих композиций методами химического, рентгенофазового и микроскопического анализа были исследованы физико-химические свойства более 30 образцов различных цеолитов месторождений Забайкалья: Холинского, Шивыртуйского, Мухор-Талинского, Могзонского и др. Установлено, что содержание цеолитов в породе колеблется от 50-60 до 95-98 объем. %. Наиболее высокое содержание цеолитов характерно для Холинского, Шивыртуйского и Мухор-Талинского месторождений.

Цеолиты этих месторождений отличаются по минеральному составу. Для Холинского, Шивыртуйского и Могзонского месторождений характерны главным образом клиноптилолитовые разновидности. Для Маргентуйской группы месторождений цеолитов основная разновидность цеолита - шабазит, содержание которого в цеолитизированных породах достигает 20 %.

Химический состав цеолитового туфа Шивыртуйского месторождения, %:

SiO ₂	63-66	K ₂ O	3,0-3,5
Al ₂ O ₃	14-16	Na ₂ O	1,6-2,2
Fe ₂ O ₃	2,8-3,6	MgO	1,2-1,8
CaO	3,0-4,0		

В качестве примесей цеолитовый туф Шивыртуйского месторождения содержит, % : Ti - 0,276; Mn - 0,183; P - 0,166; Sr - 0,100; F - 0,050; Zn - 0,005; Pb - 0,0008; As - 0,0004; Cu - 0,0001; Co - 0,0005; Sn - 0,0002; Mo - 0,0003.

Цеолит Холинского месторождения имеет следующий химический состав, %:

SiO ₂	66,72	K ₂ O	3,91
Al ₂ O ₃	13,18	Na ₂ O	2,62
Fe ₂ O ₃	1,51	CaO	1,71

В качестве примесей цеолитизированная порода Холинского месторождения содержит, %: Zn - 0,006; Cu - 0,003; P₂O₅ - 0,025; FeO - 0,37; MnO - 0,11; MgO - 0,68; TiO₂ - 0,23.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что в цеолитовых породах или цеолитах можно выделить несколько уровней, обладающих сорбционными свойствами. Максимальной обменной емкостью и сорбционной способностью обладает собственно цеолитовый агрегат. Кроме того, сама цеолитовая порода характеризуется дополнительно микропористостью капиллярного типа. Просачивание растворов через капилляры обеспечивает физическую сорбцию твердых частиц.

Среди изученных образцов цеолитов Забайкалья максимальной катионообменной емкостью обладают цеолиты Холинского (1,11 - 2,12 мг-экв/г) и Шивиртуйского (1,60 - 1,64 мг-экв/г) месторождений, которые обладают избирательностью к ионам K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , NH_4^+ и др. Установлено, что катионообменная емкость цеолитовых пород зависит от содержания цеолита, его катионообменной формы и минерального вида цеолита. Наиболее предпочтительны в этом смысле цеолитовые породы Холинского и Шивиртуйского месторождений.

Катионообменная и сорбционная способность цеолитовых пород в значительной степени определяет их гидравлическую активность, которая максимальна для Холинского и Шивиртуйского месторождений. Поглощение CaO из водного раствора извести на 1 г породы в течение 30 сут достигает 100-104 мг/г.

Клиноптилолитовые породы Холинского и Шивиртуйского месторождений обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к газам, в частности, к CO_2 , O_2 , N_2 , SO_3 , NH_3 и др., они же имеют относительно невысокую твердость (4-5 по шкале Мооса) и достаточно высокую дробимость.

Радиоактивность (γ - и β -излучение) образцов Холинского и Шивиртуйского месторождений не превышает фоновых значений (15 мкР/ч).

Указанные особенности цеолитов позволяют с успехом использовать их при производстве товаров бытовой химии, в частности, в составе чистящих препаратов. РОСНИИМЕСТПРОМом разработаны рецептуры модельных композиций порошкообразных чистящих средств с применением цеолитов Холинского и Шивиртуйского месторождений. Порошкообразные чистящие средства представляют собой смесь природного цеолита, активных добавок и отдушки и предназначены для чистки всех видов посуды, ванн, раковин, кафельной и метлахской плитки.

Основной потребительский показатель качества чистящая способность - составляет у разработанных композиций не менее 80 %.

