

553
П-77

ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ СССР

553	48531
П-77	
Природные сор-	
бенции СССР	
1990	0-70

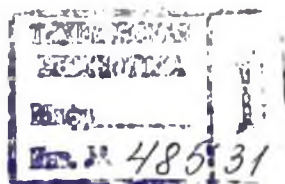
Книга должна быть возвращена не
позже указанного здесь срока

К. количество привидущих выдани	

2004

П-77

ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ СССР



МОСКВА "НЕДРА" 1990

ББК 26.325.2

П 77

УДК 553.6 + 553:549.67 (47 + 57)

Авторы

У.Г. Дистанов, д-р геол.-минер.наук, *А.С. Михайлов*, д-р геол.-минер.наук, *Т.П. Конюхова*, канд.хим.наук, *А.И. Буров*, канд. геол.-минер.наук, *А.А. Сабитов*, канд.геол.-минер.наук, *И.И. Зайнуллин*, канд.геол.-минер.наук, *В.В. Наседкин*, д-р геол.-минер.наук, *А.П. Пленкин*, канд.геол.-минер.наук

Рецензент д-р геол.-минер.наук *Н.Ф. Челищев*

Природные сорбенты СССР/У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, П 77 Т.П. Конюхова и др. — М.: Недра, 1990.—208 с.: ил.

ISBN 5-247-01102-3

Рассмотрены закономерности распространения и локализации месторождений цеолитов, бентонитов, опал-кristобалитовых пород, палыгорскитовых глин, выделены и охарактеризованы их геолого-промышленные типы. Проанализирован отечественный и зарубежный опыт использования природных сорбентов в качестве новых прогрессивных материалов в сельском хозяйстве (кормодобавки, мелиоранты, наполнители удобрений), природоохранных мероприятиях и процессах химической переработки (адсорбенты, осушители, катализаторы). На основе сравнительного анализа минерального состава, структурных и физико-химических особенностей пород оценены промышленные возможности сырья отечественных месторождений.

Для специалистов, занимающихся геологией и минералогией природных сорбентов, работников агропромышленной службы, химиков-технологов.

1804060000 — 173

П — 043 (01) — 89 91—90

ББК 26.325.2

ISBN 5-247-01102-3

© Коллектив авторов, 1990

Благодаря уникальным и разнообразным физико-химическим свойствам природные сорбенты (цеолиты, бентониты, опал-кristобалитовые породы, палыгорскитовые глины и др.) играют активную и все возрастающую роль в техническом прогрессе различных отраслей промышленности и сельскохозяйственного производства. Их по праву можно считать барометром состояния научно-технического прогресса.

Сведения о полезных свойствах некоторых видов природных сорбентов уходят далеко в глубь истории. Уже на заре человеческой цивилизации нашли применение моющие свойства бентонитовых глин. Они были первыми обезжиривающими материалами для обработки шкур, шерсти и мытья головы. В ранний период развития промышленного (мануфактурного) производства отбеливающие глины стали приобретать заметную роль в текстильном, мыловаренном и винодельческом деле. В конце XIX в. в связи с развитием металлургии, машиностроения и нефтепереработки бентонитовые глины быстро завоевали популярность как связующие массы в литейном деле и отбеливающие земли при очистке различных масел и нефтепродуктов. В этот период проявился интерес и к другим видам природных адсорбентов — диатомитам и трепалам. Благодаря высокой пористости и поглощающей способности они нашли применение в качестве наполнителей при производстве взрывчатых веществ, для фильтрации и очистки вод, сахарных сиропов и т.д. (Германия, США).

В начале XX в. роль бентонитовых глин и диатомитов в промышленно развитых странах мира вновь возросла, поскольку выявились новые сферы их использования в качестве адсорбентов, активных наполнителей, носителей химических и медицинских препаратов, бумаги и т.д. Емким потребителем бентонитовых глин стала также нефтебуровая промышленность.

В 30-е гг. текущего столетия в промышленности как отбеливающие материалы начинают использовать олоки, расширяется применение диатомитов в качестве фильтровальных материалов в городском и промышленном водоснабжении, создаются сорбенты для очистки и умягчения вод на основе глауконитов.

В послевоенные годы на основе использования связующих свойств, прежде всего, бентонитовых глин, развивается новое емкое направление — получение железорудных окатышей и гранул полиметаллических пылеватых руд.

Новым крупным этапом в изучении и промышленном использовании природных сорбентов следует считать 50–60-е гг. Это — время открытия крупных промышленных месторождений цеолитовых пород как за рубежом (США, Япония и др.), так и в Союзе. В связи с уникальными ион-

нообменными свойствами их стали широко использовать в качестве сорбентов, молекулярных сит, активных наполнителей бумаги и для других целей. Резко возрастает роль бентонитовых глин и цеолитов как биостимуляторов в производстве кормов, носителей и наполнителей инсектицидов и т.д. В последние десятилетия расширились представления о промышленных свойствах и других видов природных сорбентов. Наиболее интересные из них — эффективное использование диатомитов, трепелов, опок и цеолитов для кондиционирования удобрений и мелиорации почв, палыгорскитов и бентонитов — для получения жидких удобрений, вермикулитов — в качестве опудривающих материалов.

О современной роли природных сорбентов свидетельствуют данные их мировой добычи. По Г. Бреку, в 1982 г. она достигла 11,8 млн. т. В последнее время, прежде всего, за счет активного внедрения в промышленное производство цеолитов, объем добычи природных сорбентов в мире быстро увеличивался и ориентировочно может быть оценен в 16–18 млн т.

История становления и практического использования сырьевой базы отечественных природных сорбентов также находилась под воздействием развития различных отраслей народного хозяйства страны. Открытие и активное изучение первых промышленных их месторождений у нас в стране относится к концу 20-х — началу 30-х гг. текущего столетия.

Быстро развивающаяся нефтеперерабатывающая, мыловаренная и лакокрасочная промышленности, необходимость в технической и экономической независимости поставили перед учеными страны задачу создания собственной промышленности по производству сорбционных материалов на основе отечественных природных ресурсов (в 20-х гг. отечественная промышленность ориентировалась в основном на импортные сорбенты). Благодаря работам А.Е. Ферсмана, П.А. Зелятченского, А.А. Твалчрелидзе, С.С. Филатова и других ученых были развернуты геологоразведочные и научно-исследовательские работы на отбеливающие земли, которые к 30-м гг. позволили выявить богатые месторождения флоридиновых и бентонитовых глин, диатомитов и опок в Закавказье, Крыму, Поволжье и центральных районах европейской части РСФСР. Результаты исследований были обсуждены на 1-й Всесоюзной конференции по отбеливающим землям СССР и обобщены в 1933 г. в работе "Отбеливающие земли СССР". На основе этих исследований уже в начале 30-х гг. началось промышленное освоение для нужд различных отраслей промышленности (прежде всего, нефтеперерабатывающей) высококачественных монтмориллонитовых глин Гумбрийского месторождения, а несколько позднее — диатомитов Кисатибского, Нурнуасского (Закавказье) и Пулозерского (Кольский п-ов) месторождений, глин Оглантинского (Туркменская ССР) и опок Зикеевского (Калужская обл.) месторождений. В результате к началу 40-х гг. промышленность СССР была в основном обеспечена необходимыми сортами сорбционных и фильтровальных природных материалов.

Новый крупный этап в развитии отечественной промышленности природных сорбционных материалов связан с послевоенным периодом (особенно с 50–60-ми гг.). Быстро растущая топливная, химическая и железорудная промышленность поставили перед геологами страны задачу не только расширить географию месторождений природных адсорбентов, но и выявить новые минерально-промышленные их типы с заданными физико-химическими свойствами. Существенно усилили деятельность научные центры по изучению природных сорбентов в таких регионах страны, как Украина (Ф.Д. Овчаренко и др.), Дальний Восток (В.Т. Быков и др.), Поволжье (Н.Н. Грязев, Н.В. Кирсанов, Ф.А. Слисаренко и др.), Азербайджан (З.Г. Зульфуганов и др.), Средняя Азия (З.А. Арипов, М.З. Закиров и др.). Продолжается интенсивное изучение бентонитовых глин и диатомитов в Закавказье (А.А. Твалчрелидзе, Г.А. Мерабишвили и др.). Много внимания уделяется теоретическому обоснованию процессов адсорбции, основанному на многочисленных и разносторонних исследованиях структурных, адсорбционных и каталитических свойств природных адсорбентов (М.М. Дубинин, А.В. Киселев, В.Т. Быков, Н.Н. Грязев, О.М. Мдивнишвили). Проводятся крупные общесоюзные совещания по проблемам изучения и использования природных ресурсов сорбентов в Киеве (1958 г.), Владивостоке (1966 г.). Результаты исследований данного этапа опубликованы в работах "Природные минеральные сорбенты", "Природные сорбенты", "Природные сорбенты Сибири и Дальнего Востока", сыгравших важную роль в популяризации знаний о их физико-химических свойствах и направлениях промышленного использования.

Как и в предыдущие этапы, исследования рассматриваемого периода ограничивались в основном месторождениями бентонитовых и бентонитоподобных глин и, в меньшей степени, кремнистых опал-кристобалитовых пород уже известных промышленных районов (Закавказье, Украина, Поволжье, центр европейской части СССР, Дальний Восток). Однако примечательно, что в эти годы существенно укрепилась их сырьевая база и были созданы новые промышленные центры по добыче и переработке (Асканское месторождение бентонитов и др.). Впервые были оценены перспективы использования в качестве адсорбентов монтмориллонитовых глин ряда месторождений Урала, Сибири, Белоруссии, Молдавии и Предкавказья. Расширился и список изучаемых сорбентов — появились сведения о характере сорбционных процессов на палыгорскитовых глинах Черкасского месторождения, вермикулитах — Ковдорского, глауконитсодержащих породах Украины и Средней Азии.

В 40–50-х гг. получили развитие представления и о минеральных молекулярных ситах, основанные прежде всего на избирательной микропористой структуре минералов группы цеолитов. В связи с отсутствием в то время промышленных их месторождений основные усилия исследователей были направлены на создание синтетических цеолитов с заданными молекулярно-ситовыми свойствами. Препятствием для массового

производства синтетических цеолитов являлась (и является) сравнительно высокая их стоимость.

Новым поворотным этапом в изучении природных сорбентов СССР можно считать конец 60-х гг. Это прежде всего связано с открытием и промышленным освоением в ряде зарубежных стран (США, Япония и др.) крупных месторождений природных цеолитов. В связи с уникальными ионнообменными и адсорбционными свойствами цеолитов широкотомасштабные работы по поиску и изучению их месторождений развертываются и в Советском Союзе.

Изучение в СССР природных цеолитов нового промышленного типа начато в 1968 г. под руководством А.С. Михайлова. За короткий срок был открыт ряд крупных месторождений промышленного типа: Бадхызское (Туркменская ССР), Айдагское, Ахалцихское, Кемерлинское (Закавказье); установлена перспективность Закарпатья, Сахалина, Камчатки и других районов СССР. Несколько позднее было выявлено месторождение Дзегви, а затем и Тедзамское в Закавказье (Г.В. Гвахария и др.), Сокирнишское и другие — в Закарпатье (В.А. Супрычев и др.), Пегасское в Кемеровской области (В.П. Болтухин), Хонгуруу в Южной Якутии (К.Е. Колодезников и др.). В результате к началу 80-х гг. в СССР была выявлена крупная сырьевая база природных цеолитов для дальнейшего изучения, оценки и освоения. Параллельно с этим были развернуты работы по изучению технологических свойств цеолитового сырья применительно к различным направлениям использования. Наибольший вклад в эти исследования внесли В.И. Смола (охрана окружающей среды), Г.В. Цицишвили (адсорбционные процессы), Н.Ф. Челишев (ионнообменные процессы). В дальнейшем к геологическим и технологическим исследованиям подключилось большое число специалистов.

В 70-е гг. существенно укрепилась сырьевая база и других видов природных сорбентов — началось промышленное освоение таких крупных месторождений бентонитовых глин, как Саригюхское (Армянская ССР), Даш-Салахлинское (Азербайджанская ССР), Дашуковское (Украинская ССР). Были созданы новые центры по производству фильтровальных порошков на основе диатомитов Забалуйского (Ульяновская обл.) и трепелов — Первозвановского (Украинская ССР) месторождений. В 1976 г. вступил в строй первый в СССР Махарадзевский завод по производству активированных бентонитовых порошков на основе глин Гумбрийского месторождения.

Проблемам дальнейших поисков месторождений цеолитов, изучения их минерального состава, физико-химических свойств и направлений промышленного использования были посвящены Всесоюзные конференции в Баку (1977 г.), Тбилиси (1974, 1981 гг.), Берегово (1984, 1988 гг.) и ряд интересных публикаций и работ. Для данного периода характерно появление ряда крупных изданий по некоторым видам природных сорбентов — кремнистым породам (У.Г. Дистанов), бентонитовым глинам (М.С. Мерабишвили, В.П. Петров, Н.В. Кирсанов, Г.А. Мачабели), перли-

там (В.П. Петров, В.В. Наседкин), а также по сравнительной оценке кристаллохимических и физико-химических основ природных сорбентов (О.М. Мдивнишвили).

В 80-е гг. возрастающий интерес проявляется к промышленному внедрению цеолитов и других природных сорбентов (бентонитов, диатомитов, трепелов, палыгорскитов, перлитов и глауконитов) в отраслях сельскохозяйственного производства в качестве биостимулирующих кормовых добавок, кондиционирующих материалов при подготовке удобрений, пролонгаторов и т.д., в технологических процессах в качестве осушителей и очистителей промышленных газов и вод, для сероочистки углеводородного сырья и т.д. Ужесточились требования и к качеству сырья, что существенно изменило научно-методическую направленность геологических и опытно-методических работ, потребовало усилить внимание геологов к поиску высококачественных разностей сырья. Ключевыми становятся вопросы оценки качества сырья с учетом требований различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. В число важных выдвинулась проблема активации природных сорбентов и моделирования их свойств в соответствии с требованиями конкретных областей применения.

Таким образом, к настоящему времени в СССР изучен большой круг вопросов по тематике природных сорбентов, создана крупная сырьевая база бентонитов, цеолитов, опал-кristобалитовых пород, перлитов и палыгорскитовых глин, способная удовлетворять потребности народного хозяйства страны в необходимых адсорбентах, катализаторах, фильтровальных материалах, биостимуляторах и т.д. Однако при большом количестве исследований и публикаций по результатам изучения структурных свойств и физико-химических особенностей, до последнего времени не уделялось достойного внимания сравнительной оценке промышленных возможностей конкретных их видов, слабо рассмотрены вопросы их взаимозаменяемости.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТАХ И ИХ НАРОДНОХОЗЯЙСТВЕННОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ

Под природными сорбентами понимают горные породы и минералы, обладающие высокими адсорбционными и (или) ионнообменными свойствами. К ним относятся природные цеолиты, бентонитовые и палыгорскитовые глины, диатомиты, опоки, трепелы и некоторые другие горные породы и минералы. Адсорбционные и другие полезные их свойства определяются в основном специфическим строением каркаса кристаллической решетки или развитой межфазной поверхностью. По характеру проявления сорбционных свойств и строению природные сорбенты можно разделить на две группы (табл. 1): 1) с кристаллической структурой минералов; 2) с аморфной гелево-пористой структурой.

На основе особенностей кристаллического строения в первой группе выделяют следующие подгруппы.

А. Сорбенты с каркасной структурой цеолитового типа, жестким трехмерным каркасом кристаллической решетки и развитой системой внутренних микрополостей, соединенных между собой открытыми каналами. Для них характерна высокая адсорбционная и ионнообменная емкости, реализующиеся во внутрикристаллических полостях и соединяющих их каналах. К ним относятся минералы группы цеолитов. Природные цеолитсодержащие породы имеют в той или иной степени развитую вторичную микропористость, за счет которой они проявляют способность к поверхностной адсорбции, являющейся резкоподчиненной относительно объемной адсорбции.

Б. Слоистые и ленточно-слоистые сорбенты глинистого типа, включающие бентонитовые и палыгорскитовые глины, обладающие поверхностной адсорбцией на плоскостях слоистых агрегатов и ионнообменными свойствами.

В. Слоистые неразбухающие сорбенты глинистого типа, которым присущи ионнообменные свойства; адсорбционная способность из газовой фазы для них не характерна. К ним относятся глауконит и вермикулит.

В группе аморфных природных сорбентов выделяют.

А. Силикатные сорбенты опалового типа, в основе которых лежит молекулярный обмен, обусловленный поверхностно-гидроксильными активными центрами. Для данного типа наиболее характерны осадочные опал-кристобалитовые породы — диатомиты, опоки и трепелы.

Б. Алюмосиликатные сорбенты, представляющие природную смесь твердого геля (в основном гидроксидов кремния и алюминия). К ним можно отнести бокситы и аллофаны; их промышленное значение как адсорбентов невелико.

Адсорбционная активность определяется характером пористости, величиной удельной поверхности и особенностями кристаллической

Классификация природных сорбентов по кристаллоструктурному состоянию и характеру адсорбции

Группы	Подгруппы	Характер преобладающей адсорбции	Характер пористости	Вид сырья
Кристаллические	Каркасные цеолитового типа	Молекулярная адсорбция, катионный обмен	Микропористые	Цеолит
	Слоистые и ленточно-слоистые разбухающие глинистого типа	Ионный обмен, в меньшей степени молекулярная адсорбция	Макро- и переходно-пористые	Бентониты и палыгорскитовые глины
	Слоистые неразбухающие глинистого типа	Катионный обмен	Макропористые	Глаукониты, вермикулиты
Аморфные	Силикатные опалового типа	Молекулярная адсорбция	Переходно- и макропористые, реже микропористые	Диатомиты, трепелы, опоки, перлиты, лемза
	Алюмосиликатные	То же	Макропористые	Бокситы, аллофаны

структуры адсорбента. Наибольшая адсорбционная способность свойственна цеолитам — их динамическая активность по парам воды достигает 14–16 %, а у некоторых минеральных типов (шабазита) — 28 % [39, 40]. У опал-кристобалитовых пород она обычно не превышает 5–6 %. М.М. Дубинин в твердом пористом теле в зависимости от величины пор различает микропоры (1,5–1,6 нм), переходные поры (до 100–200 нм) и макропоры ($n \cdot 10^2$ нм). Микропористые сорбенты имеют большую удельную поверхность и энергию адсорбции. Цеолиты относятся к микропористым адсорбентам с размером пор 0,3–0,6 нм. Присущая им сквозная фиксированная микропористость создает так называемый молекулярно-ситовый механизм адсорбции. Для кремнистых пород типичен широкий диапазон пористости — от микро- и переходной пористости (опоки) до макропористости (диатомиты).

Бентонитовые и палыгорскитовые глины обладают переходной пористостью и макропористостью, а адсорбционные процессы протекают в основном в межслоевом пространстве разбухающих пакетов.

У некоторых разновидностей природных сорбентов наряду с адсорбционными проявляются и каталитические свойства. Благодаря высокой пористости, молекулярно-ситовым свойствам и кислотостойкости их можно использовать как катализаторы в отраслях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Имеются многочисленные сведения о вы-

соких каталитических свойствах цеолитов, опок, диатомитов, трепелов и бентонитов в процессах изомеризации, полимеризации и дегидратации. Во многих процессах природные сорбенты играют одновременно роль сорбентов и катализаторов (при регенерации масел и очистке нефтепродуктов от сероорганических соединений и др.).

Не меньшее значение природные сорбенты приобретают и как носители активной фазы катализаторов. Этому, в частности, способствуют их термо- и кислотостойкость, высокая удерживающая способность.

Природные сорбенты по компонентному составу системы не постоянны. Как правило, мономинеральные их разновидности, представляющие породно-агрегатное скопление лишь одного минерала (цеолит, монтмориллонит, опал и т.д.), не образуют крупных скоплений. В промышленных месторождениях природные сорбенты представляют равномерную смесь частиц "полезных минералов" и сопутствующих компонентов — примесей. При этом количественное их соотношение, минеральный состав и кристаллоструктурные особенности существенно варьируют, что обуславливает различие физико-химических свойств. Высококачественные разновидности цеолитсодержащих пород включают, например, только 70–90 % минерала группы цеолитов; в бентонитовых глинах содержание монтмориллонита редко превышает 80–85 %; в диатомитах, трепелах и опоках содержание опалового кремнезема обычно составляет 50–70 %, редко достигает 80–90 %.

Одним из факторов, вызывающим широкий интервал различий в компонентном и минеральном составах природных сорбентов, является их генетическая принадлежность. Промышленные их месторождения локализованы в отложениях гидротермально-метасоматического, эффузивного, вулканогенно-осадочного и осадочного происхождения. На формирование минерального состава пород существенную роль оказывали процессы диагенеза, метаморфизма и гипергенеза. В частности, большинство промышленных месторождений цеолитов связано с ранне- и позднедиагенетическими процессами переработки туфогенных осадков, ряд месторождений высококачественных трепелов Приднепровья имеют гипергенную природу и т.д.

Различия в минеральном составе и кристаллоструктурных особенностях приводят к изменчивости величины адсорбционной емкости у различных видов природных адсорбентов и кинетике процессов адсорбции. О.М. Мдивнишвили показал, что активные центры природных сорбентов представлены гидроксильными группами поверхности и избыточным отрицательным зарядом, обусловленным изоморфизмом, генетически связанным с различными структурными позициями и ненасыщенными связями на границе структурных слоев, а также обменными катионами, компенсирующими избыточный заряд кристаллической решетки [22].