Цеолит, входящий в состав чистящего средства, выполняет несколько функций. Во-первых, он играет роль мягкого абразива и может входить в рецептуры чистящих средств взамен дефицитных кварцевого песка, кизельгура, пемзы и других абразивных материалов. Во-вторых, цеолиты уменьшают жесткость воды и полностью или частично способны заменять биологически вредные полифосфаты, которые являются одной из причин

эвтрофикации водоемов, т.е. интенсивного образования в них планктона. В-третьих, обладая адсорбционными свойствами, цеолит устраняет неприятные запахи. В-четвертых, введение цеолита в состав чистящего порошкообразного препарата препятствует его слеживаемости и увеличивает текучесть, что особенно важно при автоматической расфасовке готового чистящего препарата.

Основным преимуществом разработанных чистящих композиций по сравнению с традиционными серийно выпускаемыми препаратами является их экологическая безопасность, обусловленная значительным снижением или полным устранением биологически вредных полифосфатов из состава чистящих средств.

На основании лабораторных исследований РОСТНИИМЕСТПРОМом разрабатываются технические требования к цеолитам для товаров бытовой химии, необходимая нормативно-техническая документация и технология изготовления порошкообразных чистящих средств с применением цеолитов Холинского и Шивиртуйского месторождений Забайкалья.

В.Л.Яковлев, С.Н.Петров, С.П.Альков

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЕЙШИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Институт горного дела Севера, Якутск

Из взрывчатых веществ (ВВ), применяемых в различных отраслях промышленности, наиболее перспективны простейшие, среди которых выделяются ВВ типа игданита. Одним из основных сдерживающих факторов широкого распространения игданитов является неудовлетворительная удерживающая способность аммиачной селитры (АС) по отношению к дизельному топливу (ДТ), приводящая к отказам и малой полноте использования работы взрыва. Для повышения физической стабильности взрывчатой смеси исследователями предложены различные добавки: пористый диатомит, древесная мука, порошок АС, аэросил и др. Анализ известных составов игданитов показал, что проблема обеспечения их физической стабильности до настоящего времени не решена. Рекомендуемые добавки не позволяют достичь надежной удерживающей способности АС, что объясняется малой удельной поверхностью и недостаточной эффективностью поглощения и характеризуется низкой доступностью и высокой стоимостью. Перспективной добавкой в состав простейшего ВВ типа игданит является природный минерал цеолит.

В ИГД Севера СО РАН было изучено влияние порошка цеолита на стекание ДТ с гранул АС марки Б в сравнении с игданитом без добавок и с распространенной добавкой аэросил.

С этой целью разработаны соответствующие лабораторная установка и методика. Результаты исследований представлены в таблице.

Физическая стабильность игданита в смесях

Компонент, показатель	Добавка				
	аэросил	игданит	цеолит N 1	цеолит N 2	цеолит N 3
Аммиачная селитра, г	100	100	100	100	100
Дизельное топливо, мл	15	15	15	15	15
Порошок цеолита, г		-	мин.	ср.	макс.
Порошок аэросила, г	ср.	-	-	-	-
Объем стекшего ДТ, мл					
через 6 ч	2	4	0,9	0,6	0,4
через 24 ч	3,1	8	1,2	1	0,4
через 72 ч	4,8	10	2	1	0,4
через 96 ч	5,2	10	2,5	1	0,4
через 120 ч	5,8	11	2,8	1,2	0,5
Удерживающая способность селитры, г	8	3,6	10,6	12	17

Как видно из таблицы, наиболее низкой физической стабильностью после пятисуточной выдержки обладает игданит без добавок - этим составом удерживается всего 3,6 г ДТ на 100 г АС. Существенно лучшими показателями обладает игданит, в состав которого введен порошок аэросил, физическая стабильность этой смеси в 2,2 раза выше, чем у АС-ДТ.

Самый значительный эффект по стабилизации достигнут составом с добавлением мелкодисперсного порошка цеолита. Только минимальное содержание его позволяет в 2,9 раза превысить физическую стабильность игданита, что заметно выше, чем у смеси с добавкой аэросил. Среднее и минимальное содержание порошка цеолита обеспечивает 3,3- и 4,7-кратное увеличение удерживающей способности АС по сравнению с игданитом, что соответствует полной физической стабилизации смеси (в составе N 3 стекание практически отсутствует).

Таким образом, полученные результаты лабораторных исследований свидетельствуют о том, что применение в качестве добавки к игданиту мелкодисперсного порошка цеолита позволяет решить проблему физической стабильности данного вида простейшего ВВ.