С учетом изложенного, одни виды природных сорбентов можно отнести к минеральным образованиям с поверхностно-активными свойст-

вами, обязанными взаимодействию частиц сорбата с гидроксильными группами (кремнеземистые, алюмосиликатные с расширяющейся слоистой структурой). Другие могут вступать также непосредственно в реакцию на основе катионного обмена и рассматриваться как ионнообменники (цеолиты, палыгорскиты, бентониты). Диапазон их промышленного использования более широк и разнообразен. Сорбенты с расширяющейся слоистой структурой (с высокой степенью набухания) представляют интерес как стабилизаторы суспензий (бентониты, палыгорскиты). Некоторые разновидности природных сорбентов (цеолиты, диатомиты, бентониты) в силу своей реакционной способности служат активными наполнителями различных материалов.

В настоящее время на основе цеолитов, бентонитов, опок, диатомитов и перлитов налажен выпуск сорбентов, фильтровальных порошков, носителей катализаторов, наполнителей бумаги, медицинских препаратов, кормовых добавок для животноводства и птицеводства. Их общий выпуск для этих целей составляет в СССР 160—170 млн т в год (при объеме добычи сырья около 350 тыс. т). Объемы выпускаемой продукции удовлетворяют менее половины потребностей в них со стороны пищевой, нефтеперерабатывающей, масложировой и других отраслей промышленности. В перспективе эти потребности будут быстро увеличиваться.

Открываются широкие возможности активного использования природных сорбентов в природоохранных мероприятиях. Наиболее интересны проблемы очистки промышленных газов от сернистых соединений, дезактивации почв от токсичных примесей, очистки прудов и водоемов от загрязнения, использования в профилактических мероприятиях по созданию защитных средств в районах возможного загрязнения окружающей среды.

Одним из прогрессирующих потребителей природных сорбентов следует считать сельскохозяйственное производство. К настоящему времени определилось около 20 направлений их использования в земледелии, животноводстве, птицеводстве и производстве удобрений. Многие из этих направлений новые и определены требованиями интенсификации различных отраслей агропромышленного комплекса. Происходит широкое внедрение природных сорбентов в такие отрасли, как производство кормов, получение жидких удобрений, кондиционирование минеральных удобрений и т. д.

Имеющиеся отечественный и зарубежный опыты свидетельствуют, что экономический эффект от применения природных сорбентов в отраслях сельского хозяйства весьма значителен. Так, например, при использовании цеолитов, бентонитовых и палыгорскитовых глин в качестве кормовых добавок происходит увеличение привеса скота и птицы, снижается их заболеваемость, возрастает яйценоскость, при этом экономический эффект достигает 10—15 руб. на 1 руб. затрат. При внесении 1—3 % порошка диатомита полностью устраняется слеживаемость химических удобрений. Глаукониты, глауконит-фосфатные породы и цеолиты

улучшают структуру почв и характер их питания, повышают урожайность зерновых и овощных культур до 15—20 % и более и т.д.

Приведем основные направления их народнохозяйственного использования. Для каждого направления цифрами в порядке их значимости приведены виды используемого сырья: 1 — цеолиты; 2 — опал-кristобалитовые породы; 3 — бентониты; 4 — палыгорскитовые глины; 5 — перлиты; 6 — глаукониты.

A. В промышленности

I. Химическая и нефтехимическая

Для очистки нефтепродуктов (1, 2, 3, 5)

При регенерации масел и автолов (1, 2, 3, 5)

В качестве катализаторов и носителей катализаторов (1, 2, 3)

В качестве фильтровальных порошков, различных наполнителей резины, пластмасс и т.д. (1, 2, 3, 5)

II. Минеральных удобрений

Для кондиционирования минеральных удобрений (1, 2, 3, 4)

В качестве носителей инсектицидов, микроудобрений (1, 2, 3, 4)

Для получения жидких удобрений (3, 4, 2)

III. Пищевая

Для очистки масел, пива, сахарных сиропов, вина и др. (2, 3, 1, 5, 4)

Для хранения овощей, фруктов, борьбы с амбарными вредителями (1, 2)

IV. Медицинская, фармацевтическая, бумажная

В качестве наполнителей медицинских препаратов, специальных сортов бумаги и т.д. (1, 2, 3)

Б. В сельском хозяйстве

I. Земледелие

Для мелиорации почв (1, 6, 2)

Структурообразование почв, влагоудержание (1, 3, 4, 6)

Адсорбция токсичных примесей, пестицидов и др. (1, 2, 6, 3)

Стимулирование роста растений (1, 6)

Для получения гидропонных материалов (1, 5, 2)

II. Животноводство и птицеводство

В качестве биостимулирующих кормовых добавок (1, 3, 2, 4)

Гигиенических подстилок для скота (1, 4)

Очистителей стоков, дезодорации помещений (1, 2, 3, 4)

В. В охране окружающей среды

Для очистки природных и промышленных газов от сернистых соединений (1, 2, 4)

Очистки промышленных сточных и питьевых вод (1, 2, 5, 6)

Очистки прудов и водоемов (1, 6)

Дезактивации почв (1, 2, 6)

Рекультивации (6)

Важная особенность природных сорбентов — возможность их модификации и активации с помощью различных методов обработки (термическая, кислотная, солевая и др.) . Направленность этого процесса при кислотной, щелочной и солевой обработке состоит, с одной стороны, в "расшатывании" микроструктуры сорбента, увеличении его пористости и удельной поверхности. С другой стороны, химическая обработка приводит к изменению кристаллоструктурных особенностей, повышению ионнообменных свойств за счет изменения состава обменных катионов и созданию новых активных центров. Практическая реализация направленного изменения физико-химических свойств и повышения адсорбционной емкости в настоящее время выдвигаются в число приоритетных. Это способствует расширению диапазона народнохозяйственного использования природных сорбентов за счет резкого увеличения адсорбционной емкости и других полезных свойств и повышения конкурентоспособности по сравнению с искусственными сорбционными материалами.

При термической обработке увеличение адсорбционной емкости достигается за счет удаления адсорбционной воды и некоторых других компонентов. При нагревании в определенных режимах перлита и вермикулита наблюдается "взрывной" характер удаления воды, что приводит к резкому увеличению объема пористости. Это открывает широкие возможности использования получаемых продуктов в качестве различных сорбционно-фильтровальных материалов, наполнителей и т.д.

Один из аспектов проблемы изучения и использования природных адсорбентов, — создание в масштабах страны системы обеспечения потребностей отраслей народного хозяйства в сорбционных материалах на основе их взаимозаменяемости. Это вызвано тем, что в географическом отношении месторождения различных их видов на территории СССР распределены неравномерно. Например, основные ресурсы высококачественных щелочных бентонитов и перлитов выявлены в Закавказье, цеолитов — среди вулканогенно-осадочных образований складчатого обрамления в юго-западных, восточных и юго-восточных районах страны, диатомитов, опок и трепелов — среди платформенных образований Урало-Поволжья, Зауралья и некоторых вулканических областей (Закавказье, Сахалин и др.) и т.д. Между тем многие физико-химические и адсорбционные их свойства, а следовательно, и пути использования сходны, что обуславливает возможность их взаимозаменяемости. Решение этой задачи требует проведения широкого сравнительного анализа физико-химических свойств природных сорбентов и определения степени их адекватности в различных технологических процессах.

ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТИПЫ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Общие сведения

Природные цеолиты — группа минералов, представляющих собой по составу водные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов и имеющих следующую общую эмпирическую формулу элементарной ячейки: $M_x [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot z H_2O$, где M — катион или катионы с суммарной валентностью x . Отношение y/x зависит от минерального вида цеолита, характера кристаллической решетки и в большинстве случаев изменяется от 1 до 5. Первые минеральные виды природных цеолитов описаны в 1756 г. Ф. Кронстедом в образцах из медного рудника в Швеции. Их особенностью оказалось "вскипание" в пламени паяльной трубки ("вскипающие камни").

Цеолиты относятся к подклассу трехмерных каркасных алюмосиликатов. Их кристаллическая решетка построена из четырех, пяти и более многогранных колец, образованных кремнекислородными тетраэдрами. В той или иной части этих тетраэдров атом кремния замещается алюминием; возникающие при этом отрицательные электрические заряды каркаса кристаллической решетки компенсируются в основном катионами натрия, кальция и калия. В результате такого строения во внутрикристаллическом пространстве цеолитов образуется система соединенных между собой микрополостей, в которых располагаются обменные катионы и молекулы воды.

Пористая открытая микроструктура цеолитов определяет их полезные свойства: адсорбционные, молекулярно-ситовые, ионнообменные и каталитические. Цеолиты, обезвоженные путем нагревания, приобретают способность адсорбировать молекулы различных веществ из газовой фазы, которые по своим размерам не превышают размеры входных окон (эффективный диаметр каналов, соединяющих внутрикристаллические микрополости). В водной среде цеолиты легко обменивают свои катионы на другие, находящиеся в растворе. При адсорбции и ионном обмене цеолиты избирательно извлекают определенные молекулы или ионы и отдают другие. Реакционная способность многих адсорбированных цеолитами молекул резко и избирательно увеличивается, в результате чего цеолиты проявляют каталитическую активность во многих реакциях, лежащих в основе ряда промышленных процессов при переработке нефти, природного газа и другого сырья, а также при синтезе различных продуктов. При определенных условиях адсорбированные молекулы могут быть удалены, а обменные катионы замещены другими, что приво-

дит к регенерации цеолитов и возможности их участия во многоцикловом режиме. Обработкой растворами солей, кислот и щелочей можно получать различные модификации цеолитов и целенаправленно изменять их свойства применительно к решению поставленной задачи.

В настоящее время выделено более 30 минеральных видов и разновидностей природных цеолитов. Около половины их (эдингтонит, гарронит, брюстерит, гмеленит, югаваралит, бикитаит, левин и некоторые другие) по распространенности в природе относятся к категории редких и очень редких и представляют только минералогический интерес. Наиболее распространены анальцит, филлипсит, ломонтит, морденит, клиноптилолит и некоторые другие природные цеолиты (табл. 2). Из них жисмондин, сколецит, мезолит, томсонит, стильбит и натролит не образуют крупных концентраций и встречаются в виде легких рассеянных скоплений, утилизация которых как правило экономически нецелесообразна. Только анальцит, филлипсит, эрионит, шабазит, морденит, клиноптилолит и ломонтит формируют крупные месторождения с высокими содержаниями цеолита в породе. Следует отметить, что в последние годы появились сведения о повышенной канцерогенности эрионита. Если это свойство эрионита подтвердится, то ограничится его массовое использование.

Физико-химические и технологические свойства цеолитов (адсорбционные, молекулярно-ситовые, катионообменные, термо- и кислотостойкость и др.) во многом зависят от минерального вида цеолита, определяющего размер входных окон каркаса кристаллической решетки и внутрикристаллический объем микрополостей, занятых молекулами воды, а также отношение Si/Al и состав катионов. Эти характеристики для одного и того же минерального вида цеолита не строго постоянны и могут изменяться в определенных пределах (см. табл. 2). В общем случае отношение Si/Al в каркасе цеолитов в значительной мере определяет их термо- и кислотостойкость, в некоторой мере — катионообменные свойства; как правило, высококремнистые цеолиты (морденит, клиноптилолит и др.) с высокими значениями Si/Al (более 3,5) наиболее термо- и кислотостойки. Низкокремнистые цеолиты с отношением Si/Al 1–2,5 (филлипсит, ломонтит, жисмондин, натролит, сколецит, мезолит, томсонит, стильбит) обладают низкой термо- и кислотостойкостью. Они разрушаются при температурах, не превышающих как правило 300–400 °С, и поэтому не могут длительно работать в многоцикловых режимах адсорбционных технологий, поскольку быстрая их регенерация (удаление адсорбата) производится путем нагревания до 300–450 °С. Кроме того, низкотемпературные цеолиты не сохраняются в слабых растворах кислот и не могут использоваться в агрессивных средах, что ограничивает возможности их промышленных исследований. Проведенные лабораторно-экспериментальные исследования свидетельствуют о возможности применения анальцита и других низкокремнистых цеолитов для переработки с получением глинозема, содопродуктов и вяжущих материалов.

Основные характеристики наиболее распространенных природных цеолитов
По Г. Бреку, с изменениями и дополнениями

Название, идеализированный состав элементарной ячейки	Пределы изменения отношения Si/Al	Размеры входных окон структуры, нм	Термостойкость, °С	Кислотостойкость	Практическая значимость для адсорбционных и ионнообменных технологий
Анальцит — $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16} \cdot (\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	1,8–2,8	0,26*	500–700	0	Не имеет
Филлипсит — $(\text{K}, \text{Na})_{10} [(\text{AlO}_2)_{10} (\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	1,3–2,2	0,28×0,48 0,42×0,44	250–300	0	Изучается возможность использования для извлечения аммония и других ионов из растворов
Ломонтит — $\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_{16}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	1,75–2,28	0,26*	250–300	1	Не имеет
Жисмондин — $\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_8] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	1,12–1,49	0,31×0,44	250–300	0	То же
Эрионит — $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Na}_2) \cdot [(\text{AlO}_2)_9 \times (\text{SiO}_2)_2] 27 \text{H}_2\text{O}$	2,9–3,7	0,36×0,52	375–600	1	Уточняются данные о повышенной канцерогенности
Шабазит — $\text{Ca}_2 \cdot [(\text{AlO}_2)_4 \cdot (\text{SiO}_2)_8] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	1,6–3,8	0,37×0,42	500–700	1	Один из лучших природных адсорбентов в промышленных технологиях
Натролит — $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16} \cdot (\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	1,44 – 1,58	0,26×0,39	300–400	0	Не имеет
Сколецит — $\text{Ca}_8 [(\text{AlO}_2)_{16} \cdot (\text{SiO}_2)_{24}] 24 \text{H}_2\text{O}$	1,5	0,26×0,39	300–400	0	То же
Мезолит — $\text{Na}_{16} \text{Ca}_{16} \times [(\text{AlO}_2)_{48} (\text{SiO}_2)_{72}] \times 64 \text{H}_2\text{O}$	1,44–1,58	0,26×0,39	300–400	0	„
Томсонит — $\text{Na}_4 \text{Ca}_8 \times [(\text{AlO}_2)_{20} (\text{SiO}_2)_{20}] \times 24 \text{H}_2\text{O}$	1,0–1,1	0,26×0,39	250–350	0	„
Морденит — $\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8 \times (\text{SiO}_2)_{40}] 24 \text{H}_2\text{O}$	4,17–5,0	0,29×0,57	700–850	2	Обладает хорошими адсорбционными свойствами
Гейландит — $\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_8 \times (\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	2,47–3,73	0,4×0,55 0,41×0,62	300–400	2	Может использоваться в отдельных направлениях
Кунюптитолит — $\text{Na}_6 \times [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \times 24 \text{H}_2\text{O}$	4,25–5,25	0,41×0,42 0,4 ×0,55	450–800	2	Наиболее распространенный природный адсорбент промышленного значения; обладает хорошими ионнообменными свойствами
Стильбит (десмин) — $\text{Na}_2 \times \text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_{10} \times (\text{SiO}_2)_{26}] \times 28 \text{H}_2\text{O}$	2,47–3,85	0,41×0,62 0,27×0,57	250–300	1	Изучается возможность использования в отдельных направлениях

* Эффективный диаметр входных каналов.

Примечание. Кислотостойкость: 0 — неустойчивая (быстро разрушается в разбавленных кислотах); 1 — малоустойчивая; 2 — устойчивая.

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов определяются эффективным диаметром "окон" (каналов, соединяющих микропоры), которые, в свою очередь, зависят от геометрических размеров последних (см. табл. 2) и наличия в них обменных катионов. По значению эффективного диаметра "окон" цеолиты можно подразделить на три группы: узкопористые с размером эффективного диаметра "окон" 0,26 нм (анальцит, натролит, сколецит, мезолит, томсонит, филлипсит, ломонтит, гейландит, стильбит и др.); среднепористые с размером "окон" 0,35–0,43 нм (шабазит, эрионит, феррерит, клиноптилолит и др.) и широкопористые с размером "окон" 0,5 нм (фожазит, оффретит). Узкопористые цеолиты могут адсорбировать только молекулы размером не более 0,26 нм, т.е. в основном только пары воды. Средне- и широкопористые цеолиты могут адсорбировать молекулы значительно большего числа различных веществ.

Адсорбционные свойства природного цеолитового сырья помимо минерального вида цеолита и его содержания в породе обусловлены объемом двух типов пор, представленных микро- и макропорами (вторичная пористость). Микропористость почти полностью зависит от минерального вида цеолитовой фазы, точнее структуры и геометрии его кристаллической решетки. Наибольший (более 40 %) объем микропор внутрикристаллического пространства имеют шабазит и фожазит, обладающие самыми большими потенциальными значениями адсорбционной емкости. Несколько меньшим объемом микропор (30–40 %) характеризуются эрионит, клиноптилолит, гейландит, стильбит, томсонит, сколецит, мезолит и ломонтит, еще меньшим (менее 30 %) – морденит, натролит и анальцит. Макропористость (вторичная пористость) в основном определяется структурно-текстурными характеристиками цеолитовой породы, а также количеством и характером присутствующих нецеолитовых примесей. Эти примеси в той или иной мере могут экранировать поверхность цеолитовых микрокристаллитов, препятствовать проявлению адсорбционной способности и снижать адсорбционную емкость. Таким образом, при прочих равных условиях наилучшими адсорбентами являются цеолиты, содержащие шабазит, эрионит, клиноптилолит, морденит и некоторые низкокремнистые цеолиты.

Наибольшую катионообменную способность (до 150 мг-экв/100г) имеют филлипситовые породы, несколько меньшую (до 80–90 мг-экв/100 г) – клиноптилолитовые и морденитовые и еще меньшую – шабазитовые породы. На катионообменную способность влияет набор обменных катионов в цеолите: максимальной обменной емкостью обладают цеолиты существенно натриевого состава, меньшей – калиевого и кальциевого. Кроме того, следует иметь в виду, что процесс катионного обмена затрудняется и может блокироваться полностью в узкопористых цеолитах (анальцит, натролит, ломонтит и др.).

Природные цеолиты – широко распространенные минералы. Они встречаются в различных типах осадочных, вулканогенных, гидротер-

мально-метасоматических, метаморфических и магматических пород. В большинстве случаев они наблюдаются в виде рассеянной вкрапленности в породах, вследствие чего их извлечение затруднено и экономически нецелесообразно. Как отмечалось, крупные промышленные месторождения с высоким содержанием цеолитов в породе образуют анальцит, клиноптилолит, морденит, эрионит, шабазит, филлипсит и ломонтит. Из них анальцит и ломонтит относятся к низкокремнистым, узкопористым цеолитам и по полезным свойствам (адсорбционная способность, кислотостойкость, термоустойчивость и др.) не удовлетворяют требованиям большинства промышленных адсорбционных, молекулярно-ситовых и катионнообменных технологий. Применение эрионита, как отмечалось, может иметь серьезные ограничения по санитарно-гигиеническим требованиям. Таким образом, в настоящее время из известных в природе более 30 минеральных видов и разновидностей цеолитов полностью удовлетворяют требованиям, необходимым для промышленного использования в адсорбционных и других перечисленных технологиях, шабазит, клиноптилолит, морденит, а для отдельных направлений и филлипсит. Продолжаются исследования по определению возможностей применения в отдельных конкретных направлениях анальцита и других низкокремнистых цеолитов.

Природное цеолитовое сырье представляет собой горные породы, содержащие цеолиты (шабазит, клиноптилолит, морденит, в отдельных случаях филлипсит или другие минеральные виды цеолитов) в количестве от 40–50 до 90 % и более*. Кроме цеолитов в качестве примесей в том или ином количестве могут присутствовать монтмориллонит, кристобалит, биотит, кварц, полевые шпаты, обломки эффузивных и осадочных пород и остатки не замещенного цеолитами вулканического стекла. Такие цеолитсодержащие горные породы в дробленном и разделенном на определенные фракции виде являются товарными продуктами, которые в большинстве случаев без дополнительной обработки используют в промышленности и сельском хозяйстве. Отдельные партии цеолитового сырья по требованию заказчика могут подвергаться обогащению, дополнительной обработке, например, модифицироваться путем воздействия различными реактивами. Однако обогащение и дополнительная обработка резко увеличивают стоимость товарной продукции, в результате чего природные цеолиты в значительной степени теряют свое главное преимущество перед синтетическими цеолитами — низкую стоимость.

* В настоящей работе приняты следующие значения специальных терминов: цеолитовые руды — породы, содержащие цеолиты промышленного типа (шабазит, клиноптилолит, морденит, филлипсит) в количестве более 20–40 %, в такой форме, которая удовлетворяет требованиям для практического их использования. Цеолитовые породы — образования, сложенные в основном (50 % и более) цеолитами.

Термин цеолитсодержащие породы имеет широкое значение и определяет горные породы, содержащие цеолитовые минералы в количествах, позволяющих проводить их надежную диагностику визуальными, рентгеноструктурными или другими методами.

В некоторых крупномасштабных производствах (стройматериалы, земледелие, охрана окружающей среды) достаточно эффективны и более бедные цеолитсодержащие породы с содержанием цеолитов 10–40 %*.