Были проведены укрупненные экономические расчеты, показавшие, что благодаря низкой стоимости цеолита (около 40 руб за тонну для хонгурина), меньшей в 4-5 раз аэросила, экономический эффект от внедрения цеолитсодержащих простейших ВВ только в НПО "Якуталмаз" составит 1-2 млн р. Если учесть, что в горнодобывающей промышленности нашей страны доля простейших ВВ (из-за низкой физической стабильности, высокой стоимости) составляет всего 18 %, в то время как в США около 70 %, становится очевидным, что распространение цеолитсодержащих простейших ВВ обеспечит огромную экономическую выгоду.

Дальнейшие исследования предусматривают установление оптимального соотношения взрывчатой смеси (включая различные энергетические добавки), отработку эффективных параметров взрывчатых характеристик, разработку принципиальной технологии приготовления, доставки и заряжения взрывчатых скважин в промышленных условиях, проведение опытно-промышленных работ на действующем горнодобывающем предприятии с последующим широкомасштабным внедрением цеолитсодержащих простейших ВВ в народном хозяйстве.

Р.Х.Хамизов, В.А.Новикова, С.А.Мелихов

БЕЗРЕАГЕНТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

ГЕОХИ РАН, Москва; ЮСГПИ, Южно-Сахалинск

В связи с острым дефицитом калийных минеральных удобрений важной является разработка нетрадиционных методов их получения. Особо актуально при этом получение бесхлорных калийных минеральных удобрений. Разработаны, в частности, ионообменные способы их получения, в том числе, и с использованием противоточных ионообменных колонн (Горшков и др., 1989). Появилось большое количество работ, в которых предлагаются разнообразные способы получения и использования удобрений на основе клиноптилолитов, основанные на их способности пролонгировать действие минеральных удобрений и регулировать структуру почв. Предлагаются, в основном, три подхода: а) использование природных или модифицированных добавками микроэлементов форм клиноптилолита для регулирования элементного состава почв (А. с. N 611898); б) использование механических смесей клиноптилолитов с традиционными минеральными удобрениями (А. с. N 763310); в) получение и использование специальных ионообменных форм

клинноптилолитов (калийных, аммонийных, фосфатных) после обработки сорбента соответствующими реагентами (А. с. N 793964; Аренс и др., 1989).

Существенным недостатком этих способов является необходимость применения привозных реагентов, а при использовании сточных вод различных горно-химических производств (например, стоков получения сильвинита) - узкая сырьевая база.

В последнее время в ряде стран (США, Япония) проводятся исследования с целью разработки технологии получения калийных минеральных удобрений из океанской воды, содержащей значительные количества калия, с использованием специальных искусственных (Сенявин и др., 1988) или природных (Патент США N 3497314) сорбентов.

Многолетние работы ГЕОХИ РАН, связанные с извлечением ценных компонентов из океанской воды, привели к созданию различных технологических процессов концентрирования калия из морской воды и получения его в виде смеси нитратов калия и аммония или в виде чистого нитрата калия. Основная проблема, с которой мы столкнулись в процессе этой работы, связана с поиском подходящих реагентов для регенерации клинноптилолитов. Наиболее эффективные из них - соли аммония - создают серьезные экологические проблемы из-за неизбежности сброса аммонийсодержащих растворов в море (Сенявин и др., 1988).

В настоящей работе обсуждаются сравнительно недавно полученные результаты, которые, как нам кажется, дают возможность решить основные экономические и экологические проблемы получения калийных минеральных удобрений с использованием клинноптилолита в качестве субстрата и морской воды в качестве источника калия и позволяют, таким образом, предложить различные безреагентные технологические процессы.

Как известно, простая, однократная обработка природного клинноптилолита морской водой не позволяет получать материалы, которые могут быть использованы в качестве калийных минеральных удобрений из-за невысокого содержания в них полезного компонента - калия (1,52-2,5 % по массе) и достаточно высокой концентрации вредных компонентов, в том числе стронция.

Нами было обнаружено, что в системе морская вода - клинноптилолит изменение температуры сорбции ведет к резкому изменению селективности сорбента к ионам металлов. Так например, ионы калия сорбируются из нагретой до 50-75°C морской воды в 2,5-3 раза хуже, чем при обычной температуре, а ионы кальция и магния ведут себя противоположным образом: их сорбция с повышением температуры увеличивается.

На основе обнаруженного эффекта нами предложена схема концентрирования калия из морской воды без использования химических реагентов. Так, если через слой клинноптилолита пропускать морскую воду сначала при обычной температуре до полной отработки сорбента по калию, а затем пропускать нагретую морскую воду, то, из-за изменения селективности клинноптилолита, в фильтрате концентрируется K^+ , а концентрация Mg^{2+}

Ca^{2+} , Sr^{2+} снижается по сравнению с составом исходной морской воды. Этот процесс показан на рис. 1 (1-я сорбция и регенерация).

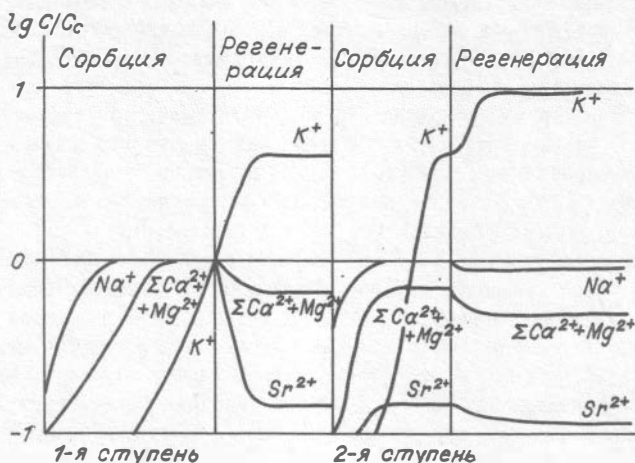


Рис.1. Схема концентрирования калия из морской воды.

Если обработать клиноптилолит полученным концентратом (после его охлаждения), то практически вся емкость сорбента заполнится ионами калия. Ионы стронция почти не сорбируются (см. рис.1 - 2-я сорбция). Регенерация этим же концентратом, но в горячем виде приводит к получению концентрата 2-й ступени, где концентрация ионов K^+ возрастает уже почти на порядок, а концентрация остальных ионов, в том числе и двухвалентных, падает (см. рис.1, регенерация после 2-й ступени). Процесс можно проводить далее по многоступенчатой схеме и получить в итоге практически чистый раствор калия, концентрация которого будет соответствовать суммарному солесодержанию морской воды. Еще раз отметим, что этот процесс идет только за счет варьирования подачи холодных и горячих растворов на соответствующие ступени установки с клиноптилолитовой загрузкой. Если же этот процесс, как уже говорилось, будет остановлен на стадии сорбции 2-й ступени, мы, по существу, получаем калиевую форму клиноптилолита, т.е. полноценное калийное удобрение. Технологический процесс в расчете на условный модуль с постоянной загрузкой клиноптилолита 20 т на первой ступени выглядит так, как это показано на рис.2.

Через ионообменный фильтр с загрузкой клиноптилолита 20 т пропускают исходную морскую воду при температуре 15°C со скоростью $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 15 ч (всего 15000 м^3 морской воды). Фильтр сбрасывают, затем через него пропускают подогретую морскую воду с $T=75^\circ\text{C}$ со скоростью $33 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 15 ч (всего 5000 м^3). Фильтрат, охлажденный до

15°C, непрерывно пропускают через открытую емкость с загрузкой клиноптилолита 6,5 т, снабженную дренажным устройством и устройствами для загрузки и выгрузки клиноптилолита. Готовый продукт - калийное удобрение на основе клиноптилолита - выгружают, загружают 6,5 т свежего клиноптилолита и повторяют процесс. При непрерывной работе установки с помощью постоянной загрузки 20 т на первой ступени можно наработать более 4000 т цеолитового бесхлорного калийного минерального удобрения с содержанием калия 7-7,5 % по массе.

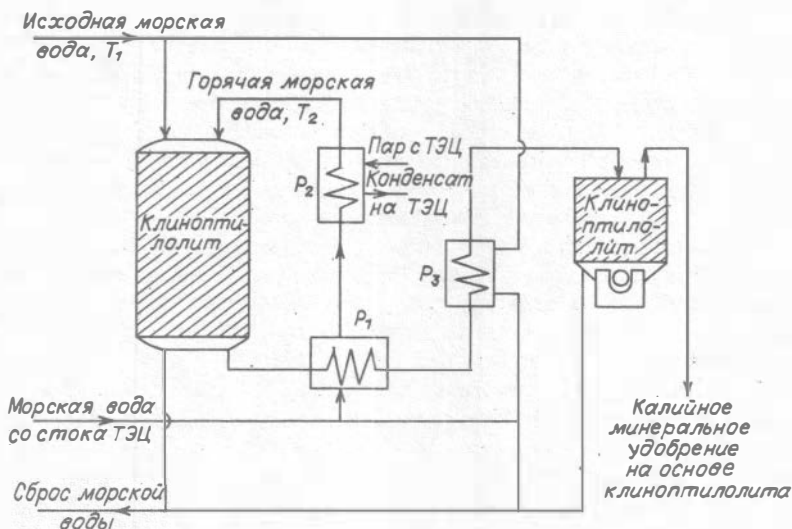


Рис.2. Технологический процесс получения калийного удобрения.