Типы цеолитовых руд классифицируются по минеральному виду цеолита (табл. 3). Руды клиноптилолитового типа наиболее распространены как в СССР, так и за рубежом. Они составляют большинство месторождений цеолитовых руд в СССР: Сокирницкое (Закарпатье), Тедзамское, Айдагское (Закавказье), Лютогское (Сахалин) и т.д. По химическому составу и некоторым физико-химическим свойствам клиноптилолитовые руды этого типа подразделяются на четыре подтипа: щелочной; щелочноземельный клиноптилолитовых руд*; монтмориллонит-клиноптилолитовый и морденит-клиноптилолитовый. Первый из них несколько более кремнистый, по составу обменных катионов существенно натриевый или натриево-кальциевый $[(Na + K/Ca - Mg < 1)]$; второй существенно кальциевый $[(Na + K/Ca + Mg < 1)]$, и менее термоустойчив, чем первый. Руды монтмориллонит-клиноптилолитового подтипа в виде отдельных залежей встречаются на некоторых месторождениях собственно клиноптилолитового типа, а иногда образуют самостоятельные концентрации (Иркутское и Бадарминское проявления, Сибирь). Для руд этого подтипа характерно присутствие монтмориллонита как породообразующего минерала в количествах, равных или превышающих содержания клиноптилолита (20–40 % и более). Поскольку минералы монтмориллонитовой группы, как и цеолиты, в определенной степени проявляют адсорбционные и ионнообменные качества, то их технологические свойства для некоторых направлений использования (очистка газов от диоксида серы, сельское хозяйство и т.д.) могут быть приемлемыми.

Морденит-клиноптилолитовые руды характерны для комплексных перлит-цеолитовых месторождений (отдельные участки Холинского, Чугуевского, Ягоднинского месторождений; Забайкалье, Дальний Восток), а также для отдельных месторождений в районах развития преимущественно клиноптилолитовых руд (Водишкое, Закарпатье; Лениноканское, Закавказье и др.). В рудах этого подтипа цеолиты представлены клиноптилолитом с примесью морденита (до 20–40 %). Суммарное содержание цеолитов составляет 30–95 %. По технологическим свойствам эти руды близки к щелочным клиноптилолитовым.

Руды морденитового типа (морденитовый и клиноптилолит-морденитовый подтипы) составляют ряд месторождений Крыма (Карадагское), Закавказья (Билавское, Башдизское, Истисучайское и др.), Забайкалья (Мухор-Талинское) и Курильских островов (Горячий Пляж). Цеолиты сложены в основном морденитом — наиболее термостойким цеолитом с

* Некоторые исследователи существенно кальциевую разновидность клиноптилолита относят к близкому по структуре гейландиту или к переходной гейландит-клиноптилолитовой разновидности. Поскольку критерии отличия клиноптилолита от микрокристаллического гейландита до сих пор дискуссионные и не общепринятые, то выделение вместо щелочноземельного особого подтипа гейландитовых руд в настоящее время нецелесообразно и преждевременно.

Тип	Подтип	Области применения	Промышленное значение	Примеры месторождений СССР
Клиноптилолитовый	Щелочной клиноптилолитовый	Адсорбционные, ионообменные процессы, растениеводство, животноводство, стройматериалы	Главнейший для СССР подтип цеолитовых руд	Сокиринское (Закарпатья)
	Щелочноземельный клиноптилолитовый	То же	В ряде районов СССР имеют важное значение	Петасское (Кузбасс)
	Монтмориллонит-клиноптилолитовый	Растениеводство, животноводство, стройматериалы, иногда адсорбционные процессы	Могут иметь значение в отдельных случаях	Отпелыные участки Носембинского (Армянская ССР), Бадарминское (Восточная Сибирь)
	Морденит-клиноптилолитовый	Адсорбционные, ионообменные процессы, растениеводство, стройматериалы	В некоторых районах СССР имеют важное значение	Чугуевское (Приморье)
Морденитовый	Морденитовый	Адсорбционные, ионообменные процессы, стройматериалы	Могут иметь значение для некоторых направлений использования	Карадагское (Крым)
	Клиноптилолит-морденитовый	То же	То же	Кемерлинское (Азербайджанская ССР)
Шабазитовый	—	Адсорбционные, ионообменные процессы, стройматериалы	Имеет важное значение за рубежом	Кординское (Восточная Сибирь)
Филлипситовый	—	Ионообменные процессы, растениеводство, стройматериалы	Могут иметь значение для некоторых направлений использования	Ахалцхское (Грузинская ССР)

содержанием в породах 20–80 %. Установлена перспективность их использования для очистки отходящих кислых газов и сточных вод, углеводородов, производства кислорода и азота из воздуха, в цементной промышленности, гидрометаллургии, пищевой промышленности [33]. В Японии морденитовые руды широко применяют как в адсорбционных и ионнообменных процессах, так и в растениеводстве, животноводстве. По технологическим свойствам морденитовые руды мало отличаются от клиноптилолитовых. Различия проявляются лишь при использовании в адсорбционной технике, катализе и некоторых других направлениях.

Руды филлипситового типа имеются на Ахалцхском месторождении (Грузинская ССР), шабазитового типа – в некоторых месторождениях Восточной Сибири. Филлипситовые руды характеризуются высокой адсорбционной емкостью по парам воды и хорошими ионнообменными свойствами. Шабазитовые руды СССР (содержание шабазита 20–65 %) технологически мало изучены. Эти руды широко используют в США и Италии в нефтехимической промышленности как адсорбенты и катализаторы, для очистки сточных и радиоактивных вод, производстве цемента, как аккумуляторов солнечной энергии, в отопительных и охлаждающих системах.

Поскольку полезные свойства природного цеолитового сырья определяются преимущественно цеолитовой фазой, то цеолитовые руды по содержанию цеолитов подразделяются на богатые (70 % и более), рядовые или средние (40–70 %) и бедные (менее 40 %).

Богатые цеолитовые руды по многим параметрам отвечают требованиям, предъявляемым к синтетическим цеолитам, в которых связующая, нецеолитовая часть, составляет до 20–30 %. Руды этого типа, особенно термоустойчивые разности, могут заменить в адсорбционных и молекулярно-ситовых технологиях такие синтетические адсорбенты, как оксид алюминия, силикагели, цеолиты типа Na, X, NaA, KA, CaA и др. Месторождения, сложенные целиком богатыми рудами, редки (Шивиртуйское, Забайкалье; Хонгуруу, Якутия; Гейзерное, Камчатка); чаще всего такие руды встречаются в отдельных пластах или участках на месторождениях со средними рудами.

Наиболее распространены месторождения со средними по качеству рудами (Тедзамское, Грузинская ССР; Пегасское, Кузбасс; Холинское, Забайкалье и др.). Их использование эффективно во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства и при охране окружающей среды. Эти руды можно применять в тех же технологических процессах, что и богатые, если нет жестких ограничений по адсорбционной емкости, поскольку этот показатель у них ниже, чем у богатых руд.

Бедные цеолитовые руды технологически изучены недостаточно. По единичным испытаниям установлено, что иногда их можно с успехом применять в некоторых направлениях: для производства цемента, керамзита, в растениеводстве, охране окружающей среды и др.

Природные цеолиты промышленного значения (клиноптилолит, морденит, шабазит и некоторые другие) относятся к сырью многоцелевого назначения [15, 34]. В настоящее время наметились три основные области их применения: охрана окружающей среды, сельское хозяйство и промышленность.

В области охраны окружающей среды важнейшее направление использования природных цеолитов — обезвреживание отходящих газов промышленных предприятий путем извлечения оксидов серы. По данным В.И. Смоля, в СССР подобные очистительные установки разрабатываются для некоторых алюминиевых предприятий Сибири. Проведены также лабораторные технологические испытания по очистке природными цеолитами отходящих газов от оксидов азота и углекислого газа; имеются данные об эффективности их использования для удаления аммония при коксохимическом производстве, паров ртути и серной кислоты в заводских цехах.

Другое важное направление использования природных цеолитов в охране окружающей среды — очистка городских, промышленных и сельскохозяйственных сточных вод от аммонийного азота (в США этот процесс осуществляется в промышленных масштабах), токсичных ионов тяжелых металлов: меди, свинца, кадмия и других элементов, а также различных вредных компонентов (смазочные масла, нефтепродукты, капролактамы, трихлорэтилен и др.).

В качестве отдельного направления рассматривается применение природных цеолитов для очистки природных сред от радионуклидов: дезактивация почв и природных вод в очагах радиоактивного заражения, извлечения изотопов цезия и стронция из отходов атомных реакторов. В США и Великобритании работают промышленные установки по обезвреживанию радиоактивных отходов на основе клиноптилолита.

Сельское хозяйство является наиболее массовым потенциальным потребителем природных цеолитов. Наиболее эффективно их использование в животноводстве и птицеводстве как диетических кормовых добавок. Установлено, что добавление в корма 3—6 % клиноптилолита при откормке крупного рогатого скота, овец, свиней и птиц в большинстве случаев приводит к увеличению прироста на 3—5 %, снижению расхода кормов на 2—10 % и к существенному повышению сохранности поголовья. У взрослых животных повышается продуктивность. Положительное влияние цеолитов на организм животных обусловливается повышением перевариваемости и усвояемости пищи, улучшением обменных процессов, снижением концентраций токсичных компонентов и другими факторами. Природные цеолиты применяются также для улучшения гигиенических условий в животноводческих помещениях (при внесении цеолитов в подстилку снижаются концентрации аммиака и других вредных газов, неприятный запах в помещении) [32].

В земледелии природные цеолиты (клиноптилолит, в отдельных случаях другие цеолиты) используются в качестве мелиорантов для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Цеолиты в количестве от 0,2 до 10 т/га и более вносятся в почву с минеральными и органическими удобрениями или без них. По результатам многочисленных испытаний, проведенных в СССР и за рубежом, установлено, что природные цеолиты повышают урожайность зерновых на 5–15 %, овощных, плодовых и технических культур на 10–20 %, иногда до 50–80 %. Механизм действия природных цеолитов в качестве мелиорантов многообразен и до конца не исследован (увеличение проницаемости и водоудерживающей способности почв, снижение их кислотности, предохранение подвижных форм удобрений от вымывания путем их сорбции и др.). Природные цеолиты связывают в почве токсичные тяжелые металлы (свинец, кадмий, ртуть и др.) и препятствуют их поступлению в растения. В рыбоводстве цеолиты применяют для увеличения сохранности мальков (удаление из водной среды аммония, являющегося ядом для рыб).

Доказана также эффективность применения природных цеолитов в сельском хозяйстве для осушки влажного зерна, в качестве минерального субстрата в гидропонике, как антислеживателей удобрений и носителей ядохимикатов, для обработки экскрементов животных и птиц с получением удобрильных смесей и т.д.

В промышленности направления использования природных цеолитов наиболее разнообразны. В СССР (Айдагское, Карадагское, Ядринское месторождения), СФРЮ, Италии и других странах цеолитизированные вулканические породы ("трассы", "пуццоланы") в количествах до сотен тысяч тонн в год традиционно использовались в производстве высококачественных строительных цементов. Применение природных цеолитов как активных минеральных добавок в количестве 10–20 % увеличивает прочность цемента на 50–10 МПа. В СССР успешно испытаны цеолиты в производстве безусадочного тампонажного раствора и сухих отделочных минералполимерных смесей (белые цеолитизированные породы Айдагского месторождения). Экспериментально установлена пригодность цеолитсодержащих пород для производства керамзита марки 500 и керамзитового песка марки 620, а также строительной керамики.

Перспективно использование природных цеолитов как наполнителей фильтров для очистки высокоомутных вод для питьевого и промышленного водоснабжения. В Азербайджанской ССР на цеолитсодержащих породах Айдагского месторождения работает промышленная установка по очистке вод р. Куры; аналогичные установки проектируются в некоторых районах европейской части СССР.

На адсорбционных и молекулярно-ситовых свойствах природных цеолитов основаны широкие возможности их использования для осушки и очистки различных газов и жидкостей в газовой, нефтехимической и других отраслях промышленности, в частности для осушки природного газа при его подготовке для транспортировки в трубопроводах при

отрицательных температурах; технологического воздуха при органическом синтезе; углеводородов, пирогаза, хлористого метила, ксилольной и этилен-этановой фракций, хлора и других видов промежуточного сырья при производстве каучука, резин, пластмасс; маслофреоновых смесей в холодильниках; трансформаторного масла; брома и других жидкостей и газов; очистки углеводородов от сероорганических соединений. В США на природных цеолитах работают промышленные установки по очистке и осушке природного газа на газоперерабатывающем заводе (г. Лос-Анджелес) и для очистки метана. В СССР промышленные установки по осушке природного газа на природных цеолитах применялись на Миннибаевском и Азербайджанском газоперерабатывающих заводах.

Природные цеолиты можно использовать для получения кислорода и азота из воздуха, в качестве модифицирующих добавок и наполнителей при производстве резин, пластмасс и бумаги. Например, в 1976 г. в Японии использовано 50 тыс. т природных цеолитов как наполнителей высококачественной бумаги.

Кроме указанных направлений по опубликованным в зарубежной литературе данным и проведенным в СССР испытаниям, природные цеолиты можно применять и в других отраслях промышленности: как составную часть моющих средств, при производстве огнетушащих порошков, в качестве флотационного агента при обогащении полиметаллических руд, для утилизации солнечной энергии, при производстве суперфосфатов, в качестве дезодорантов и чистящих паст, в парфюмерии, для очистки и осветления виноградных вин, соков, пива, для приготовления катализаторов для различных химических технологий. По данным Н.Ф. Челишева, Б.Г. Беренштейна и В.И. Смоля, цеолиты можно использовать для извлечения калия из морской воды, рубидия и цезия — из природных вод, рения — из отходящих газов предприятий цветной металлургии.

Требования промышленности к качеству природного цеолитового сырья по отдельным показателям определяются конкретным направлением использования. Как было показано, важнейшие полезные свойства (адсорбционные, ионнообменные, молекулярно-ситовые и др.) обусловлены главным образом видом цеолитового минерала и его содержанием в породе. Свойства цеолитосодержащих пород не всегда связаны прямо пропорциональной зависимостью с содержанием в них цеолита. Эта зависимость осложняется за счет влияния ряда факторов, например, степени совершенствования кристаллической решетки, особенностей химического состава цеолита (отношение Si/Al , состава обменных катионов), характера вторичной пористости породы, а также состава и количества примесей. Тем не менее, для всех или почти всех направлений использования главнейшими требованиями к сырью являются минеральный вид цеолита и его содержание в породе.

При использовании природных цеолитов в промышленности в число основных могут включаться те или иные требования к физико-химичес-

Примерные требования к качеству клинцитилитовых и морденит-клинцитилитовых руд по основным направлениям их использования

Таблица 4

Показатели	Адсорбционные процессы	Питьевое водоснабжение и очистка сточных вод	Животноводство и птицеводство	Растениеводство
Содержание цеолитов в породе, % не менее	50 (70)*	50	50	40 ^{***}
Статическая влагоемкость при $PR_s = 0,4$; не менее	6	H/л ^{***}	H/л	H/л
Обменная емкость, мг-экв/100 г, не менее	H/л	То же	То же	0,5
Термостойкость при 400 °С за 4 ч, %	50-60	"	"	"
% сохранности кристалличности, не менее	1,5	1,5	"	H/л
Механическая прочность на раздавливание, МПа, не менее				То же
Насынная масса, г/см ³	0,8-1,2	0,8-1,2	"	"
Массовая доля вредных примесей, %, не более:	H/л	H/л	"	"
F	H/л	H/л	0,04-0,15	"
As	То же	То же	0,003-0,01	"
Pb	"	"	0,002-0,003	"
Hg	"	"	0,0002-0,0007	"
Cd	"	"	0,05	"
Массовая доля немагнитных примесей с острыми краями с размером частиц до 2 мм включительно, мг/кг, не более	"	"	100	"
Наличие металлических частиц с острыми краями	"	"	Не допускается	"
Фракции по размерности, мм	1-3; 3-6; 6-12	1-3; 3-5; 6-12; 10-20; 20-40; 40-60	0-1 (животноводство); 0,5-3 (птицеводство)	0-1 (открытый грунт); 0-12 (тепличное хозяйство)

* Для использования в промышленных процессах, предъявляющих повышенные требования к адсорбционной емкости цеолитов.

^{***} При получении положительного эффекта в растениеводстве можно использовать цеолитосодержащие породы с меньшими содержаниями цеолитов и ионнообменной способностью.

^{****} H/л — показатель не лимитируется.

ким и механическим свойствам: адсорбционной емкости, термоустойчивости, кислотостойкости, ионнообменной способности и др. Конкретный перечень дополнительных требований полностью определяется направлением использования цеолитосодержащих пород в регламенте конкретного потребителя. При применении в животноводстве и птицеводстве в качестве добавок в корма требования к цеолитовому сырью помимо минерального вида и содержания цеолита регламентируют в основном размер фракций, содержание токсичных микроэлементов и металлических частиц. Требования для применения цеолитового сырья в земледелии упрощаются и наряду с содержанием цеолита регламентируют фракционный состав и некоторые другие показатели.

Большинство действующих технических условий, определяющих требования к цеолитовому сырью, разработаны применительно к сырью конкретных месторождений и являются временными. Они составлены разными ведомствами-потребителями и даже по одним и тем же направлениям использования нередко различаются как по набору показателей-характеристик, так и по лимитируемым их значениям. Основные требования к качеству цеолитового сырья по основным группам направлений использования и технических условий обобщены в табл. 4.

В конце 70-х гг. добыча природных цеолитов за рубежом оценивалась в 300 тыс. тонн в год. В настоящее время их производят в США, Японии, Италии, ВР, ЧСФР, СФРЮ, НРБ, на Кубе и в некоторых других странах. В 1986 г. в США природные цеолиты добывали около 10 различных компаний, разрабатывающих месторождения шабазита (Боуи, шт. Аризона), клиноптилолита (Аш-Медоуз, Мад-Хилз, шт. Калифорния и др.) и морденита (Ром, Орегон, Истгейт, шт. Невада и др.). Ежегодная добыча некоторых из этих компаний достигла 50 000 т, а в целом по стране, вероятно, 200–300 тыс. тонн. В Японии, являющейся вторым из зарубежных стран крупным производителем природных цеолитов, различными фирмами разрабатывается также несколько месторождений (Итайя, Футацу и др.). В СССР в 1985 г. на трех месторождениях (Сокирница, Дзегви-Тедзамское и Айдагское) добывалось около 150 тыс. т цеолитового сырья в год. Мировая добыча природных цеолитов в 1986 г., видимо, превысила 1 млн т. По оценкам различных специалистов, в ближайшее время предполагается резкое увеличение спроса на природные цеолиты. В качестве наиболее крупных их потребителей называют сельское хозяйство (мелиорация почв, производство кормов), охрана окружающей среды и производство строительных материалов. Общие потребности народного хозяйства СССР к 1990–1995 гг. могут достигнуть 5–8 млн т цеолитового сырья в год.

Геолого-промышленные типы месторождений

Природные цеолиты — широко распространенные минералы приповерхностных частей литосферы и встречаются в ассоциации почти

со всеми типами осадочных, вулканогенно-осадочных, метаморфических и интрузивных пород. Они образуются из различных исходных материалов в результате эндогенных и экзогенных процессов: по алюмосиликатным гелям, вулканическому стеклу, биогенному и аморфному кремнезему, а также по цеолитам-предшественникам, полевым шпатам, глинистым и другим минералам.

Природные цеолиты по генетическим признакам подразделяются на следующие классы: кор выветривания, диагенетические, катагенетические, метаморфические, гидротермальные, позднемагматические и цеолиты астроблем (взрывных метеоритных кратеров) [24].

Цеолиты кор выветривания, метаморфические, большая часть гидротермальных (образующихся в условиях открытых систем), позднемагматические и астроблем в настоящее время практического значения не имеют, поскольку извлекаются в виде незначительных концентраций со сложным и невыдержанным распределением цеолитов и представлены преимущественно их непромышленными разновидностями (ломонтит, стильбит, анальцит и др.). Катагенетические цеолиты могут иметь региональное развитие в терригенных и вулканогенно-терригенных толщах с содержаниями в породах до 20–25 % (Тувинская впадина, Ленский угленосный бассейн). Однако они также представлены в основном ломонтитом ("ломонтитовые песчаники").

Все промышленные залежи цеолитовых руд по генетическим признакам являются диагенетическими или низкотемпературными гидротермально-метасоматическими, приуроченными в первом случае к вулканогенно-осадочным формациям, во втором — преимущественно к вулканогенным.

При формировании месторождений цеолитовых руд исходным материалом служили витрокластические, кристалловитрокластические, литокристалловитрокластические туфы, туффиты, реже туфобрекчии и туфолавы кислого, реже среднего, основного и щелочного состава, где цеолиты образовались по вулканическому стеклу в результате его реакций с поровыми растворами.

Залежи цеолитизированных туфов тяготеют к формациям областей кайнозойской и мезозойской складчатости, реже — тектоно-магматической активизации молодых и древних платформ (внутриконтинентальные рифтогенные структуры, окраинно-континентальные орогены, вулканические пояса, островные дуги), а в их пределах — к краевым, межгорным впадинам, грабенам и вулканотектоническим депрессиям. Месторождения сформировались по туфам, отложенным в морях, лагунах и озерах на расстоянии километры — первые десятки километров от источников пирокластического материала (палеовулканы) и реже — по субаэральным вулканогенным образованиям прижерловой и промежуточной фаций в сотнях метров — первых километрах от вулканических очагов.

Поскольку цеолиты являются метастабильными минералами, то их

видовое разнообразие и массовое количество довольно резко уменьшаются с удревнением вмещающих геологических формаций. Наиболее древние залежи промышленных цеолитов (клиноптилолита) выявлены в СССР и имеют девонский возраст, но наиболее широко они развиты среди позднемезозойских и кайнозойских отложений.

По формационно-генетическим критериям и другим признакам выделяют два основных генетических типа промышленных месторождений цеолитов, подразделяемых на подтипы (табл. 5).

Месторождения вулканогенно-осадочного (диагенетического) типа имеют основное значение для СССР и других стран. Образуются они в результате широко распространенного процесса цеолитизации водноотложенных пепловых туфов и туффитов при диагенезе. Месторождения этого типа подразделяются на раннедиагенетический и позднедиагенетический подтипы.