Таким образом, предлагаемый способ, за счет эффективного использования зависимости селективности клиноптилолита к калию от температуры, позволяет исключить из процесса получения калийных минеральных удобрений применение каких-либо химических реагентов кроме морской воды и природного клиноптилолита, и, тем самым, существенно расширить возможность производства бесхлорных калийных удобрений, например, организовать их производство во всех морских регионах при ТЭЦ.

Технико-экономическая оценка предлагаемого способа показывает, что с учетом всех капитальных и эксплуатационных затрат себестоимость 1 т цеолитного калийного минерального удобрения составляет 150-200 р., причем 2/3 этой величины составляет себестоимость исходного цеолита и только 1/3 - дополнительные затраты, это при объеме годового производства 4000 т. При увеличении объема производства себестоимость снижается.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

ВостСибНИИГГнМС, Иркутск

С целью получения катализаторов окисления нами исследованы природные цеолиты и их модифицированные формы. Испытывались цеолиты двух месторождений: Холинского (ХЦ) и Шивиртуйского (ШЦ), содержащие одну минеральную разновидность - клиноптилолит, отличающиеся содержанием сопутствующего монтмориллонита: ХЦ - 5-10 %, ШЦ - до 60 %. Цеолиты модифицировались обработкой солями металлов Cu, Co, Zn, Ni методом пропитки с последующей сушкой и прокаливанием.

Полученные образцы испытывались для очистки выхлопных газов. Анализ исходного и очищенного газа проводился методом газовой хроматографии. Эффективность образцов оценивалась по степени очистки (СО, %) от органических веществ и оксида углерода.

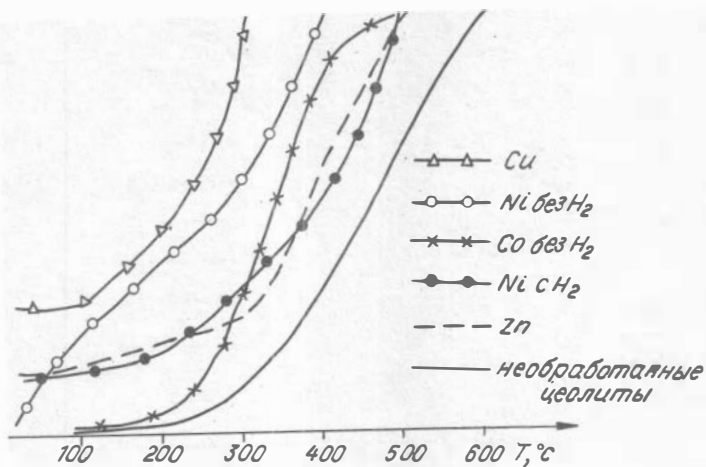
Результаты очистки газа от оксида углерода в зависимости от температуры изображены на графиках (рис. 1а,б). Видно, что с увеличением температуры степень очистки от оксида углерода увеличивается. Модифицированные ШЦ воздействуют на оксид углерода намного активнее, чем ХЦ. Максимум очистки для ШЦ достигается при 200°C, а для ХЦ - при 300-400°C. Особенно эффективной является кобальтовая форма ШЦ - кривая очистки имеет наиболее крутой вид. Необработанные цеолиты также обладают каталитической способностью, но эффективность их ниже, чем модифицированных форм.

При анализе графиков 2а,б, отображающих температурную зависимость степени очистки выхлопных газов от органических веществ, видно, что для всех кривых характерно присутствие минимума при 100°C или несколько выше. Видимо, до 100°C происходит адсорбция органических веществ на цеолитах, а затем при повышении температуры цеолиты работают как катализаторы, активизирующие процесс окисления.