Раннедиагенетические месторождения (высокощелочных обстановок) широко развиты в западной части США и в Центральной Италии, где приурочены к эоцен-четвертичным вулканогенно-осадочным и вулканогенным отложениям. Для цеолитов этих месторождений характерны высокие скорости их образования (тысячи — десятки тысяч лет), обусловленные повышенной щелочностью растворов, и небольшие глубины захоронения осадков — до десятков метров. По условиям накопления и исходному материалу месторождения этого подтипа подразделяются на две группы: 1) образованные по кислым и 2) по щелочным вулканитам.

К раннедиагенетическим месторождениям первой группы принадлежат месторождения западной части США, тяготеющие к отложениям соляно-щелочных озер. Исходным материалом для цеолитообразования служили кислые пепловые туфы. Характерно видовое разнообразие формирующихся цеолитов: клиноптилолит, шабазит, морденит, филлипсит, эрионит и др. Залежи цеолитовых руд имеют пластовую форму и мощность от десятков сантиметров до первых метров при содержании цеолитов 40—80 %, иногда до 95 %. Запасы цеолитового сырья могут достигать десятков миллионов тонн. В некоторых случаях цеолитам сопутствует содовая и борная минерализация.

Раннедиагенетические месторождения второй группы известны в центральной части Италии и локализованы в полях континентальных пемзово-пепловых отложений щелочного состава (в основном трахитовым туфам). Цеолиты формируются в результате взаимодействия пирокластического материала с просачивающейся метеорной водой и грунтовыми водами, приобретающими щелочной характер и высокую минерализацию за счет растворения части вулканического стекла и щелочных полевых шпатов вышележащих рыхлых пеплов. Цеолиты представлены шабазитом и филлипситом с содержанием в породах 50—70 %. Залежи цеолитов имеют пластовую и пластообразную форму и мощность в десятки метров при площадях распространения до сотен квадратных километров.

Генетическая классификация промышленных месторождений цеолитовых руд

Промысленно-генетический тип, под-тип	Группа	Минеральный тип руды	Среднее содержание цеолитов в рудах, %	Качество руд
Вулканогенно-осадочный: раннедиагенетический (высокощелочных обстановок)	По кислым вулканитам	Шабазитовый, клиноптилолитовый, реже филлипситовый, иногда морденитовый	40–80	Выдержанное
	По щелочным вулканитам	Шабазитовый, филлипситовый	50–70	Сравнительно выдержанное
	По кислым, иногда средним, в единичных случаях основным вулканитам	Клиноптилолитовый, реже морденитовый, иногда филлипситовый,	50–70	Выдержанное
Вулканогенный: гидротермально-метасоматический	По кислым вулканитам	Клиноптилолитовый, реже морденитовый	30–70	Сравнительно выдержанное или невыдержанное
	По основным вулканитам	Шабазитовый	50–60	То же

Примечание. Направления использования: А — адсорбенты; И — ионообменные материалы; Д — кормодобавки; У — кондиционирующие материалы.

Раннедиагенетические месторождения служат основным источником ценного цеолита — шабазита, используемого в ответственных технологических адсорбционных и других процессах. В СССР месторождения этого подтипа неизвестны.

Позднедиагенетические месторождения (нормальных по щелочности обстановок) имеют ведущее значение для СССР, стран Восточной Европы, Японии и др. Залежи цеолитизированных туфов связаны с каменноугольно-неогеновыми (иногда

Таблица 5

Формы и размеры рудных тел	Ориентировочные запасы, млн. т		Направления практического использования	Промышленное значение		Примеры месторождений
	рядовых	наиболее крупных		в СССР	за рубежом	

Пласты мощностью до нескольких метров и протяженностью до нескольких километров, иногда десятков километров	1-10	50-100	А, И, Ф	Не имеет	Значительное (США)	Боуи, Даркино (США)
Пластообразные тела мощностью в десятки метров и протяженностью до десятков километров	10-50	Более 100	А, И, Г, То же У	Ведущее	(Италия)	Кампанья, Лациум (Италия)
Пласты и линзы мощностью в несколько метров - десятки метров и протяженностью от сотен метров до десятков километров	10-100	Более 1000	А, И, Ф, У, Д	Ведущее	Ведущее	Сокирницкое, Тедзамское (СССР)
Пласто- и линзообразные тела мощностью в десятки, реже сотни метров и протяженностью от сотен метров до первых километров	10-100	Более 500	А, И, Ф, Г, У, Д	Значительное	Незначительное	Карадагское, Холинское (СССР)
Линзовидные тела мощностью в несколько метров - десятки метров и протяженностью до сотен метров	—	0,1	А	Не имеет	Не выявлены	Кординское (СССР)

обменики; Ф — фильтрующие материалы, наполнители; Г — гидравлические ма-

четвертичными) вулканогенно-осадочными морскими и континентальными формациями, где реакции преобразования вулканического стекла в цеолиты протекали во много раз медленнее, чем в высокощелочных обстановках формирования раннедиагенетических цеолитов. Цеолитизированные туфы ассоциируют с терригенными, туфогенными, реже карбонатными и эффузивными породами. Исходным материалом для образования цеолитов были пепловые туфы и туффиты кислого, иногда среднего, а в единичных случаях, возможно, основного состава. По кислым ту-

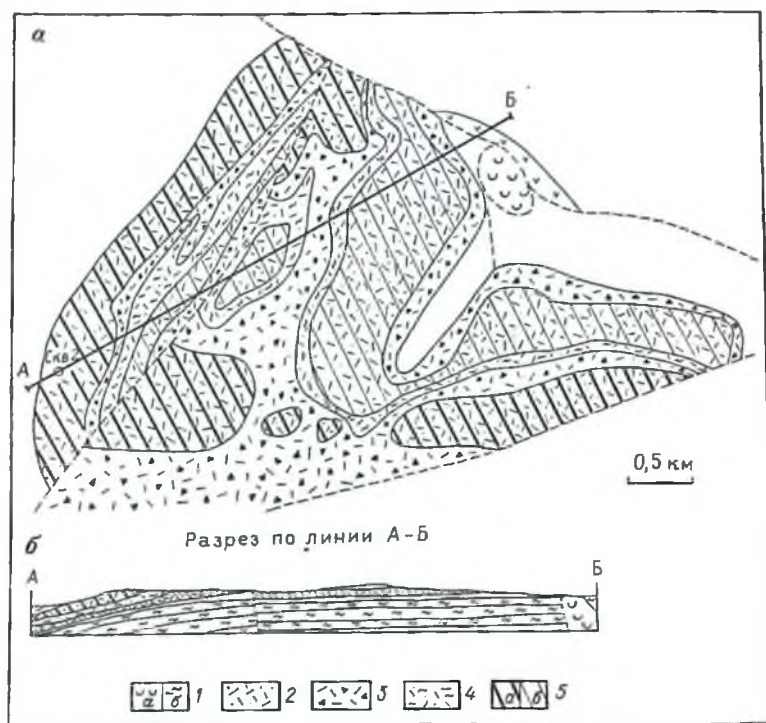


Рис. 1. Схематическая геологическая карта (а) и геологический разрез (б) Сокирницкого месторождения вулканогенно-осадочного типа. По Я.В. Маслякевичу, В.В. Высоцкому:

1 — подстилающие отложения терблинской и солотвинской свит миоцена: соли и соляные брекчии (а), карбонатные аргиллиты, прослои алевролитов, песчаников и туфов (б); 2, 3 — туфы плаггионолитовые: 2 — псаммито-пелитоалевролитовые витрокластические, 3 — грубопсаммито-псефитовые кристаллокластические; 4 — туфов аргиллиты, туффиты; 5 — залежи клиноптилолитовых руд (а — верхняя, б — нижняя)

фам формируются щелочные клиноптилолиты, реже морденит, по средним и основным — чаще щелочноземельные клиноптилолиты и иногда филлипсит. Залежи руд обычно имеют пластовую, иногда линзовидную форму с четкими, соответствующими литологическим, границами. Мощности тел составляют десятки—сотни миллионов тонн. Залежи цеолитовых руд иногда сопровождаются цеолит-бентонитовыми и бентонитовыми породами (рис. 1).

К типичным представителям месторождений этого подтипа в СССР относятся Сокирницкое (Закарпатье), Тедзамское (Грузинская ССР),

Айдагское (Азербайджанская ССР), Пегасское (Кузбасс), Лютогское (Сахалин) и др.

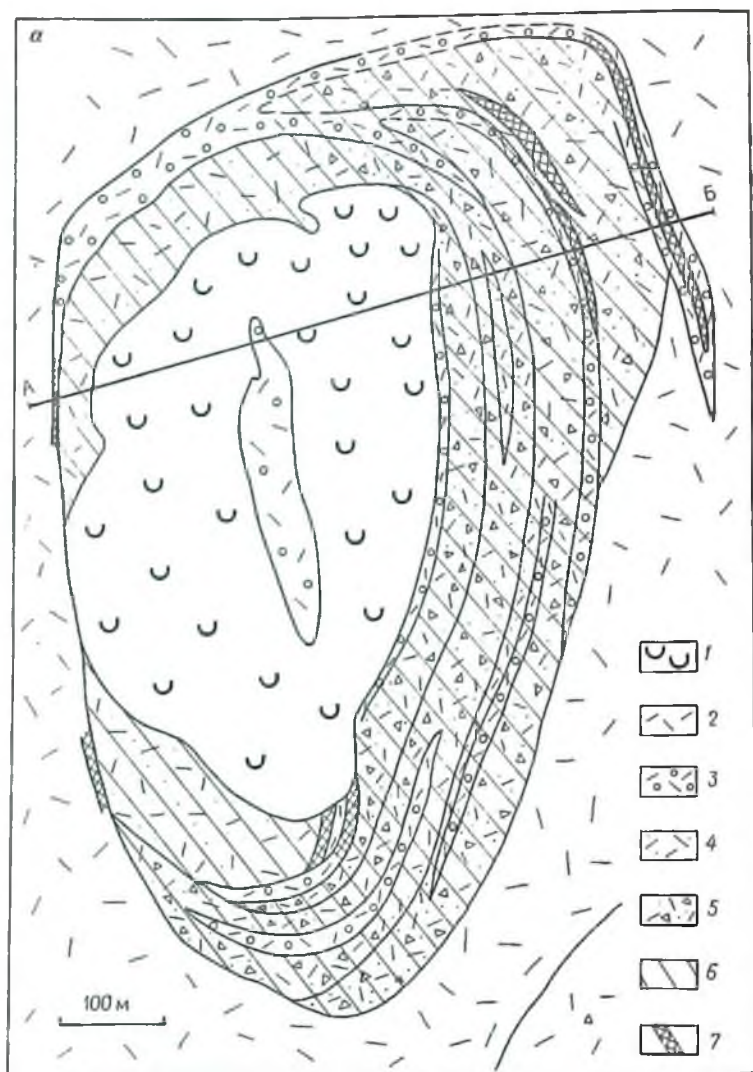
Месторождения вулканогенного типа (гидротермально-метасоматического подтипа) в балансе цеолитового сырья ряда районов СССР имеют важное значение.

Цеолитовые залежи накапливались в результате преобразования вулканического стекла субзаральных вулканогенных пород каменноугольно-неогенового возраста под воздействием пропитывающих низкотемпературных гидротермальных растворов и обычно ассоциируют с пепловыми и разнообломочными туфами, туфобрекчиями, туфолавами, перлитами, риолитами и базальтами. Исходным материалом для образования цеолитов служили пепловые и разнообломочные туфы, реже туфобрекчии дацит-риолитового, в единичных случаях базальтового состава. Залежи цеолитизированных пород имеют пласто- и линзообразную, иногда неправильную формы, нередко с неровными и нечеткими границами рудных тел мощностью от первых метров до первых сотен метров (чаще десятки метров) при протяженности от десятков метров до первых километров. Для месторождений этого типа характерны непостоянные содержания цеолитов: от 15 до 80 %. По кислым вулканитам образуются клиноптилолит, реже морденит, по основным — шабазит. Запасы месторождений оцениваются от десятков тысяч тонн (шабазитовые залежи Тунгусской синеклизы) до десятков—сотен миллионов тонн (клиноптилолитовые залежи). Среди месторождений этого типа особый интерес представляют комплексные перлит-цеолитовые, известные в Забайкалье и на Дальнем Востоке, — Холинское, Чугуевское, Ягоднинское и др. (рис. 2).

Приведенная промышленно-генетическая классификация месторождений цеолитовых руд в известной мере условна. Ряд вулканогенно-осадочных месторождений, по-видимому, сформировался в результате гидротермально-диагенетического преобразования витрокластического материала. Постепенные переходы существуют также между ранне- и позднедиагенетическими цеолитами.

Помимо месторождений двух основных промышленно-генетических типов в ближайшем будущем определенный интерес могут иметь также концентрации осадочных диагенетических цеолитов, возникающих по компонентам осадков невулканического происхождения и гидротермальных цеолитов миндалекаменных зон основных эффузивов.

Месторождения осадочных диагенетических цеолитов широко распространены в меловых—палеогеновых морских платформенных отложениях как СССР (юг и запад европейской части СССР, Зауралье), так и других стран. Цеолиты развивались при диагенезе за счет биогенного аморфного кремнезема и других высокорекреционных компонентов в глинисто-кремнистых, глинисто-карбонатных, глаукозит-кремнистых и других породах. Цеолиты представлены клиноптилолитом с содержанием в породах от нескольких процентов до 20—30 % при мощности пла-



Разрез по линии А-Б



Рис. 2. Схематическая геологическая карта (а) и разрез (б) Чугуевского перлит-цеолитового месторождения вулканогенного типа. По И.В. Трефиловой:

1—5 — отложения богоспольской свиты палеоцена: 1 — перлиты, 2 — риолиты, 3 — сферолитовые риолиты, 4 — туфы риолитов, 5 — туфобрекчии, туфолавы, лавобрекчии риолитов; 6 — интенсивно цеолитизированные породы (морденит-клиноптилолитовые руды); 7 — зоны дезинтеграции пород

тов до 15–20 м и протяженности в километры—десятки километров. Цеолитсодержащие породы могут стать перспективными как дешевые местные мелиоранты, для производства цемента, а в ряде случаев (цеолитоносные пески) и как источники цеолитового концентрата.

Месторождения гидротермальных миндалекаменных цеолитов связаны с широко распространенными в вулканических областях СССР кайнотипными потоками и покровами миндалекаменных трахибазальтов и трахиандезит-базальтов (Забайкалье, Нижнее Приамурье и др.). Цеолиты образовывались в миндалинах и обычно представлены несколькими минеральными видами, как промышленными (шабазит), так и не имеющими промышленного значения (анальцит, натролит, стильбит и др.). Суммарное содержание цеолитов в миндалекаменных эффузивах составляет от первых процентов до 30–40 % при площадях распространения до сотен квадратных километров. Методами дробления-рассева и электромагнитной сепарации сырье можно обогащать с получением 95 %-го полицеолитового концентрата, содержащего 50–90 % шабазита. Потенциальное промышленное значение этих месторождений заключается в возможности получения дефицитного шабазита для некоторых технологических процессов.

Сырьевая база природных цеолитов СССР

В настоящее время поисковые и разведочные работы по расширению сырьевой базы природных цеолитов СССР достигли значительного размаха. В различных регионах страны выявлено более 50 месторождений и проявлений цеолитовых руд с суммарными запасами и прогнозными ресурсами около 5 млрд т*, из них приходится (%): на клиноптилолитовые 69; монтмориллонит-клиноптилолитовые 0,4; морденит-клиноптилолитовые 18; морденитовые и клиноптилолит-морденитовые 12 и филлипситовые 0,5. По содержанию цеолитов (%) руды делятся на богатые (70–100), средние (40–70) и бедные (15–40) при следующих их соотношениях (%): 12, 73 и 15 соответственно (табл. 6).

Опыт изучения природных цеолитов свидетельствует, что в пределах различных тектонических регионов их месторождения и проявления локализируются в определенных вулканогенно-осадочных и вулканоген-

* В целом потенциальные ресурсы цеолитового сырья территории СССР оцениваются на два—три порядка выше.

Распределение ресурсов цеолитового сырья по цеолитоносным районам СССР (% от общесоюзных)

Цеолитоносный район	Запасы и прогнозные ресурсы цеолитовых руд	Качество цеолитовых руд							
		по содержанию цеолитов			по минеральным типам и подтипам				
		богатые	средние	бедные	Кл	Мм-Кл	Мр-Кл	Мр, Кл-Мр	Фл
Закарпатский	21	3	18	—	20	—	1	—	—
Крымский	5	—	2	3	—	—	—	5	—
Закавказский	25	—	25	—	17,5	—	2	5	0,5
Бадхызский	<1	—	<1	—	<1	—	—	—	—
Панфиловский	<1	—	—	<1	<1	—	—	—	—
Призайсанский	<1	—	<1	<1	<1	—	—	—	—
Кузбасский	3	—	3	—	3	—	—	—	—
Северо-Минусинский	10	—	—	10	10	—	—	—	—
Тунгусский	<1	—	—	<1	—	<1	—	—	—
Иркутский	<1	—	—	<1	—	<1	—	—	—
Кемлендский	2	2	—	—	2	—	—	—	—
Забайкальский	16	2	14	—	2	—	12	2	—
Монголо-Охотский	<1	—	—	<1	—	—	<1	—	—
Приморский	3	—	2	1	1	—	2	—	—
Охотско-Чукотский	2	—	2	—	2	—	—	—	—
Сахалинский	5	—	5	—	5	—	—	—	—
Курильский	<1	—	<1	—	—	—	—	<1	—
Камчатский	6	5	1	—	5	—	1	—	—

П р и м е ч а н и е. Минеральные типы и подтипы руд: Кл — клиноптилолитовый; Мм-Кл — монтмориллонит-клиноптилолитовый; Мр-Кл — морденит-клиноптилолитовый; Мр — морденитовый; Кл-Мр — клиноптилолит-морденитовый; Фл — филлипситовый.

ных формациях, которые принято выделять как цеолитоносные. Области распространения цеолитоносных формаций объединяются в цеолитоносные провинции, районы и площади. Всего на территории СССР выделено 18 основных цеолитоносных районов (рис. 3).

Закарпатский цеолитоносный район расположен в одноименной области Украинской ССР. Цеолитоносные формации имеют миоценовый возраст и развиты в пределах Солотвинской впадины Закарпатского внутреннего прогиба. Месторождения цеолитов (Сокиришское, Водицкое, Липчинское и др.) относятся к вулканогенно-осадочному типу и преимущественно сложены клиноптилолитовыми (Сокиришское), реже морденит-клиноптилолитовыми и морденитовыми (Водицкое, Липчинское) рудами. Суммарные запасы и прогнозные ресурсы цеолитового сырья района составляют более 1 млрд т, из них более 900 млн т приходится на крупнейшее в СССР Сокиришское месторождение, характе-

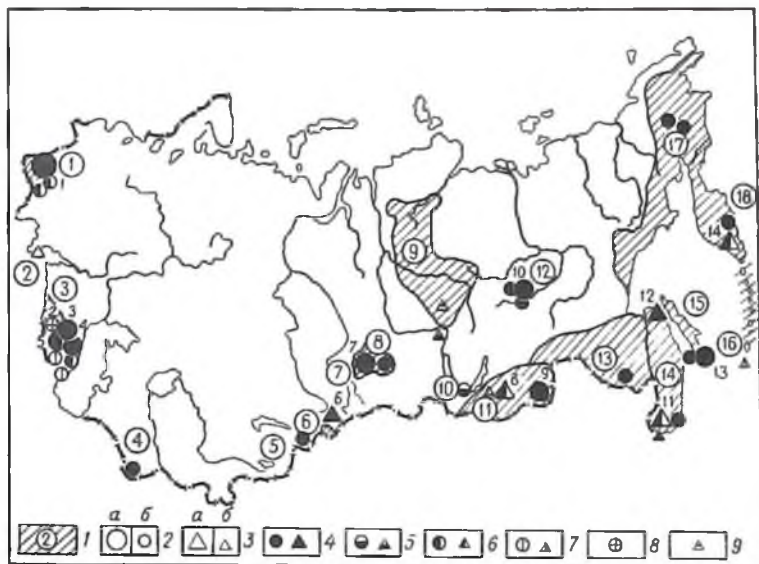


Рис. 3. Основные цеолитоносные районы и месторождения цеолитов на территории СССР:

1 — цеолитоносные районы (цифры в кружках): 1 — Закарпатский, 2 — Крымский, 3 — Закавказский, 4 — Бадхызский, 5 — Панфиловский, 6 — Призайсанский, 7 — Кузбасский, 8 — Северо-Минусинский, 9 — Тунгусский, 10 — Иркутский, 11 — Забайкальский, 12 — Кемпендяйский, 13 — Монголо-Охотский, 14 — Приморский, 15 — Сахалинский, 16 — Курильский, 17 — Охотско-Чукотский, 18 — Камчатский; 2, 3 — генетические типы месторождений цеолитовых руд: 2 — вулканогенно-осадочные (α — главнейшие, β — второстепенные), 3 — вулканогенные (α — главнейшие, β — второстепенные); 4–9 — минеральные типы руд: 4 — клиноптилолитовые, 5 — монтмориллонит-клиноптилолитовые, 6 — морденит-клиноптилолитовые, 7 — морденитовые, 8 — филлипситовые, 9 — шабазитовые. Месторождения: 1 — Сокиринское, 2 — Ахалцихское, 3 — Тедзавское, Дзегви, 4 — Айдагское, 5 — Ноябрьское, 6 — Тайжугенское, 7 — Пегасское, 8 — Холинское, 9 — Шивыртуйское, 10 — Хонгуруу, 11 — Чугуевское, 12 — Середочное, 13 — Лютогское, 14 — Ягоднинское

ризующееся благоприятным географо-экономическим положением и горно-техническими условиями эксплуатации [20].

Сокиринское месторождение расположено в зоне соляно-купольных структур Солотвинской впадины. В геологическом строении месторождения участвуют терригенно-туфогенные образования тересвинской (продуктивная толща) и солотвинской свит (подстилающая толща) тортонского возраста. Отложения солотвинской свиты представлены в основном терригенными образованиями (аргиллиты с прослоями алевролитов и песчаников с двумя–тремя горизонтами плагиориоли-

товых туфов). В продуктивной толще выделяются два подгоризонта плагионолитовых туфов, вмещающих нижнюю и верхнюю цеолитовые залежи. Разделяющий слой слагается туфоаргиллитами и туффитами со средней мощностью 15–20 м. Цеолитовые залежи характеризуются четко выраженной пластовой формой. Цеолиты сложены высококремнистым клиноптилолитом, содержание которого четко контролируется зерновым составом туфов.

В верхней залежи по содержанию цеолитов различают три технологических типа цеолитовых руд. Клиноптилолитовые руды типа "А" залегают в средней части залежи и приурочены к мелкопсаммитовым и алевроитовым туфам. Содержание клиноптилолита составляет 70–90 % и более (среднее 77 %). Мощность слоя изменяется от 18 до 35 м. Клиноптилолитовые руды типа "Б" залегают в верхней части залежи и приурочены к алевро-пелитовым и пелитовым разностям туфов. Содержание клиноптилолита 45–70 % (среднее 61 %) при мощности 19–25 м. Клиноптилолитовые руды типа "В" встречаются в основании рудной залежи и залегают в псаммитовых и мелкопсаммитовых разностях туфов. Содержание клиноптилолита 45–70 % (среднее 65 %). Мощность слоя варьирует от 10 до 17 м. Общая мощность верхней залежи клиноптилолитовых руд составляет в среднем 55–70 м.

Аналогичное строение имеет и нижняя залежь клиноптилолитовых руд. Общая мощность ее оценивается в 44–58 м, а среднее содержание клиноптилолита по залежи – 61–68 %.

Пластовая форма цеолитовых залежей выдержана по всему месторождению: до 4,5 км по простиранию и 2,5 км по падению. Углы падения пластов весьма постоянны и изменяются от 9 до 11°. Тектонические нарушения отмечаются лишь в зоне разломов, окаймляющих брахиструктуру.

В Крымском цеолитоносном районе известно гидротермально-метасоматическое Карадагское месторождение, локализованное в среднеюрских вулканитах одноименного вулканического массива и сложенное средними и бедными морденитовыми рудами с запасами и прогнозными ресурсами более 200 млн т. Месторождение расположено в пределах заповедника, поэтому недоступно для освоения.

Закавказский цеолитоносный район территориально охватывает Грузинскую ССР, Армянскую ССР и Азербайджанскую ССР. Цеолитоносные формации распространены в пределах мегантиклинория Малого Кавказа и имеют эоценовый (Аджаро-Триалетская, Еревано-Ордубадская зоны), палеоценовый (Талышская зона) и поздне меловой (Сомхето-Кафанская зона) возраст. По запасам и прогнозным ресурсам цеолитового сырья регион занимает ведущее место в стране (более 1200 млн т). В этом районе на сравнительно небольшой территории сосредоточено около 20 месторождений и проявлений цеолитов, относящихся к вулканогенно-осадочному типу и сложенных преимущественно клиноптилолитовыми, реже

клиноптилолит-морденитовыми и морденитовыми (месторождения Нахичеванской АССР и Талыша) рудами. Здесь же расположено единственное в СССР промышленное месторождение филлипситовых руд (Ахалцихское). По запасам, качеству сырья и условиям освоения важнейшими являются Тедзамское, Дзегви (Грузинская ССР), Айдагское (Азербайджанская ССР) и Ноемберянское (Армянская ССР) месторождения [9, 33].

Т е д з а м с к о е месторождение находится в центральной части Аджаро-Триалетской складчатой зоны на северном крыле одноименной антиклинали. Месторождение приурочено к среднезоновым продуктивным отложениям, подразделяющимся на нижнюю (слоистые пестроцветные туфопесчаники и аргиллиты) и верхнюю (туфобрекчии, туфы, туфопесчаники с прослоями аргиллитов) свиты.

Цеолитовые руды образовались по витрокластическим андезитовым туфам, характеризующимся пластовым и пластообразным залеганием. Нередко наблюдаются фациальные взаимоотношения туфов и туфопесчаников. Цеолиты представлены натрий-кальциевыми клиноптилолитами с содержанием в породах от 20 до 70–80 %.

На месторождении выделено 11 пластов клиноптилолитовых пород. На детально разведанном Восточном участке месторождения промышленный пласт клиноптилолитовых руд имеет мощность 29–44 м и протяженность 4,1 км. Среднее содержание клиноптилолита составляет 60 %. Углы падения пласта довольно изменчивы: от 20–35° до 60–80°. Разведанные запасы клиноптилолитовых руд по месторождению оцениваются в 25 млн т.

А й д а г с к о е месторождение расположено в пределах Сомхето-Кафанской зоны и локализовано в толще верхнемеловых (сантон-маастрихтских) карбонатных вулканогенно-осадочных отложений (туфы, известняки, вулканические брекчии, туфопесчаники, гравелиты). На наиболее изученном Айдагском участке цеолитизированные туфы слагают три горизонта. Цеолитовые руды наиболее перспективного верхнего горизонта образуют линзовидное тело мощностью 20–50 м и протяженностью до 2,5 км. Цеолиты представлены клиноптилолитом с содержанием в породе 40–80 % (среднее 65 %). Залегает под углами 20–60°, ее запасы и ресурсы оцениваются примерно в 300 млн т.

Н о е м б е р я н с к о е месторождение приурочено к карбонатно-терригенно-туфогенным отложениям сантон-кампанского возраста (Сомхето-Кафанская зона). На месторождении выделяются участки: Южный, Центральный, Новый, Новый Кохб и Северо-Западный, включающие от двух до семи пластов цеолитизированных туфов мощностью от 1 до 130 м (обычно первые десятки метров). Цеолиты сложены клиноптилолитом с содержанием в рудах 30–90 % (среднее 56 %). Пласты залегают моноклиinally с углами падения 10–25°. Прогнозные ресурсы цеолитового сырья составляют более 500 млн т. Характерной особенностью месторож-

дения является переслаивание цеолитовых пород с цеолит-бентонитовыми и бентонитовыми.

Бадхызский цеолитоносный район находится на юго-востоке Туркменской ССР. В районе известно небольшое Бадхызское месторождение клиноптилолитовых руд и несколько проявлений, приуроченных к эоценовым вулканогенно-осадочным отложениям. Бадхызское месторождение расположено в пределах заповедника и освоению не подлежит.

В Казахстане выделяются два цеолитоносных района: *Панфиловский* в Талды-Курганской и *Призайсанский* в Восточно-Казахстанской областях. В Панфиловском районе промышленная цеолитизация развита в верхнекаменноугольных — нижнепермских вулканогенно-осадочных образованиях Панфиловского метасинклинария. Выявленное здесь Койбынское месторождение сложено бедными клиноптилолитовыми рудами и имеет промежуточный гидротермально-диагенетический генезис [1]. В Призайсанском районе средние и бедные клиноптилолитовые руды гидротермально-метасоматического происхождения установлены на Тайжугенском месторождении активных минеральных добавок, приуроченном к нижнекаменноугольным вулканогенным образованиям Жарма-Саурской структурно-фациальной зоны. Суммарные прогнозные ресурсы цеолитового сырья Казахстана в настоящее время невелики.

Кузбасский цеолитоносный район охватывает одноименную впадину на юге Западной Сибири (Кемеровская обл.). Цеолитоносными являются нижнетриасовые трапповые образования, выполняющие Бунгарпскую брахисинклиналь, где выявлено одно крупное Пегасское месторождение цеолитов (более 100 млн т) [37].

Пегасское месторождение относится к вулканогенно-осадочному типу с возможно наложенной гидротермальной проработкой. Залежи цеолитов приурочены к отложениям верхнемальцевской свиты (базальтовые ипловыые туфы, туфоалевролиты, туфопесчаники, пласты базальтов). Всего выделено 11 пластов и прослоев цеолитизированных туфов, из которых наиболее перспективные пласты имеют среднюю мощность 6 и 4 м и протяженность более 8 км. Цеолиты представлены щелочноземельным клиноптилолитом со средним содержанием в породах 57 %. Пласты полого погружаются под углом 5—10° и характеризуются относительно простыми горно-техническими и гидрогеологическими условиями.

Северо-Минусинский цеолитоносный район расположен на юге Красноярского края в пределах Северо-Минусинской наложенной впадины. Цеолитизация развита в нижнекаменноугольных туфогенно-осадочных отложениях северного борта впадины, где выявлен ряд месторождений и проявлений цеолитов (Пашенское, Сырское и др.). По данным В.Т. Зорина и В.В. Власова, наиболее крупное Пашенское месторождение (500 млн т) сложено средними и бедными клиноптилолитовыми рудами и находится в благоприятных географо-экономических условиях.

Тунгусский цеолитоносный район охватывает области распространения нижнетриасовых трапповых вулканогенных и вулканогенно-осадочных образований Тунгусской синеклизы Средней и Восточной Сибири. В районе выявлены небольшие гидротермально-метасоматические проявления шабазитовых (Кординское, Чамбинское) и монтмориллонит-клиноптилолитовых руд (Бадарминское, Притрактовое) [40].

Установлена возможность промышленного использования монтмориллонит-клиноптилолитовых руд для охраны окружающей среды от загрязнения на предприятиях местной промышленности.

Иркутский цеолитоносный район соответствует площадям распространения юрских туфогенно-терригенных отложений Прииркутской впадины в предгорьях Восточных Саян. В районе выявлены проявления монтмориллонит-клиноптилолитовых пород вулканогенно-осадочного диагенетического происхождения (Иркутское и др.), могущих найти применение в отдельных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Кемпендяйский цеолитоносный район находится на западе Якутской АССР в бассейне среднего течения р. Вилуй. Цеолитоносными являются нижнекаменноугольные терригенно-карбонатно-туфогенные отложения, выполняющие Кемпендяйскую наложенную впадину. Выявленные месторождения и проявления (Хонгуруу, Соросское и др.) с суммарными запасами и ресурсами около 100 млн т сложены богатыми клиноптилолитовыми рудами и относятся к вулканогенно-осадочному диагенетическому типу [16].

Наиболее перспективно для освоения месторождение Хонгуруу, заключающее основную часть ресурсов цеолитовых руд района. Месторождение приурочено к отложениям намдырской и курунгурахской свит (пепловые туфы, алевролиты, известняки, доломиты и др.) и представлено четырьмя пластами цеолитизированных туфов (снизу вверх I, II, III и IV) мощностью соответственно 6–10, 3–8, 7–24 и 3–7 м и протяженностью 8 км. Цеолиты представлены клиноптилолитом с высоким средним содержанием (85 %). Цеолиты I пласта имеют существенно кальциевый состав, III пласта — существенно натриевый. Пласты моноклинально погружаются под углами 40–50°.

Забайкальский цеолитоносный район охватывает области распространения юрских и меловых вулканогенных и вулканогенно-осадочных формаций, выполняющих многочисленные мезозойские впадины и грабены Забайкальской рифтовой системы. В Бурятской АССР и Читинской области выявлен целый ряд месторождений и проявлений клиноптилолитовых, морденит-клиноптилолитовых и морденитовых руд среднеюрского–раннемелового возраста как вулканогенно-осадочного (Шивиртуйское), так и вулканогенного (Холинское, Мухор-Талинское) типов [17, 28]. В районе сосредоточены значительные ресурсы цеолитового сырья (до 800 млн т); на некоторых месторождениях можно совместно добывать цеолиты и перлиты.

Наиболее крупное и изученное месторождение цеолитов — Х о л и н с к о е. Оно расположено в Хуртейской впадине и приурочено к кислым вулканитам удинской свиты позднеюрского возраста (разнообломочные туфы, риолиты, перлиты, туфоконгломераты и др.). Пологозалегающая цеолитовая залежь сформировалась в результате гидротермально-метасоматической переработки туфов и лавобрекций и имеет среднюю мощность 60 м при площади развития более 5 км². Цеолиты представлены клиноптилолитом, иногда морденитом со средним содержанием в породах 58 %. Запасы и прогнозные ресурсы цеолитовых руд составляют 600 млн т. На месторождении помимо цеолитов добывают перлиты.

Монголо-Охотский цеолитоносный район соответствует центральной и восточной частям Монголо-Охотского складчатого пояса (Амурская обл., юг Якутской АССР, запад Хабаровского края). Цеолитизация связана с меловыми вулканогенными образованиями изолированных вулканических полей и вулканотектонических структур. В районе установлен ряд небольших проявлений бедных морденит-клиноптилолитовых и клиноптилолитовых руд гидротермально-метасоматического происхождения (Малый Хинган и др.). Одно из месторождений (Ядринское) эксплуатируется для получения активных минеральных добавок.

Приморский цеолитоносный район расположен на территории Приморского и юга Хабаровского краев. Цеолитизированы в основном палеогеновые вулканогенные, реже вулканогенно-осадочные отложения Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Месторождения и проявления цеолитового сырья сложены морденит-клиноптилолитовыми рудами и нередко парагенетически связаны с перлитами (Чугуевское, Новогородское) [3]. Генезис большинства цеолитовых залежей гидротермально-метасоматический. Запасы и прогнозные ресурсы выявленных месторождений цеолитов составляют более 100 млн т; для дальнейшего освоения наиболее перспективны Чугуевское (Южное Приморье) и Середочное (Северное Приморье, Сихотэ-Алинь) месторождения.

Чугуевское месторождение находится в пределах Главного антиклинория Сихотэ-Алиня и ассоциирует с палеоценовыми вулканическими породами (богопольская свита). Свита сложена кислыми пепловыми туфами, туфобрекциями, туфолавами и риолитами, перекрывающимися залежью перлитов. Цеолитизированы туфогенные породы. Мощность цеолитовой залежи достигает 60 м при размерах 0,5×0,8 км. Цеолиты представлены щелочным клиноптилолитом, реже морденитом с содержанием в породах 40–90 % (среднее 70 %). Месторождение благоприятно для комплексной разработки на цеолиты и перлиты.

Охотско-Чукотский цеолитоносный район занимает обширную территорию Магаданской области и северной части Хабаровского края. Цеолитизация связана преимущественно с верхнемеловыми субэвральными вулканитами Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и геосинклинальными терригенно-туфогенными отложениями Пенжинно-Анамырской и Корякской складчатых зон. В пределах центральной части Охотс-

ко Чукотского вулканогенного пояса выявлен ряд небольших проявлений морденит-клиноптилолитовых руд, имеющих гидротермально-метасоматическое происхождение. Промышленные залежи клиноптилолита (более 100 млн т) локализованы в Таловско-Майнском поднятии Пензино-Анадырской складчатой зоны (Пастбишное, Бачкинское месторождения) и относятся к вулканогенно-осадочному диагенетическому типу [25, 27].

Сахалинский цеолитоносный район охватывает территорию о-ва Сахалин. Диагенетическая цеолитизация широко развита в южной части Западно-Сахалинских гор и связана с миоценовыми терригенно-туфогенными отложениями (Лютогское, Чеховское и другие месторождения). Месторождения сложены клиноптилолитовыми рудами с запасами и прогнозными ресурсами около 300 млн т [25].

Наиболее благоприятно для освоения Лютогское месторождение. Оно связано с отложениями холмской и невельской свит (пепловые туфы, туффиты, туфоалевролиты и др.) и представлено 11 пластами цеолитизированных туфов мощностью от 1 до 12 м. Наиболее перспективны для освоения пласты Краснодонский и Большой Огоньковский, имеющие среднюю мощность 8 и 10 м соответственно при протяженности 17 и 20 км. Содержание клиноптилолита в породах составляет 50–80 % (среднее 65 %). Залегание пластов моноклинальное с углами падения от 15–20 до 40–80°. Развита разрывные нарушения с амплитудами до 300–500 м.

Курильский цеолитоносный район объединяет острова Малой и Большой Курильских гряд, где на цеолиты перспективны вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования неогенового возраста. Единственное проявление морденитовых руд (Горячий Пляж) выявлено на о-ве Кунашир и имеет гидротермально-метасоматическое происхождение [25].

Камчатский цеолитоносный район занимает территорию п-ова Камчатка. На западе полуострова регионально развиты неогеновые терригенно-туфогенные отложения, сопровождающиеся диагенетической клиноптилолитовой цеолитизацией (Воямпольское проявление). В восточном вулканическом поясе Камчатки залежи цеолитовых (морденит-клиноптилолитовых) руд связаны с субазральными вулканогенными образованиями неогена и имеют гидротермально-метасоматическое происхождение (Ягоднинское месторождение) [27]. Здесь в пределах Узонско-Гейзерной вулканотектонической депрессии выявлено наиболее молодое позднечетвертичное Гейзерное месторождение, сложенное богатыми (около 100 %) клиноптилолитовыми рудами и имеющее, видимо, гидротермально-диагенетический генезис [25]. Запасы и прогнозные ресурсы цеолитов района составляют 300 млн т.

По географо-экономическому положению, горно-техническим условиям, запасам и качеству руд наиболее благоприятно для освоения Ягоднинское месторождение, залегающее в вулканиках аллюви-

кой серии неогенового возраста (туфы, риолиты, перлиты и др.). Залежь цеолитизированных туфов подстилает перлиты и имеет мощность от 40 до 100 м при размерах 0,5х2,5 км. Породы имеют смешанный морденит-клиноптилолитовый состав (клиноптилолит преобладает) с содержанием цеолитов 40—90 % (среднее около 70 %). Прогнозные ресурсы цеолитового сырья составляют более 50 млн т.

Из приведенных данных следует, что запасы и прогнозные ресурсы цеолитового сырья распределены по стране весьма неравномерно. Основная их часть (около 50 %) сосредоточена в южных районах европейской части СССР (Закарпатье, Крым, Закавказье). На Восточный и Южный Казахстан, юг Западной и Средней Сибири, Забайкалье и запад Якутии приходится соответственно 1, 13, 16 и 2 % ресурсов цеолитовых руд. Около 17 % прогнозных ресурсов сосредоточено на Дальнем Востоке и Северо-Востоке СССР (Приморье, Сахалин, Чукотка и Камчатка). Имеются перспективы выявления промышленных залежей цеолитов в Таджикской ССР на севере Красноярского края, Амурской области, юге Якутской АССР, западе Хабаровского края. Отсутствуют месторождения цеолитовых руд, а перспективы их выявления считаются низкими или неясными в большинстве центральных, северных и восточных районов европейской части СССР, Урале, Западном и Центральном Казахстане, центральной и северной частях Западной Сибири.

С учетом масштабов, качества сырья, горно-технических условий, географо-экономического положения, а также степени геологической и технологической изученности, выделяется группа главнейших месторождений, освоение которых позволит создать основу сырьевой базы цеолитов страны и в значительной степени удовлетворить в них потребность народного хозяйства. К ним относятся месторождения Сокирницкое, Тедзамское, Дзегви, Айдагское, Ноемберянское, Тайжузгенское, Пегасское, Холинское, Хонгуруу, Чугуевское, Лютогское и Ягоднинское. Суммарные запасы и прогнозные ресурсы цеолитовых руд этих месторождений составляют 2,7 млрд т (55 % общесоюзных), из них на клиноптилолитовые приходится 2 млрд т и морденит-клиноптилолитовые — 0,7 млрд т.

Степень изученности качества и основных физико-химических свойств цеолитового сырья главнейших месторождений СССР неравнозначна. В этом отношении наиболее детальные сведения имеются по рудам месторождений Закарпатье и Закавказья (Сокирницкое, Тедзамское, Дзегви, Айдагское, Ноемберянское), в меньшей мере — Кузбасса, Забайкалья, Якутии, Приморья и Сахалина (Пегасское, Холинское, Хонгуруу, Чугуевское, Лютогское). Недостаточно изучено цеолитовое сырье Тайжузгенского (Казахская ССР) и Ягоднинского (Камчатка) месторождений. Различия физико-химических характеристик цеолитовых руд разных месторождений чаще всего малосущественны, однако по ряду свойств они могут быть дифференцированы, что позволяет отдавать предпочтение некоторым из них при использовании на практике для тех или иных целей (табл. 7).