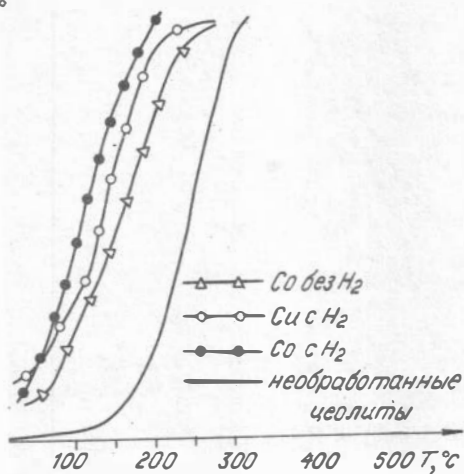
Из графиков видно, что катализаторы ШЦ работают стабильнее, чем ХЦ. Вероятно, это можно объяснить большим содержанием монтмориллонита (40 %) в породе, расстояние между слоями которого достигает 15-19 Å, что облегчает вход и выход исходных и конечных продуктов катализа.

Исходя из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Возможно получение катализаторов окисления на основе природных цеолитов.
2. Наиболее эффективными катализаторами являются модифицированные цеолиты Шивиртуйского месторождения.
3. Результаты проведенных исследований могут быть использованы для очистки воздуха от вредных примесей в закрытых помещениях, где работают



б



1.1. Зависимость степени очистки выхлопных газов от оксида углерода на орах цеолитов: а - холинских, б - шивыртуйских.

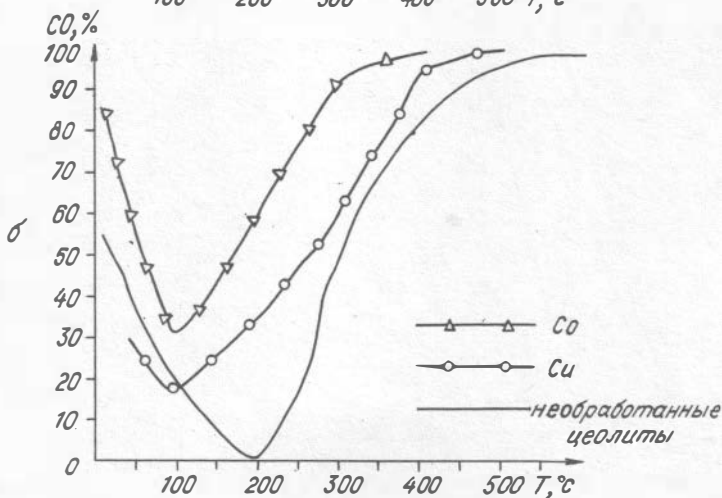
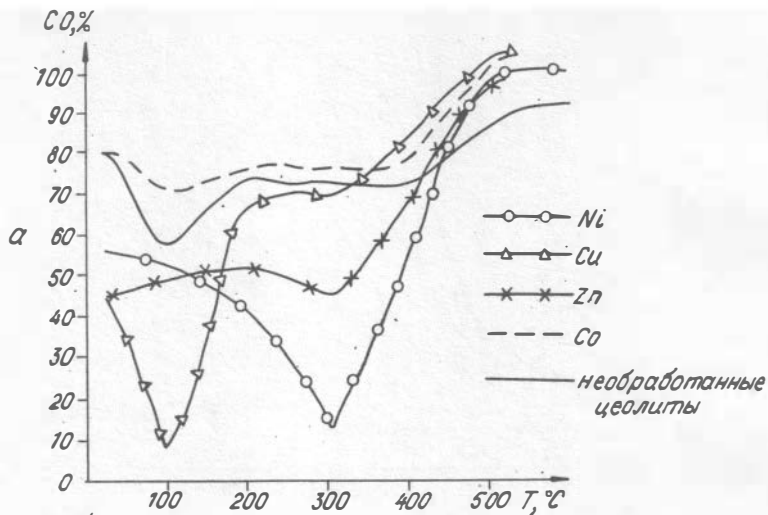


Рис.2. Зависимость степени очистки выхлопных газов от органических веществ на катализаторах цеолитов: а - холинских, б - шивыртуйских.

двигатели внутреннего сгорания (закрытые стоянки автотранспорта), а также газовых выбросов предприятий, состоящие из органических веществ и угарного газа.

ПРЕДИСЛОВИЕ И.А.Белицкий, Б.А.Фурсенко	3
ПРАКТИЧЕСКОЕ ОСВОЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕТРАДИЦИОННОГО ЦЕОЛИТОВОГО СЫРЬЯ	5
А.И.Буров СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ РОССИИ	11
А.Х.Сибгатуллин, А.И. Буров, А.Н.Тюрин, А.Е.Непряхин, С.Г.Брысаев, М.А.Нагель, Р.С.Сончилеев ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	14
Л.С.Павлова, О.П.Сапрыкин, А.Х.Сибгатуллин, А.И.Буров ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ОРЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ	18
Н.И.Бойко, Б.В.Талпа, А.Э.Хардинов, Ю.В.Агарков, В.Д.Котляр ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬ- ЗОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	24
С.А.Даниленко ЦЕОЛИТЫ КОМСОМОЛЬСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ	27
А.В.Власов, В.Т.Зорин СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ЮГА КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ	29
П.И.Браудэ, В.Г.Индучный ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХОЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ	31
Ю.В.Павленко РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕТАЛЬНОЙ РАЗВЕДКИ ПЕРВОЙ ОЧЕРЕДИ ШИВЫРТУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	35
К.Е.Колодезников, П.Г.Новгородов, В.В.Степанов СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ЯКУТИИ	37
С.Г.Горностаев, Н.Е.Лесников, И.А.Костюченко НОВАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ	39

А.И.Буров, Р.С.Сонячнлеев, Л.Г.Митропольская О ЛОМОНТИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ НОРИЛЬСКА	41
А.Н.Ковязин ПРОЯВЛЕНИЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА ВБЛИЗИ КОЛЫМСКОЙ АВТОМАГИСТРАЛИ (Магаданская область)	44
А.И.Буров, Т.В.Козовая, А.Х.Сибгатуллин, С.Ф.Митропольский, П.О.Аблямитов ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ КАМЧАТКИ	45
И.Н.Хмелинин, В.М.Швецова, В.А.Безносыков, Т.П.Константинова АГРОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНАЛЬЦИМОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТИМАНСКОЙ ЦЕОЛИТО- НОСНОЙ ПРОВИНЦИИ	49
В.А.Дребущак, Ю.В.Сереткин, Ю.В.Павленко, Л.П.Елисеева ПОЛЕВАЯ МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ	51 ✓
М.В.Эйриш, Е.Н.Пермяков, С.А.Маряшина КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА ДИАГНОСТИКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОГО КОМПОНЕНТА И КЛИНОПТИЛОЛИТА В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ	54
Ю.В.Сереткин, В.С.Павлюченко ОСОБЕННОСТИ РФА-ДИАГНОСТИКИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД	56 6
Н.К.Мороз ЯМР-АНАЛИЗ ЦЕОЛИТОВЫХ ТУФОВ: ПРИНЦИПЫ, ПРАКТИ- ЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ	60
С.В.Горяйнов, И.А.Белицкий ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД И ИССЛЕДО- ВАНИЯ ИОННОГО ОБМЕНА	62 2
А.Я.Корец, А.В.Власов, В.С.Борцов ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕОЛИТОВ ИК-СПЕКТРО- КОМПЬЮТЕРНЫМ МЕТОДОМ	65

А.Н.Суркова КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЦЕОЛИТОВЫХ РУД И ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	67
Т.С.Юсупов, С.М.Королева, Л.Г.Шумская, Л.Т. Ковалева ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ	72 *
Ю.В.Сереткин, В.А.Дребущак, А.В.Власов, Ю.В.Павленко СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ДВУХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ РЯДА ГЕЙЛАНДИТ-КЛИНОПТИЛОЛИТ	75 ✓
С.Н.Дементьев, В.А.Дребущак, Ю.В.Сереткин МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ РЯД СТИЛЬБИТ-СТЕЛЛЕРИТ: СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ПОВЕДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ	78 ✓
В.А.Новикова СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА	82
С.Н.Дементьев, В.А.Дребущак ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ НАГРЕВАНИЕМ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ	86
Г.П.Валуева, С.В.Горяйнов СВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ С СОДЕРЖАНИЕМ H_2O В ШАБАЗИТЕ	89
В.И.Богданова, И.А.Белицкий ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ	93
Э.М.Кац, В.А.Никашина, П.А.Гембицкий ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ КЛИНОПТИ- ЛОЛИТОВ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ С АНИОНО- ОБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ	97
В.А.Никашина, Л.Л.Батурова, А.И.Буров, А.Х.Сибгатуллин ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ	99