Таблица 7

Усредненные составы и основные физико-химические характеристики
цеолитового сырья главнейших месторождений СССР

Состав и свойства	Месторождение					
	Сокир- ническое	Тедза- мское	Айдаг- ское	Ноембе- рянское	Тайжуз- генское	Пегас- ское
Минеральный тип руд	Кл	Кл	Кл	Кл	Кл	Кл
Среднее содержание цеолитов, %	68	67	65	56	55	57
Химический состав, %:						
SiO ₂	68,02	59,12	66,20	66,38	65,51	62,70
TiO ₂	0,11	0,32	0,23	0,20	0,20	0,28
Al ₂ O ₃	11,40	13,39	12,85	12,01	14,27	12,07
Fe ₂ O ₃	1,03	1,95	1,79	1,49	0,87	3,09
FeO	0,41	0,89	0,44	0,43	0,53	0,24
CaO	2,71	5,17	4,66	4,06	3,20	4,61
MgO	0,53	1,41	1,61	1,23	0,80	1,24
Na ₂ O	1,57	2,30	2,01	1,48	2,04	0,41
K ₂ O	3,01	1,46	2,21	1,87	2,83	1,16
SO ₃	0,32	0,22	0,11	0,45	0,07	0,01
MnO	0,06	0,07	0,06	0,01	0,04	0,01
H ₂ O	11,11	13,59	8,04	11,75	10,02	14,06
Si/Al	5,07	3,76	4,38	4,70	3,90	4,41
(Na + K)/(Ca + Mg)	1,85	0,92	0,91	0,85	1,64	0,33
Равновесная статическая адсорбция по парам воды при разных значениях P/P ₀ , %:						
0,001	3,40	2,86	1,62	3,30	5,93	4,10
0,4	7,13	7,90	7,43	7,63	6,44	6,15
1,0	9,15	10,30	9,77	10,19	7,84	8,57
Катионнообменная способ- ность, мг-экв/100г	52	109	106	64	23	45
Термоустойчивость, %	80	55	62	60	7	43
Кислотоустойчивость, %	78	73	56	65	23	79
Плотность, г/см ³	2,62	2,40	2,50	2,42	2,47	2,42
Объемная масса, г/см ³	1,42	1,56	1,42	1,38	2,31	1,94

П р и м е ч а н и я. 1. Минеральные типы и подтипы руд: Кл — клиноптилолитовый; Мр-Кл — морденит-клиноптилолитовый. 2. Катионнообменная способность вычислена по методике ВНИИгеолинеруда; термоустойчивость определялась после прокалывания при 400 °С в течение 4 ч, кислотоустойчивость — после обработки 1н. раствором HCl в условиях водяной бани в течение 4 ч (фракция 0,4–0,65 мм; Т/Ж=1:12).

Состав и свойства	Месторождение					
	Холинское	Хонгуруу		Чугуевское	Лютюгское	Ягоднинское
		I пласт	III пласт			
Минеральный тип руд	Мр-Кл	Кл	Кл	Мр-Кл	Кл	Мр-Кл
Среднее содержание цеолитов, %	58	88	80	61	65	60
Химический состав, %:						
SiO ₂	65,75	67,28	65,26	69,43	65,93	67,78
TiO ₂	0,07	0,12	0,14	0,08	0,37	0,16
Al ₂ O ₃	11,53	11,12	12,01	11,88	12,08	12,35
Fe ₂ O ₃	0,73	1,11	1,25	1,21	2,39	0,79
FeO	0,44	0,44	0,40	0,19	0,36	0,54
CaO	1,89	3,31	1,19	2,69	2,44	1,39
MgO	0,56	1,49	1,74	0,49	1,22	0,39
Na ₂ O	2,97	1,39	4,65	0,78	1,75	2,13
K ₂ O	3,19	1,00	1,20	3,22	2,13	3,90
SO ₃	0,07	0,01	0,01	сл.	0,03	0,01
MnO	0,18	сл.	сл.	сл.	0,05	0,07
H ₂ O	12,92	12,53	12,56	10,05	11,32	10,10
Si/Al	4,85	5,14	4,62	4,96	4,64	4,67
(Na + K)/(Ca + Mg)	3,45	0,36	2,44	1,56	1,64	4,35
Равновесная статическая адсорбция по парам воды при разных значениях P/P _g , %:						
0,001	3,45	1,72	1,59	1,92	2,22	3,35
0,4	8,89	7,81	9,30	7,54	7,89	8,12
1,0	14,64	9,33	11,64	12,04	10,01	10,55
Катионнообменная способность, мг-экв/100г	73	50	109	46	91	62
Термоустойчивость, %	84	38	62	90	52	100
Кислотоустойчивость, %	70	68	86	93	81	84
Плотность, г/см ³	2,38	2,41	2,43	2,38	2,38	2,43
Объемная масса, г/см ³	1,94	1,68	1,71	1,91	1,85	1,93

По химическому составу, во многом определяющему такие параметры цеолитовых руд, как термо- и кислотоустойчивость, катионнообменную способность и другие, выделяются высокремнистые руды ($Si/Al = 4,85-5,14$). К ним относятся цеолитовые породы Сокирницкого, Холинского, Чугуевского, Хонгуруу (I пласт) месторождений; низкремнистыми считаются руды Тедзамского, Дзегви и Тайжузгенского месторождений ($Si/Al = 3,76-3,90$). Щелочные катионы (натрий и калий) преобладают в рудах Сокирницкого, Тайжузгенского, Холинского, Хонгуруу (III пласт), Чугуевского, Лютюгского и Ягоднинского месторождений [$(Na + K)/(Ca + Mg) = 1,56-4,35$]. Щелочноземельные элементы (каль-

ший и магний) доминируют в рудах Пегасского и Хонгуруу (I пласт) месторождений $[(Na + K)/(Ca + Mg) = 0,33-0,36]$, в меньшей мере в Тедземского, Дзегви, Айдагского и Ноемберянского месторождений (0,85-0,92).

Адсорбционные свойства цеолитовых пород главнейших месторождений, изученные в статических условиях по парам воды, в целом близки. В области низких парциальных давлений более высокой активностью отличаются руды Сокирницкого, Ноемберянского, Тайжузгенского, Пегасского, Холинского и Ягоднинского месторождений (3,30-5,93 % при $P/P_s = 0,001$). Катионнообменная способность руд изменяется в значительных пределах. Максимальные значения этого параметра имеют руды Тедземского, Дзегви, Хонгуруу (III пласт) и Лютогского месторождений (92-109 мг-экв/100 г); минимальные - руды Тайжузгенского, Пегасского и Чугуевского месторождений (23-46 мг-экв/100 г).

Наиболее высокую термоустойчивость имеют цеолитовые руды Ягоднинского, Чугуевского, Холинского и Сокирницкого месторождений (степень сохранности кристаллической решетки при прокаливании 400 °С составляет 80-100 %); наименьшая термоустойчивость (7-43%) характерна для существенно кальциевых руд Тайжузгенского и Пегасского месторождений и I пласта месторождения Хонгуруу. Кислотоустойчивость цеолитовых руд главнейших месторождений довольно высокая (70-93 %), пониженные значения свойственны Айдагскому, Ноемберянскому и особенно Тайжузгенскому месторождениям (23-65 %). Плотность и объемная масса цеолитовых пород основных месторождений СССР близки и составляют соответственно 2,38-2,47 и 1,38-2,3 г/см³.

Технологическая изученность цеолитовых руд главнейших месторождений СССР недостаточна. Наиболее обоснованными технологическими испытаниями направлениями использования цеолитов как природных сорбентов выступают осушка и очистка природного газа, газов и жидкостей в органическом синтезе и химическом производстве, очисткаходящих газов от оксидов серы, элементарного кремния, а также сточных вод и фильтрование высокоомутных вод для питьевого водоснабжения. Исследования по применению природных цеолитов в других направлениях более эпизодичны и проведены обычно на лабораторном уровне. Из месторождений по масштабности и разнообразию технологической изученности выделяются Сокирницкое, Тедземское, Дзегви и Айдагское; менее изучены в этом отношении Ноемберянское, Пегасское, Холинское, Хонгуруу, Чугуевское и Лютогское; слабо изучены руды Ягоднинского и почти не изучены руды Тайжузгенского месторождений.

Общие сведения

Кремнистые породы, в составе которых преобладающая роль принадлежит опалу, кристобалиту и их промежуточным разностям, относятся к широко распространенным осадочным образованиям. По петрографическим признакам они четко подразделяются на две группы — сложенные преимущественно кремниевыми раковинками организмов (или их обломками) и представленные микрозернистым и глобулярным кремнеземом. В первую группу входят диатомиты, спонголиты, радиоляриты и силикофлагеллиты, во вторую — опоки и трепелы. Как адсорбционное сырье промышленный интерес представляют диатомиты, опоки и трепелы.

Диатомиты — мягкие легкие тонкопористые породы, сложенные в основном мельчайшими опаловыми раковинками (или их остатками) диатомовых водорослей. Их объемная масса в куске обычно не превышает 1 кг/м^3 и у лучших разностей составляет $0,5\text{--}0,7$ и даже $0,25\text{--}0,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, пористость достигает $70\text{--}75\%$. Окраска диатомитов белая, желтая, иногда темно-серая и буровато-серая, прочность обычно не превышает $2,5\text{--}3,0 \text{ МПа}$.

Опоки — легкие плотные тонкопористые породы, состоящие в основном из мельчайших (менее $0,005 \text{ мм}$) частиц кремнезема. Объемная масса составляет $(1,1\text{--}1,6) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, пористость достигает 55% . Прочность у нормальных разностей изменяется от 5 до 20 МПа , у выветрелых — от 3 до 7 МПа , у крепких, кремнеподобных составляет 150 МПа . Окраска опок от светло-серой до темно-серой.

Трепелы — легкие плотные тонкопористые породы, представленные в основном мельчайшими глобулярными зернами кремнезема. По внешнему виду они напоминают диатомиты. Окраска от светло-серой, почти белой, до желто-серой, буровато-серой, объемная масса варьирует от $0,7 \cdot 10^3$ до $1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, пористость — от 50 до 70% .

Рассматриваемые породы представляют собой однородную природную смесь ряда компонентов, обычно опалового кремнезема, глинистого и обломочного материала. В типичных "нормальных" породах пределы их вариаций (%) следующие: опалового кремнезема от 60 до 80 ; глинистого материала — от 10 до 40 ; песчано-алевритового — до 10 .

Опаловый кремнезем имеет первично-биогенную природу. Наблюдается непрерывный ряд его переходов от рентгеноаморфного опала через метастабильную фазу опал-кристобалита к неупорядоченному кристобалиту, далее к α -кристобалиту и α -кварцу. В диатомитах кремнезем, как правило, опаловый. Высокая его устойчивость к процессам раскристаллизации объясняется, в частности, наличием органиноминеральных защитных пленок на поверхности панцирей диатомей. В опоках и трепелах преобладают опал-кристобалит и α -кристобалит. Степень совершенства структу-

ры кристобалита отражает воздействие многих факторов — глубину процессов диа- и катагенеза, возраст отложений (время трансформации). На характер и скорость раскристаллизации опала влиял и состав сопутствующих компонентов. Свободные катионы глинистых минералов вызывали искажение структуры кристобалита, а в карбонатной среде формировался кристобалит с хорошо упорядоченной решеткой и т.д.

К минералам глинистой составляющей относятся монтмориллонит, бейделлит, гидрослюда и каолинит. Для трепелов и опок более характерны монтмориллонитовая, бейделлит-монтмориллонитовая и гидрослюдисто-монтмориллонитовая ассоциации, для диатомитов—каолинит-монтмориллонитовая и каолинит-гидрослюдистая. В составе пелитовой части опок и трепелов нередко в значительном количестве (до 20–30 %) присутствуют цеолиты из группы гейландит—клиноптилолит, в составе алевроит-псаммитовой части — глауконит.

В зависимости от особенностей минерального состава и количественного соотношения компонентов меняется и химический состав рассматриваемых пород. Содержание общего кремнезема в них обычно изменяется от 75 до 85 %; у диатомитов иногда достигает 90–93 %; Al_2O_3 — от 3 до 8 %, а в глинистых разностях и до 10–15 %; Fe_2O_3 — от 1,5 до 5 %; K_2O и Na_2O обычно не превышает 0,2–0,3 %; SO_3 — редко достигает 0,2–0,3 %. Диатомиты как правило некарбонатные, в опоках и трепелах содержание $CaCO_3$ может быть значительным, вплоть до их перехода в кремнистый мел и мергель.

Структурная характеристика. В соответствии с представлениями Н.Н. Грязева [18], опал-кристобалитовые породы по микроструктурной характеристике являются смешаннопористыми сорбентами и подразделяются на следующие характерные группы.

1. Относительно крупнопористые и трепеловидные опоки с эффективным диаметром пор от 8 до 11 нм и удельной поверхностью от $90 \cdot 10^3$ до $130 \cdot 10^3$ м²/кг.

2. Относительно мелкопористые опоки с диаметром пор менее 8 нм, но с большей удельной поверхностью — $100 \cdot 10^3$ м²/кг и более.

3. Трепелы и опоки мелкопористые с эффективным диаметром пор менее 6 нм и удельной поверхностью меньше $(90-60) \cdot 10^3$ м²/кг.

4. Диатомиты с небольшой удельной поверхностью $[(20-50) \cdot 10^3$ м²/кг] и большим количеством микро- и макропор (диаметр эффективных пор в области 3–5; 20–30 и 100 нм).

Результаты сравнительного анализа пористости опал-кристобалитовых пород свидетельствуют о существенных различиях характера кривых распределения пор по радиусам для различных их видов, генетических типов и месторождений. В целом опоки преимущественно мелко- и переходно-пористые сорбенты, а диатомиты и трепелы характеризуются большим числом макропор и пор переходного размера. В диатомитах это обусловлено особенностями тонкой структуры диатомовых панцирей, в трепелах — рыхлой упаковкой глобулей опала, слагающих породы.

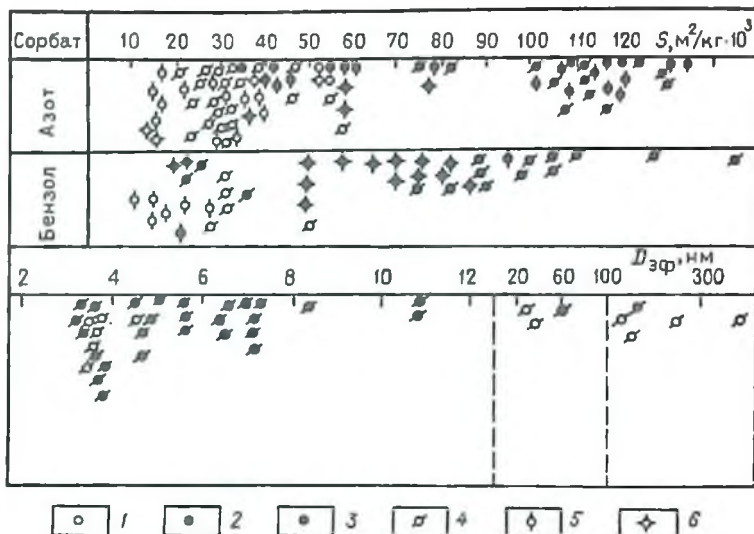


Рис. 4. Микроструктурные характеристики опал-кристобалитовых пород различных петрографических типов. По Н.Н. Грязеву, В.А. Копейкину, Т.В. Быкову и др.:

1 — диатомиты; 2 — трепела; 3 — опок; 4—6 — методы: 4 — БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), 5 — ГЮ (Гаркина и Юра), 6 — Киселева

По данным В.Т. Быкова, С.И. Сорокина, В.А. Забелина и других [18], сорбционную активность опал-кристобалитовых пород определяет число пор, переходных от макропор к порам молекулярных размеров (примерно 2—3 нм). Как правило развитой структурой переходных пор характеризуются опок; для некоторых образцов их объемы достигают $0,27 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$, а преобладающие радиусы переходных пор находятся в пределах 1,5—4,5 нм. Значительные объемы переходных пор свойственны и трепелам. В целом опок имеют и наибольшую удельную поверхность, обычно в пределах $(100\text{--}130) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$; у диатомитов удельная поверхность составляет $(15\text{--}50) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Некоторые представления о величинах удельной поверхности и пористости диатомитов, трепелов и опок дает рис. 4, составленный по данным разных авторов для месторождений различных генетических типов. При значительных вариациях показателей величин пористости и удельной поверхности в пределах конкретных месторождений они достаточно стабильны. Это, в частности, отмечено Н.Н. Грязевым, В.А. Копейкиным и Л.Н. Соляновой [18] на примере изучения диатомитов Инзенского месторождения, опок — Оськинского и Кременского.

Адсорбционные свойства. Процесс адсорбции опал-кристобалитовыми породами обусловлен характером взаимодействия (кислотно-основ-

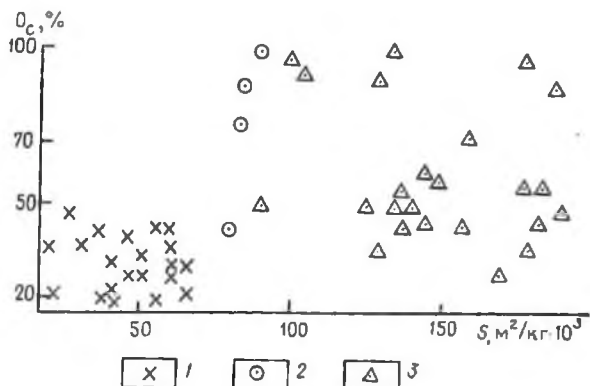


Рис. 5. Зависимость степени осветления O_c от величины удельной поверхности (S). По Н.Н. Грязеву и др.:

1 — диатомиты; 2 — трепела; 3 — опоки

ного типа) сорбата с гидроксилами адсорбента. О.М. Мдивнишвили отметил, что в кремнистых сорбентах, представленных в основном аморфным кремнеземом, ионнообменная способность связана с реакционной способностью силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и их числом, которое зависит от степени гидратированности кремнезема [22].

Адсорбционные свойства опал-кristобалитовых пород находятся в прямой зависимости от величины удельной поверхности и объема сорбционного пространства (рис. 5). Диатомиты, как правило, характеризуются большим объемом макропор; удельная поверхность находится в пределах $(25-65) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Опокам свойственна развитая поверхность переходных пор, что наряду с высокими показателями удельной поверхности обуславливает их высокую адсорбционную активность. Это позволило Н.Н. Грязеву и другим [18] разделить рассматриваемые породы по осветляющей способности на две группы:

1) диатомиты, величина осветления которых варьирует от 20 до 45 % при значении удельной поверхности $(20-65) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$;

2) опоки и трепелы, величина осветления которых изменяется в широких пределах — от 30 % и более до полного обесцвечивания при значениях удельной поверхности $(80-200) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ и более. Опоки, трепелы и диатомиты являются высокоэффективными сорбентами для осветления нефтепродуктов; для очистки технологических смазок более предпочтительны диатомиты.

Адсорбционная активность опал-кristобалитовых пород существенно возрастает при их термоактивации, приводящей к удалению адсорбированной воды и, соответственно, увеличению адсорбционного пространства. В соответствии с теоретическими разработками А.В. Кисниев, В.Т. Быкова, Н.Н. Грязева, С.И. Сорокина и других, а также опытными

данными, температуры активации должны быть не ниже 150°C и не выше 400°C (оптимальные $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$).

К настоящему времени получены многочисленные экспериментальные данные об эффективности использования опок, трепелов и диатомитов как адсорбентов при очистке нефтепродуктов, растительных масел, технологических смазок, костного жира, при регенерации автолов и т.д. По адсорбционным свойствам они сравнимы, а в некоторых случаях и превосходят такие общеизвестные отбеливающие земли, как гумбрин и флоридин. О высокой адсорбционной эффективности опок свидетельствует то, что с 1929 г. порошки, выработанные из опок Зикеевского месторождения, широко применяют на многих предприятиях страны. Среди отечественных отбеливающих материалов на удельный вес этих порошков приходится около 40 %. Имеется опыт промышленного использования опок и трепелов как сорбентов ряда других месторождений: Саринского, Балашейского, Керменинского и Пионерского.

Во ВНИИгеолнеруде выполнено сравнительное исследование адсорбционных свойств кремнистых пород основных месторождений Союза на примере осветления дистиллятного и остаточного масел [18]. В проведенных опытах расход сорбента составлял соответственно 5 и 10 %, температура контактирования -120°C , время контактирования — 10 мин. Дистиллятное масло использовали без разведения, остаточное — разбавляли бензином в соотношении 15:85. Результаты этих исследований приведены в табл. 8. Они свидетельствуют о хорошей осветляющей способности опок и трепелов и широких возможностях их использования в процессах регенерации и осветления различных масел. Лучшие показатели получены с опоками Зикеевского, Каменнаярского, Килачевско-Красногвардейского, Комсомольского, Кудукского и Шебунинского месторождений, трепелами Каменского, Кутейниковского и Успенского месторождений. Породы указанных месторождений характеризуются также наиболее высокими показателями удельной поверхности и предельно-адсорбционного объема пор (табл. 9).

Аналогичные работы по сравнительной оценке адсорбционной способности опал-кristобалитовых пород на примере осветления насыщенного раствора растворимых синтетических высокомолекулярных угольных кислот в дизельном топливе проведены на кафедре химии Саратовского политехнического института [18]. И в этом случае трепелы и опоки отмеченных месторождений имели хорошие адсорбционные свойства.

Практический интерес представляют исследования по отбеливанию соевого и хлопкового масел, очистке технологических смазок и желатины с помощью опал-кristобалитовых пород, позволившие наряду с отмеченными месторождениями выявить высокие адсорбционные свойства диатомитов Пионерского, Сенигилеевского, Кисатибского и Джрадорского месторождений [18].

Осушка газов и жидкостей. Одно из перспективных направлений — использование опал-кristобалитовых пород как осушителей. В промыш-

Сравнительные данные отбеливающих свойств
опал-кристобалитовых пород

Месторождение (район)	Порода	Оптическая плотность по ФЗК-М, г/см ³	
		дистиллятного масла	остаточного масла
Аппенковское (Ульяновская обл.)	Опока	1,28	—
Арзнинское (Армянская ССР)	Диатомит	1,41	—
Атсмарское (Мордовская АССР)	Опока	1,31	—
Баканское (Краснодарский край)	"	1,38	—
Балашейское (Куйбышевская обл.)	"	1,30	—
Красногвардейское (Свердловская обл.)	"	1,29—1,36	—
Дабужское (Калужская обл.)	Трепел	1,29	—
Зикеевское (Калужская обл.)	Опока	1,20—1,28	0,522
Каменское (Молдавская ССР)	Трепел	1,28	—
Каменноозерское (Казахская ССР)	Опока	1,20—1,31	—
Каменноярское (Астраханская обл.)	"	1,26	—
Килачевское (Свердловская обл.)	"	1,26—1,28	—
Комсомольское (Казахская ССР)	"	1,12—1,33	0,458
Кудукское (Казахская ССР)	"	1,21—1,23	0,523
Курынское (Свердловская обл.)	"	1,27—1,28	—
Кутейниковское (Украинская ССР)	Трепел	1,24	—
Ляховское (Ульяновская обл.)	Опока	1,26	—
Охотское (Сахалинская обл.)	"	—	0,525
Писанское (Свердловская обл.)	"	1,24	—
Туркестанское (Казахская ССР)	"	1,29	—
Успенское (Ростовская обл.)	Трепел	1,29	0,533
Фокинское (Брянская обл.)	Опока	1,23	—
Шебулинское (Сахалинская обл.)	"	1,35	0,467
Шиповское (Казахская ССР)	"	1,31	—
Гумбрийское (Грузинская ССР)	Бентони- товая гли- на	1,4	—
Огланлинское (Туркменская ССР)	То же	1,4	0,528

ленности в процессе осушки газов обычно применяют искусственные твердые и жидкие осушители. К наиболее распространенным твердым осушителям относятся алюмогель, активированный уголь, различные молекулярные сита и, особенно, силикагель. Однако в связи с высокой стоимостью их широкое применение в качестве осушителей ограничено. С.И. Сорокин и В.А. Забелин на основании результатов исследований впервые показали, что процесс адсорбции паров воды у опок близок к силикагелям. Этими авторами было также установлено, что наибольшее влияние на статическую активность в условиях динамической осушки потока имеет объем микропор опок, заполняемых при малых относительных потоках.

На основании результатов исследований, проведенных во ВНИИгеол-

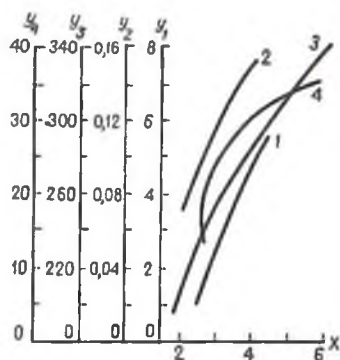
Удельные поверхности и предельно-адсорбционные объемы пор

Месторождения	Удельная поверхность, $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	Объем пор, $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$	
		общий	адсорбционный
Красногвардейское	145,3	0,30	0,25
	110,3	0,21	0,17
	126,4	0,18	0,14
	66,3	0,09	0,07
	128,2	0,17	0,13
Комсомольское	113,4	0,13	0,10
	94,8	0,15	0,12
	86,3	0,15	0,12
	120,9	0,22	0,18
	82,1	0,17	0,14
Кудукское	107,1	0,19	0,15
Саринское	86,6	0,17	0,13
Каменноярское			
Балашейское			
Зикеевское			
Курынское			

неруде и Казанском химико-технологическом институте (КХТИ), было обнаружено, что опоки являются хорошими осушителями нефтяных и природных газов и по некоторым показателям даже превосходят силикагели. На основании лабораторных испытаний было показано, что опоки Каменноярского месторождения имеют динамическую влагоемкость от 3,7 до 5,6 % по массе, точка росы осушенного газа находилась на уровне $-60 - 70^\circ \text{C}$. При уменьшении влагосодержания осушаемого газа влагоемкость несколько снижается. Характерная особенность опок заключается в их устойчивости к капельной влаге. Компоненты попутного газа поглощаются опоккой меньше, чем силикагелем и легче удаляются в процессе регенерации. Существенное влияние на влагоемкость оказывает температура регенерации (рис. 6). При ее повышении от 200 до 300°C влагоемкость опок увеличивается на 40–50 %. При регенерации опок при температурах $250 - 300^\circ \text{C}$ на их поверхности не происходит заметного коксообразования, т.е. осушающая способность опок длительное время сохраняется стабильной. Возможность и эффективность применения каменноярских опок для осушки попутных нефтяных газов подтверждена полупромышленными испытаниями на Миннибаевском газоперерабатывающем заводе. При осушке нефтяных газов, прошедших гликолевомоноэтаноламиновую осушку, начальная влажность газа ($0,3 - 0,6 \text{ г/м}^3$), соответствующая точке росы $+5, +10^\circ \text{C}$, была понижена до точки росы $-50 - 70^\circ \text{C}$, при этом динамическая влагоемкость составила 4–5 %.

Наилучшими осушающими свойствами характеризуются опоки с высоким содержанием аморфного кремнезема, обладающие большим объемом микро- и переходных пор и высокой удельной поверхностью. При этом опоки должны быть однородными и достаточно прочными (механическая устойчивость) в технологическом процессе. В этом отноше-

Рис. 6. Зависимость влагосмкости (x) опок от влагосодержания (y_1 , кривая 1), скорости (y_2 , кривая 2) осушаемого газа, температуры (y_3 , кривая 3) и продолжительности (y_4 , кривая 4) регенерации. По данным Ф.Г. Гайнуллиной, У.Г. Дистанова и др.



нии уникальными по качеству следует считать опоки Каменноярского (Астраханская обл.) и Килачевско-Красногвардейского (Свердловская обл.) месторождений, которые можно рассматривать как крупные перспективные базы природных осушителей Союза, способных (учитывая и их дешевизну) конкурировать с такими осушителями, как искусственные силикагели, алюмогели и цеолиты.

Диатомиты, опоки и трепелы заслуживают внимания и как перспективные осушители жидких углеводородов. На основании проведенных в этом направлении исследований, в частности, установлено, что опоки Килачевского и Каменноярского месторождений позволяют снижать влагосодержание бензола.

Интересные результаты получены по обезвоживанию и обессоливанию нефтей с помощью диатомитов, опок и трепелов. При фильтрации нефтей через слой диатомита за счет разрушения нефтяных эмульсий происходит отделение воды от нефти. Например, полное обезвоживание нефтей Татарии достигнуто при их обработке 0,1 %-ным (от массы) диатомитом Инзенского месторождения, предварительно подсушенном при температуре 100–200 °С. Несколько худшие показатели получены при использовании опок Ляховского месторождения. Однако в связи с большой прочностью и малой размокаемостью при перколяционном способе процесса опоки могут оказаться предпочтительнее диатомитов.

Проблема осушки и обезвоживания жидких углеводородов, несомненно, заслуживает большого внимания и дальнейшего изучения.

Каталитические свойства. Н.З. Котелков, Н.Н. Грязев, Н.И. Кувшинова, Ф.А. Слисаренко, С.М. Раховская, В.Я. Карякин и другие изучили возможности применения опок, трепелов и диатомитов в качестве катализаторов. Анализ результатов этих исследований свидетельствует, что при очистке нефтепродуктов, контактных превращениях углеводородов, обессеривании дизельных топлив и других процессах опоки характеризуются высокой каталитической способностью и по степени активнос-

ти приближаются к синтетическим алюмосиликатным катализаторам [18]. Каталитическая активность прежде всего зависит от химического состава и адсорбционно-структурных свойств. По Н.И. Кувшиновой и Н.Н. Грязеву, активными каталитическими центрами на поверхности опок, по-видимому, являются алюмосиликатные комплексы. Каталитический процесс нередко совмещается с адсорбционным.

На основании результатов исследований, проведенных в НИИ Саратовского госуниверситета по контактным превращениям непредельных углеводородов на опоках Поволжья на примере изучения процессов превращения диаллила установлено, что по изомеризирующему действию они не уступают флорифину и оксиду алюминия, а по полимеризующей способности намного превосходят их и приближаются к синтетическому алюмосиликату. При этом отмечено определенное преимущество опоки по сравнению с другими алюмосиликатами в отношении ее деполимеризующего влияния. При деполимеризации диизобутилена на активированном гумбрине при температуре 400 °С получен 17 %-ный выход изобутилена в расчете на исходное сырье, на синтетическом алюмосиликате — 10,5 %-ный, а на вольской опоке — 33,4 %-ный. К другим интересным результатам, в которых при химических превращениях опоки проявили высокие каталитические и адсорбционные свойства, можно отнести следующие: получение химически чистого кислорода из бертолетовой соли, дегидратация спиртов и облагораживание бензинов, регенерация автолов и очистка дизельных топлив от сероорганических соединений.

Не меньшее значение диатомиты приобретают как носители катализаторов; их применяют с солями Cu, V, Cr, Fe, Mo, Ni и других элементов в процессах окисления толуола, антрацена и спирта для ускорения полимеризации углеводородов (ацетилен, бутadiен и пр.). В реакциях синтеза гидрирования эффективны никель-кисельгуровые, кобальт-кисельгуровые катализаторы и т.д. Выбор структуры катализатора определяется характером технологического процесса и скоростями протекания реакций. По данным А.В. Киселева, Р.Г. Риттера, В.С. Удинцева, Б.И. Соловьева и других, для медленно протекающих реакций можно употреблять диатомиты с преобладающим размером пор менее 10 нм; для сульфованадиевых катализаторов в контактном производстве серной кислоты необходимы диатомиты с крупными порами (диаметр более 60 нм). Как носители катализаторов наиболее интересны диатомиты Киситибского (100–200 нм), Лапландского (180–300 нм), Джрадзорского, Атемарского (около 500 нм) и Инзенского (80–700 нм) месторождений. В частности, на основе диатомитов Киситибского месторождения выпускают высококачественные ванадиевые серноокислотные катализаторы.

Имеются данные о возможности получения эффективных фосфатоносных катализаторов на основе некоторых опок [18].

Фильтровальные свойства. В связи с высокой пористостью, кислотостойкостью и адсорбционной активностью диатомиты и трепелы от-

носятся к числу лучших природных материалов для получения фильтровальных порошков. Их успешно используют для очистки питьевых и промышленных вод, фильтрации сахарных сиропов, вина, пива и т.д. Имеются данные об использовании диатомовых фильтров для улавливания радиоактивных веществ из жидкостей.

Грязев Н.Н., Карякин В.Я. и другие выполнили исследования по очистке технологических смазок методом фильтрации с использованием диатомитов Инзенского, Лапландского и Кисатибского месторождений [18]. В частности показано, что асфальтово-смолистые вещества из технологических смазок хорошо удаляются с помощью инзенского диатомита и цеолита типа Са4; осветление технологических смазок инзенским и кисатибским диатомитом улучшается при повышении термической активации с 200 до 800 °С.

О высокой эффективности фильтровальных диатомитовых порошков свидетельствуют данные их производства в США, где из общего количества добываемого диатомита более 40 % идет на получение фильтровальной продукции, стоимость порошка составляет 200–250 дол/т.

В естественном, необработанном виде диатомитовые порошки как фильтровальные материалы обычно малопригодны. Их облагораживание производится путем удаления глинистого и песчаного материала (отмучиванием), вредных оксидов (прежде всего Fe_2O_3 и органики при обжиге с галогенидами) щелочных металлов или обработкой кислотами и растворами солей.

В настоящее время в СССР выпуск облагороженных диатомитовых порошков (фильтров, наполнителей) производится на базе диатомитов Кисатибского, Джрадзорского, Лапландского (Щучьего) и Забалуевского и трепелов — Первозвановского-Коноплянского месторождений. Их общий годовой выпуск достиг 40 тыс. т. Лучшими по качеству являются порошки первых трех месторождений, наиболее перспективной базой для расширения их выпуска служит Кисатибское месторождение. В качестве потенциальных баз фильтровальных материалов можно рассматривать и некоторые другие месторождения диатомитов — Рыбницкое, Атемарское, Ирбитское и Киргизско-Утесайское.

Наполнители и носители. Порошки диатомитов, опок и трепелов служат прекрасными наполнителями различных материалов, способствующих улучшению их физико-химических и механических свойств. Благодаря высокой удельной поверхности они могут вступать в хемсорбционное взаимодействие с массой изделия, образовывать с ней прочные связи и даже менять его свойства. Наиболее перспективны следующие направления промышленного использования порошков:

в качестве наполнителей масс, идущих на изготовление аккумуляторных банок и пресс-материалов, производство полимерных материалов и изделий;

в лакокрасочной промышленности для повышения прочности, вязкости и огнестойкости красок (анилин, ализарин, чернила и др.);

как наполнителей резин для повышения их прочности, износоустойчивости (при производстве шин, резиновой обуви и т.д.) и специальных сортов бумаг (фильтровальных и т.п.);

как наполнителей и носителей медицинских и химических препаратов, инсектицидов и микроудобрений.

В связи с высокими гидрофильными свойствами порошки естественных диатомитов и трепелов привлекают большое внимание и как кондиционирующие материалы для предотвращения слеживаемости пылеватых и зернистых удобрений и их гранулирования. По данным исследований, выполненных в Институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ), диатомиты обладают высокой гигроскопичностью, составляющей 6—12 ммоль/г·ч, влагоемкостью до 4—5,5 % и хорошей адгезионной способностью. Опыты, проведенные на удобрениях типа нитроаммофоски, нитрофоски и диаммонитрофоски, свидетельствуют, что диатомиты Кисатибского, Джерадзорского и Инзенского месторождений являются хорошими антислеживателями для сложных и комплексных минеральных удобрений при их использовании в качестве добавки в количестве 1—3 % от массы удобрений.

Известно применение порошков опок, трепелов и диатомитов и в некоторых других направлениях сельскохозяйственного производства — как средство для уничтожения амбарных насекомых, в качестве биостимулирующих кормовых добавок и др.

Применение в народном хозяйстве

Уникальные свойства диатомитов, опок и трепелов, а именно: высокое содержание активного кремнезема, тонкая пористость, термо- и кислотостойкость, адсорбционная способность, обусловили широкое их использование в различных отраслях народного хозяйства в качестве гидравлического, строительного, теплоизоляционного, отбеливающего сырья и т.д. Добыча диатомитов, опок и трепелов в СССР превзошла 5,1 млн. т в год, их активно применяют в 14 отраслях народного хозяйства. Наиболее емким потребителем служит цементная (75 %), теплоизоляционная и строительная (20 %) промышленность. Для получения порошковых адсорбционных и каталитических материалов, различных фильтров, носителей и наполнителей на переработку идет около 4 %. В перспективе потребность в порошковых материалах в СССР будет расти более быстрыми темпами. Об этом свидетельствуют, в частности, данные по структуре использования кремнистых пород в некоторых развитых зарубежных странах. Например, в США при общем уровне добычи диатомитов около 600—700 тыс. т в год 65 % расходуется для производства фильтровальных, адсорбционных порошков и катализаторов, 18—20 % — наполнителей. В Канаде для производства фильтров, сорбентов, наполнителей и катализаторов расходуется 35—38 % добываемых диатомитов, изоляционных материалов — 13—15 % и для целей опудривания — 45 %.

Для каждого направления промышленного использования разработаны свои требования к качеству сырья. Наиболее жесткие условия по содержанию глинистой составляющей, оксидов Al, Fe и других загрязняющих примесей предъявляются со стороны отраслей, потребляющих адсорбционные, каталитические и фильтровальные материалы. Так, например, для фильтровальных порошков и наполнителей технические условия предусматривают содержание в диатомитах и трепелах не более 2 % Fe_2O_3 , не более 5 % Al_2O_3 и не менее 85 % SiO_2 . Для адсорбционных порошков кондиционными являются опоки и трепелы с содержанием SiO_2 более 75 %, Fe_2O_3 — не менее 5 % и т.д. [20].

Для оценки качества сырья важными показателями являются объем и характер пористости. В адсорбционных и каталитических процессах применяют преимущественно опоки с высоким содержанием микропор и пор переходного размера с удельной поверхностью не менее $100 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. При оценке фильтровальных свойств диатомитов наряду с данными химического состава учитываются объем и размер макропор. Одним из показателей качества диатомитов служит число цельных кремниевых панцирей диатомей в 1 см^3 породы. У лучших разновидностей оно достигает 10–30 млн (Джрадзорское, Кисатибское, Масельское месторождения и др.). Этот показатель следует считать относительным, поскольку размер панцирей существенно изменяется — от 0,01 до 0,1 мм. Учитываются также прочностные свойства пород, выдержанность их в пределах продуктивного пласта и т.д.

Перечисленным показателям, как отмечалось, соответствуют диатомиты разрабатываемых Кисатибского, Джрадзорского, Щучьего, Инзенского (Забалуйского) месторождений и опоки — Зикеевского. Сравнительный анализ данных по минеральному составу и структурным характеристикам позволяет рекомендовать для производства высококачественной порошковой продукции опал-кristобалитовые породы и некоторых других месторождений Союза.

Геолого-промышленные типы месторождений

Формирование кремнистых осадков в геологической истории Земли происходило под влиянием различных факторов, из которых основными были физико-химические и динамические особенности бассейнов осадкообразования, тектонический режим, характер вулканической деятельности и климат, контролировавшие интенсивность поступления в бассейны растворенного кремнезема, особенности эволюции организмов—осадителей кремнезема, процессы диа-, ката- и гипергенеза, влияющие на характер трансформации состава и микроструктуры первично биогенного опала. Роль этих факторов во времени и в бассейнах различных структурно-фациальных зон проявлялась неоднозначно, что обусловило специфику особенностей распределения кремнистых осадков, приуроченности их месторождений к определенным стратиграфическим уровням и фор-

мациям. Выделяются следующие геолого-промышленные типы опал-кристобалитовых пород: морской осадочный (платформенный), морской вулканогенно-осадочный (геосинклинальный), озерный последниковых ландшафтов, озерный вулканических ландшафтов и гипергенный [11].

В платформенных областях накопление кремнистых осадков происходило в краевых участках морей. В прибрежных зонах они обогащались обломочным материалом и сменялись кварцевыми и кварц-глауконитовыми, нередко фосфатоносными песками, а к открытой части моря постепенно переходили в кремнистые глины и глинисто-карбонатные образования. При этом залежи диатомитов примыкали к устьям рек — зонам, характеризовавшимся интенсивным приносом поверхностными водами с суши растворенной кремнекислоты и других биогенных элементов.

Главной особенностью данного генетического типа является широкое площадное распространение кремнистых осадков при относительно небольших их мощностях (обычно до 20–30 м, редко до 100 м). К основным типам продуктивных формаций относятся терригенно-кремнистая и терригенно-карбонатно-кремнистая. Основной тип залежей — пластовый, менее характерен линзовидный.

В геосинклинальных областях осадочные опал-кристобалитовые породы связаны с отложениями туфогенно-кремнистых формаций, в строении которых также наблюдаются четкие закономерности. В краевых частях, примыкающих к древней суше, сложенной вулканическими образованиями, преобладают вулканические брекчии, песчано-туфогенно-терригенные и другие породы, отмечаются пласты и линзы лав, диатомитов, бентонитов, цеолитизированных туфов и т.д. В сторону более глубокой части моря они сменяются преимущественно туфово-кремнистыми породами, диатомитами, опоками, трепелами, туфодиатомитами и далее кремнисто-глинистыми и глинистыми образованиями.

Для рассматриваемого подтипа свойственны большие мощности продуктивных толщ (до 200 м и более) при сравнительно небольшом площадном их распространении, а также пластовая форма залежей.

В озерах платформ диатомиты обычно выполняют дно мелких, нередко заболоченных озер, заливов и ламбин. Мощность пластов, линз и гнезд редко превышает 10 м. Лучшие по качеству диатомиты отлагались там, где течения отсутствовали или были незначительны. Для отложений крупных озерных котловин вулканических областей типичны пласты и линзы диатомитов мощностью до 15 м (Воротанское, Кисатибское месторождения), для небольших озер — линзы мощностью до 8–10 м. К отличительной особенности последних при сравнительно небольших запасах сырья (крупнейшее Джрадзорское месторождение диатомитов имеет запасы 0,87 млн м³) относится их высокое качество.

Месторождения трепелов гипергенного типа формировались в результате процессов декарбонатизации карбонатно-кремнистых образований или же перемещения и переотложения кремнезема водами (в районах широкого распространения опаловых пород). Залежи имеют линзо-

видную, карманообразную формы, постепенные переходы с материнскими породами и мощность до 3–5 м.

Сырьевая база опал-кristобалитовых пород СССР

Советский Союз располагает крупнейшей сырьевой базой различных по качеству и свойствам кремнистых пород. К настоящему времени разведано 233 месторождения с запасами 1,9 млрд т. По данным ВНИИгеолнеруда, прогнозные ресурсы составляют около 80 млрд м³ (половина из них — диатомиты). На рис. 7 показано размещение основных месторождений и перспективных территорий опал-кristобалитовых пород СССР. Выделяются следующие перспективные провинции: Восточно-Европейская, Западно-Сибирская, Среднеазиатская, Кавказско-Карпатская, Северная, Дальневосточная и Тихоокеанская.



Рис. 7. Карта размещения перспективных территорий и основных месторождений опал-кristобалитовых пород СССР:

1–4 — перспективные территории: 1 — морского осадочного типа платформенных областей, 2 — морского вулканогенно-осадочного типа геосинклинальных областей, 3 — озерного типа областей вулканических ландшафтов, 4 — озерного типа областей постледниковых ландшафтов; 5–7 — месторождения: 5 — диатомитов, 6 — трепелов, 7 — опок (1 — Лапландское (Шучье), 2 — Сенатовское, 3 — Рыбницкое, 4 — Первоозновское, Коноплянское, 5 — Баканское, 6 — Кутейниковское, 7 — Мокрая Балка, 8 — Хотынецкое, 9 — Зикеевское, 10 — Атемарское, Инзенское и Забалуиское, 11 — Сентилеевское, 12 — Вольское, 13 — Каменнаярское, 14 — Кисатибское, 15 — Джрадрзорское, 16 — Воротанское, 17 — Киргизское и Утесайское, 18 — Кудукское, 19 — Саринское, 20 — Камышловское, 21 — Ирбитское, 22 — Килачевское, Красногвардейское, 23 — Пионерское, 24 — Шебунинское, 25 — Кермеинское)

Восточно-Европейская провинция соответствует южной, восточной и западной частям Восточно-Европейской платформы. Для нее характерно широкое развитие диатомитов, опок и трепелов. Продуктивными служат отложения от позднего альба до позднего миоцена; основные продуктивные горизонты связаны с отложениями сеномана, сантона, палеоцена и верхнего эоцена. Эта провинция включает Поволжскую, Среднерусскую, Украинскую, Южно-Уральскую и Большеземельскую субпровинции.