Э.М.Кац СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНИТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНА АММОНИЯ	103
Д.М.Батуева, Г.П.Федухина О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ ТУФОВ ХОЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНОСТОКОВ	106
А.А. Рязанцев, Л.А.Цыцыктуева ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В ПРАКТИКЕ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	109
Э.Л.Зонхоева, Т.Г.Абзаева, Е.С.Лайдабон СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВОГО ТУФА КАК ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА	112
Б.С. Смоляков, В.В.Коковкин, А.Я.Эфа, Е.Н.Черевко, А.М.Немировский КОНТРОЛЬ ИОННОГО СОСТАВА И МУТНОСТИ ВОДЫ ПРИ ЕЕ ФИЛЬТРАЦИИ ЧЕРЕЗ ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ	115
В.А.Новикова, Н.С.Замокина, С.Н.Еленин РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КЛИНОПТИЛО- ЛИТА В КАЧЕСТВЕ ЗАГРУЗКИ ВОДООЧИСТНЫХ ФИЛЬТРОВ	116
Р.Э.Тугушев, Н.М.Казанцева, Т.П.Золотова, Л.А.Ильина, Н.Н.Родионцева ВЫЯВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТСО- ДЕРЖАЩИХ ПОРОД САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	119
Э.Л.Зонхоева, Л.А.Онходоева, Т.Г.Абзаева, Е.С.Лайдабон ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД РАЗЛИЧ- НЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ПРИРОДНОГО И ИСКУССТВЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	121
Е.А.Харитонов, Н.А.Еремина, Ю.В.Алеева ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ КОМПО- ЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ	125
В.А.Полев, А.Л.Мягосов, Т.А.Юрмазова, Ю.К.Паптелеев ОЧИСТКА ВОД МЕТОДОМ "СВС-ФИЛЬТРЫ + ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ"	129

Ю.Д.Панкратьев, В.В.Романьков, В.М.Турков ПРОСТАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ АДсорбЦИИ ГАЗОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ	I31
З.И.Коридзе, Ш.Д.Сабелашвили, К.К.Хачатурян ДИНАМИКА АДсорбЦИИ CO ₂ НА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИ- РОВАННЫХ ФОРМАХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	I32
Ш.Д.Сабелашвили, З.И.Коридзе, К.К.Хачатурян ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИ- ФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	I34
Н.Ю.Осоргин, И.А.Белицкий ОБОГАЩЕНИЕ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ АДсорбЦИЕЙ АЗОТА НА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ И ЦЕОЛИТСОДЕР- ЖАЩИХ ПОРОДАХ	I36
О.М.Шаронова, Т.А.Вережагина, А.А.Дубков, А.Г.Аншиц ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ДИОКСИДА СЕРЫ	I38
О.Д.Найданов, В.В.Хахинов, А.А.Рязанцев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗОВ	I42
П.С.Адамский, О.Е.Андропова, Т.И.Приходько РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЦЕОЛИТОВ ПАШЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	I45
Т.Я.Гальперина, Н.Н.Ковальская, Л.А.Вертопрахова, Р.П.Иванова, В.Е.Агеенко, И.А.Соловьева, И.Ю.Жарова СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТИ- ЗИРОВАННЫХ ПОРОД В ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	I47
И.А.Белицкий, Н.Г.Васильева, А.В.Горбунов, Л.К.Казанцева, Ю.В.Павленко, Б.А.Фурсенко ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ПОРИСТЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ЦЕОЛИТ- СОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ШИВЕРТУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ . .	I49

И.А.Белицкий, Н.Г.Васильева, А.В.Горбунов, Л.К.Казанцева, Б.А.Фурсенко СИБИРФОМ-БЛОЧНЫЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ, СТРОИТЕЛЬ- НЫЙ И ДЕКОРАТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖА- ЩИХ ПОРОД	153
Г.М.Гайдученя, Л.И.Асанова ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ ХОЛИНСКОГО И ШИВЫРТУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ В ПРО- ИЗВОДСТВЕ ЧИСТЯЩИХ ПРЕПАРАТОВ	156
В.Л.Яковлев, С.Н.Петров, С.П.Альков ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЕЙШИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	158
Р.Х.Хамизов, В.А.Новикова, С.А.Мелихов БЕЗРЕАГЕНТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ	160
Г.М.Пуляевская, Л.И.Чернышева ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИ- ТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ	164

Утверждено к печати
Институтом минералогии и петрографии СО РАН

Редактор З.В.Белоусова

Технический редактор О.М.Вараксина

Подписано к печати 16.09.92.

Бумага 60x84/16. Печ.л.10,75. Уч.-изд.л.10.1.

Тираж 500. Заказ 210. Цена свободная.

Объединенный институт геологии, геофизики
и минералогии СО РАН

Новосибирск, 90. Ротапринт.