Поволжская субпровинция относится к числу наиболее перспективных и изученных на диатомиты и опоки. Основной продуктивный горизонт связан с отложениями нижнесызранских слоев палеоцена, значительные запасы опок и трепелов сосредоточены также в отложениях сантонского и коньякского ярусов. Перспективные площади выделяются в правобережной части Ульяновской и прилегающих районах Куйбышевской, Пензенской областей и Мордовской АССР, где сосредоточены основные залежи диатомитов и мощные толщи опок, а также в правобережной части Саратовской и Волгоградской областей и западнее г. Уральска.

В пределах субпровинции разведанные запасы месторождений диатомитов и опок составляют сотни миллионов тонн. Восемь месторождений (Инзенское, Забалуйское, Атемарское, Шарловское, Сентилеевское, Вольское, Алексеевское, Балашейское) разрабатываются для нужд теплоизоляционной, строительной и цементной промышленности. Забалуйское месторождение является крупной сырьевой базой для производства обогороженных порошков (филтровальных, наполнителей) среднего качества; общий их выпуск достиг 10 тыс. т в год. Опоки многих месторождений субпровинции служат кондиционным адсорбционным сырьем. В.А. Хохрякова, А.И. Архангельский, Б.А. Можаровский, В.С. Васильев и другие показали, что многие опоки при испытаниях на машинном и дистиллятном маслах, полугудроне и мазуте проявили отбеливающие свойства, близкие к зикеевской опоке и флоридину. Лучшие результаты получены с опоками Каменнаярского месторождения (обесцвечивание 85–93,6 % при 90,9 % у флоридина). На основании последующих исследований было подтверждено высокое качество каменнаярских опок не только как сорбентов, но и как естественных осушителей природных и нефтяных газов [18]. Для опок характерна очень высокая чистота — содержание растворимого SiO_2 преимущественно в форме опал-кристаллита составляет 70–75 %; глинистого материала — 20–30 %; обломочного — 1–3 %. Мощность продуктивной толщи в пределах месторождения оценивается в 30–35 м, качество по разрезу и простиранию чрезвычайно выдержано, разведанные и перспективные запасы района составляют десятки миллионов тонн. В 1975 г. в процессе детальной разведки опок по группе строительного сырья часть месторождения была оценена и как сорбционное сырье. Анализ вещественного состава и структурных особенностей свидетельствует о высоком качестве опок и диатомитов как сорбционного и филтровального сырья и ряда других месторожде-

ний региона, а именно: опок Балашейского, Вольского, Царевщинского, Оськинского, Алексеевского, диатомитов — Атемарского, Сengiлевского и других месторождений.

Среднерусская субпровинция охватывает центральные районы европейской части СССР и прилегающие районы Белоруссии. К основным продуктивным горизонтам относится коньяк-сантонский, с которым связаны многочисленные месторождения трепелов и опок. Для промышленного освоения наиболее интересна площадь к северу от г. Брянска, где выявлено крупнейшее в СССР Зикеевское месторождение отбеливающих и Фокинское гидравлических опок.

В пределах площади пласт опок и трепелов средней мощностью 6,2 м характеризуется большой протяженностью и выдержанностью. Качество опок высокое — содержание активного SiO_2 достигает в них 60—70 % глинистого материала — 20—30 %; обломочного — 3—5 %. Месторождение разрабатывается с 1931 г. заводом "Отбельземля", адсорбционные порошки которого используются многочисленными предприятиями страны для осветления минеральных масел, отбеливания парафина, регенерации трансформаторных масел, доочистки медицинского, парфюмерного масел и вазелина, как наполнителей асфальтопечковой массы при изготовлении аккумуляторных бачков и т.д. Общая добыча опок на месторождении достигла 40 тыс.т. Разведанные запасы и перспективные их ресурсы, по существу, неограниченны (сотни миллионов тонн). В пределах субпровинции разведаны также месторождения высококачественных трепелов, из которых для производства порошковых адсорбционных и фильтровальных материалов представляют интерес Хотынецкое, Матчино-Ресское и др.

Украинская субпровинция соответствует юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы. Месторождения опал-кристобалитовых пород связаны с различными горизонтами верхнемеловых и палеогеновых отложений и приурочены к склонам таких крупных структур, как Украинский щит, Донбасс и Днепровско-Донецкая впадина. Перспективные площади располагаются в склонах долины р. Днестра между городами Каменец-Подольск — Рыбница, юго-восточнее г. Кироваграда, в пределах южных и северных окраин Донбасса, восточной части Львовско-Люблинской впадины, где выявлены крупные месторождения трепелов, опок и диатомитов с высокими гидравлическими, теплоизоляционными и фильтровальными свойствами (месторождения Рыбницкое, Первозвановское, Коноплянское, Кутейниковское, Мокрая Балка, Рава-Русское).

Трепелы Коноплянского месторождения разрабатываются для получения облагороженных фильтровальных порошков среднего качества. Диатомиты Рыбницкого месторождения могут стать перспективной базой для производства высококачественных диатомитовых порошков.

Общие разведанные запасы трепелов, опок и диатомитов составляют около 200 млн м^3 , прогнозные оцениваются более чем в 1 млрд м^3 .

Южноуральская субпровинция находится на территории Орско-Актюбинского Приуралья. Продуктивные горизонты связаны с палеогеновыми отложениями. Наиболее интересны перспективные участки, расположенные к северо-востоку и юго-востоку от г. Эмба, где разведано крупное Кудукское месторождение опок и Киргизское и Утейсайское — диатомитов, а также к северу от ст. Блява-Халилово (Саринское месторождение опок) и на юге Оренбургской площади (Ак-Булакское месторождение).

Саринское месторождение опок разрабатывается для получения адсорбционных порошков сравнительно низкого качества. Кудукское и Эмбинское месторождения могут рассматриваться как перспективные сырьевые базы адсорбционных опок. По данным М.Б. Смолина, опoki Кудукского месторождения как регенераторы отработанного и трансформаторного масел по показателям отбеливания не уступают таковым Зикеевского месторождения. Диатомиты Киргизского и Утесайского месторождений могут явиться базой для производства облагороженных порошковых материалов. Общие разведанные запасы превышают 100 млн м³, прогнозные ресурсы — более 1 млрд м³.

Большеземельская субпровинция выделяется на крайнем северо-востоке Коми АССР. Площадь развития опок сантонского яруса с высокими гидравлическими свойствами располагается в среднем течении р. Уса, перспективные участки их выявлены у сел Сейда и Сармаю.

Западно-Сибирская провинция территориально охватывает Западно-Сибирскую низменность и Тургайский прогиб. По строению продуктивных отложений и качественному составу сырья она близка к описанной провинции; опал-кристобалитовые породы представлены диатомитами и опоками. Основными этапами кремненакопления являлись сантон-кампанский, палеоценовый и, главным образом, эоценовый. Для диатомитов и опок характерны пластовое залегание, выдержанность состава по площади и обычно большие мощности — от 20 до 80 м. Здесь выделяются Зауральская, Северо-Казахстанская (Тургайская), и Северо-Тюменская перспективные субпровинции.

Основными продуктивными горизонтами Зауральской субпровинции служат серовский нижнеэоценовый, сложенный преимущественно опоками, и ирбитский средне-верхнеэоценовый, с которым связаны все месторождения диатомитов. Участки, перспективные для их поисков, протягиваются почти непрерывной полосой вдоль восточного склона Урала от г. Серова до г. Троицка. Ширина полосы в центральных и южных областях провинции достигает 50–100 км.

Крупнейшими разведанными месторождениями являются Ирбитское, Камышловское, Шадринское и Потанинское, опок — Курьинское. Зауральская подпровинция наряду с Поволжской по запасам диатомитов и опок и их качественному разнообразию относится к числу ведущих

в Союзе: разведанные запасы оцениваются в 200 млн м³, перспективные — в миллиарды кубических метров.

Диатомиты Ирбитского и Камышловского месторождений по качеству и масштабам аналогичны Инзенскому и Забалуйскому и могут рассматриваться как потенциальные базы для организации производства порошковой диатомитовой продукции (в настоящее время они разрабатываются для производства строительного легковесного кирпича).

Северо-Казахстанская субпровинция по существу является продолжением Зауральской. Основной продуктивный горизонт имеет средне-позднезоеновый возраст. Характерно широкое развитие опок, обычно глинистых, и отсутствие крупных залежей диатомитов. В целом глинистость сырья увеличивается к югу, а на широте г. Иргиза преобладают кремнисто-глинистые и глинистые образования. Опоки тасаранской свиты мощностью до 10–20 м обнажаются по долинам рек Уя, Аята, Тобола и Убагана. Наиболее перспективные участки находятся к северу от г. Кустаная, у г. Рудный (Новоильинское месторождение и др.) и у пос. Комсомолец. Опоки характеризуются высокой гидравлической и адсорбционной активностью.

Северо-Тюменская субпровинция выделена на севере Западно-Сибирской провинции. Характеризуется широким развитием диатомитов, диатомитовых глин и опок, связанных с терригенно-кремнистой формацией эоцена, и также является продолжением Зауральской субпровинции. По данным ЗапСибНИГНИ и Главтюменьгеологии, перспективные ресурсы региона составляют десятки миллиардов тонн, однако возможности их промышленного освоения, в том числе и в качестве адсорбционного и фильтровального сырья, в связи с трудностью освоения месторождений, ограничены.

Среднеазиатская провинция территориально отвечает Туранской плите и зонам сочленения ее с Тяньшанской и Копетдагской складчатыми системами. Продуктивными являются отложения сузакского и исфаринского ярусов нижнего и верхнего эоцена, в которых широко распространены кремнистые глины со слоями и линзами глинистых опок. Свойственна разобщенность районов распространения продуктивных отложений; они образуют узкие прерывистые полосы в краевых частях прогибов или ядрах антиклиналей. Выделяются следующие субпровинции: Приташкентская, Бухаро-Самаркандская, Западно-Туркменская, Южная и Ферганская.

В Приташкентской субпровинции (включающей Приташкентский район и прилегающие районы Казахстана) продуктивны сузакские слои. Перспективные площади расположены на южном склоне Кураминского хребта в долине р. Аргантарана, у г. Туркестана и ст. Дарбаза и Джилга, где выявлены залежи опоквидных глин и глинистых опок с линзами и участками чистых опок мощностью до 15 м (Кансайское, Ангренское, Баксунское, Туркестанское месторождения и др.).

В Бухаро-Самаркандской субпровинции месторождения опок и опоковидных глин сузакских слоев мощностью до 15 м выявлены на склонах Зирабулак-Зиаэтдинских гор, хребтов Актау и Нуртау, останцевых гор, расположенных к северо-западу от г. Самарканда (Керменинское, Зирабулакское, Муллалинское, Чапанатинское месторождения). По данным М.З. Закирова, Е.С. Либензон, А.П. Асанова и Л.Б. Смолина, наиболее перспективные районы развития опоковидных пород — южное подножие Зирабулак-Зиаэтдинских гор, а чистых опок — Приташкентский район и Ферганская долина. В качестве адсорбционного сырья изучались опоки Муллалинского, Каттакурганского и Керменинского месторождений. Первые опыты по регенерации трансформаторных масел показали обесцвечивающую способность, близкую к зикеевской опоке. Для опок Керменинского месторождения характерна примесь клиноптилолита, содержание которого во фракции менее 0,01 м составляет от 1,6 до 16 %, а в отдельных образцах и до 30 %.

Перспективы остальных субпровинций изучены слабо. Продуктивны в их пределах исфаринские слои, где наблюдаются прослои и линзы кремнистых глин мощностью до 3 м. Наибольший интерес представляет район Огланлинского месторождения бентонитоподобных кремнистых глин.

Кавказско-Карпатская провинция включает геосинклинальные системы или элементы, входящие в состав центральной части складчатой зоны Тетиса: Кавказ, Крым, Предкавказский и Предкарпатский прогибы. Здесь выделяют Закавказскую и Предкавказскую субпровинции, располагающие ресурсами адсорбционного сырья.

Закавказская субпровинция охватывает мегантиклинорий Малого Кавказа, Грузинскую глыбу и Южный склон Большого Кавказа, где месторождения диатомитов и опок связаны с вулканогенными и вулканогенно-осадочными образованиями сеномана, олигоцена и миоцена. Залежи озерных диатомитов мощностью от 2 до 14 м широко распространены в пределах Армянского вулканического нагорья. Перспективными являются Аджаро-Триалетская и Севано-Акеринская зоны. В первой продуктивна кисатибская свита верхнего миоцена—нижнего плиоцена, в южной ее части находится известное Кисатибское месторождение фильтровальных диатомитов.

Диатомиты залегают в виде протяженных слоев и линз мощностью от 2,5 до 12,5 м, подстилаются туфогенными образованиями и перекрываются туфодиатомитами. В строении продуктивной толщи принято выделять белую, светло-серую тонко- и крупнополосчатую, зеленовато-серую разновидности и туфодиатомиты. Годовая добыча диатомита на месторождении составляет около 100 тыс.т. Основная его часть потребляется для нужд цементной промышленности. Близ месторождения действует небольшой цех по производству естественных порошков (фильтровальных, наполнителей). В 1983 г. на Гачианском опытном заводе в районе г. Тбилиси налажено производство высококачественных

облагороженных порошков проектной мощностью 3 тыс.т.

По данным Г.А. Квирикадзе, Г.А. Мачабели, Л.Д. Уридия, Д.Г. Челидзе, Кисатибское месторождение, учитывая высокое качество диатомита и относительно крупные запасы (около 7 млн т), может явиться ведущей сырьевой базой Союза по производству высококачественных диатомитовых порошков (производства сернокислотных катализаторов, обесфторивания фосфатной кислоты, фильтрующих порошков для виноделия и т.д.). Это потребует переоценки запасов диатомитов, оконтуривания зон белых, полосчатых и зеленовато-серых разностей со следующими содержаниями (%): SiO_2 85–90; Al_2O_3 менее 3; Fe_2O_3 менее 1.

В Севано-Акеринской зоне наиболее интересна Севано-Ереванская площадь, где выявлены сравнительно небольшие по запасам месторождения диатомитов весьма высокого качества (Джрадзорское, Парбийское и др.). Так, например, диатомиты Джрадзорского месторождения имеют объемную массу $(0,3–0,4) \cdot 10^3$ кг/м³, объем пор около 80 %; на 80–90 % сложены они кремниевыми створками диатомей; разведанные запасы их 870 тыс.м³ [2]. На базе месторождения работает завод по производству высококачественных диатомовых порошков. Крупными перспективными запасами располагает Сисианская площадь, где отложения перспективной сисианской свиты позднего плиоцена – раннего антропогена прослеживаются прерывистой полосой вдоль обоих берегов р. Воротан, а также Ленинанская площадь.

В Предкавказской субпровинции, отвечающей зоне сочленения Азово-Кубанского краевого прогиба с антиклиналями Большого Кавказа, продуктивными являются морские палеоценовые и верхнемиоценовые отложения, где опоки образуют пласты мощностью до 40 м и более, диатомиты – пласты и линзы мощностью до 3–5 м. Наиболее интересна Баканская площадь близ г. Новороссийска, где выявлено крупное месторождение гидравлических опок, а также Шибикская и Таманско-Керчинская площади, где известны сравнительно небольшие по запасам месторождения глинистых опок.

Северная провинция занимает обширную территорию севера европейской и азиатской частей СССР и перспективна для поисков диатомитов озерного типа. Формирование месторождений происходило в областях широкого развития кислых кристаллических пород в условиях постледниковых ландшафтов. Выделяются Кольско-Карельская и Прилужско-Приневская субпровинции.

Кольско-Карельская субпровинция характеризуется широким развитием диатомитов. Залежи мощностью 1–4 м, редко 10–12 м выполняют дно современных озер и заливов.

Масштабы отдельных месторождений обычно невелики, но в целом для района характерны крупные разведанные запасы (до 30 млн м³). Качество диатомитов высокое – облагороженные порошки, полученные из диатомитов Масельского и Щучьего месторождений, относятся к числу лучших в СССР. В естественном состоянии диатомиты представляют пас-

тообразную массу бурой окраски, при высыхании приобретают серый и пепельно-серый цвета. Характерно высокое содержание органики, содержание цельных створок достигает 60 млн в 1 см³, объемная масса (0,3—0,35) · 10³ кг/м³. В процессе обжига в присутствии хлоридов щелочных металлов (2—5 %) порода приобретает чистый белый цвет, содержание Fe₂O₃ снижается до 0,4—0,5 %.

Выпуск диатомитовых порошков на Лапландском заводе составляет около 1 тыс. т в год; используются они в качестве фильтрационных материалов, носителей катализаторов и т.п.

В Прилужско-Приневской субпровинции, соответствующей одноименной низменности, месторождения диатомитов связаны с отложениями остаточных озер литоринового моря. Пласты и линзы диатомита мощностью до 3—4 м залегают под песчано-глинистыми осадками и туфами, лучшие их разности пригодны лишь для получения теплоизоляционных изделий (месторождение Тырвала и др.).

Дальневосточная провинция характеризуется широким развитием перспективных озерных вулканогенных и вулканогенно-осадочных образований. Здесь широко развиты диатомиты и туфодиатомиты, в меньшей степени — опоки и трепелы. Наибольшей перспективностью характеризуется Сихотэ-Алинская субпровинция.

В пределах Сихотэ-Алинской субпровинции продуктивными являются сенон-датские, палеогеновые и, особенно, неогеновые и антропогенные отложения. Наибольший промышленный интерес представляют отложения усть-суйфинской свиты верхнего миоцена Суйфунской и Приханкайской впадин, где линзы и пласты диатомитов мощностью от 1—2 до 10—15 м залегают среди пепловых туфов (Пионерское месторождение и др.). Ряд промышленных месторождений диатомитов, опок и трепелов с высокими теплоизоляционными и гидравлическими свойствами разведано среди верхнемиоценовых — олигоценых отложений западного побережья Японского моря, Татарского пролива (Черноярское, Кемское, Амагинское, Ботчинское месторождения). Благодаря исследованиям В.Т. Быкова, Е.Ф. Малеева, Ю.Б. Устиновского и других уже в 40—50 гг. были установлены высокие отбеливающие свойства диатомитов Пионерского, Черноярского и ряда других месторождений при очистке нефтепродуктов, отбелке китового жира (в ряде опытов по степени обесцвечивания они приближались к зиксовой опоке). Имеется опыт промышленного использования для этих целей диатомитов Пионерского месторождения, добыча которых достигала в отдельные годы 1 тыс. т в год.

Тихоокеанская провинция соответствует северо-западной части одноименного подвижного пояса. Диатомиты, туфодиатомиты, опоки и трепелы морского типа связаны с отложениями туфогенно-кремнистой формации. Выделяются Сахалинская, Корякско-Камчатская и Курильская субпровинции. В настоящее время среди них промышленное значение имеет лишь Сахалинская субпровинция.

Наиболее перспективна южная часть о. Сахалин, где толщи опок и опоковидных пород с линзами диатомитов мощностью до 200 м и более связаны с верхнекурассийской и нижнемаруямской подсвитами позднего миоцена—плиоцена. Лучшими по качеству являются опоки уникального по запасам Шебунинского месторождения, обладающие высокими гидравлическими и адсорбционными свойствами.

В северной части о. Сахалин на опоки перспективны отложения тумкинской и пыльской свит нижнего—среднего миоцена, на диатомиты — диатомовая свита верхнего миоцена. Наиболее перспективной площадью служит п-ов Шмидта.

Проведенный анализ свидетельствует, что Советский Союз располагает крупной сырьевой базой различных по качеству диатомитов, трепелов и опок, способной полностью удовлетворять потребности народного хозяйства (в том числе и сельскохозяйственного производства) в кремнистых адсорбционных материалах. Наибольший интерес представляют следующие основные направления их применения.

1. В качестве фильтровальных материалов при очистке сахарных сиропов, вина, соков, носителей катализаторов и т.д. К высококачественным фильтровальным материалам относятся облагороженные порошки, получаемые из диатомитов Кисатибского, Джрадорского и Масельского (Щучьего) месторождений. Производство порошковых материалов среднего качества организовано также на базе диатомитов Забалуйского и трепелов Первозвановского (Коноплянского) месторождений. Кондиционными для производства диатомовых порошков могут служить диатомиты и некоторых других месторождений Союза, прежде всего, Рыбницкого (Молдавская ССР), Ирбитского (Урал), Киргизского — Утесайского (Казахстан), Атемарского (Мордовская АССР).

Расчеты, проведенные в Кавказском институте минерального сырья (КИМС) и ВНИИгеолнеруде свидетельствуют, что текущие потребности различных отраслей промышленности в высококачественных порошковых материалах в настоящее время удовлетворяются менее, чем наполовину. К первоочередной задаче относится увеличение их производства на базе диатомитов Кисатибского месторождения (прежде всего, на заводе фильтровальных порошков в Ганчигани) до 30—50 тыс.т в год. Кисатибское месторождение диатомитов следует рассматривать как основную союзную базу для производства высококачественных диатомитовых порошков.

2. В качестве антислеживателей при производстве минеральных удобрений, носителей и наполнителей инсектицидов, микроэлементов и т.п. Диатомиты (в меньшей степени трепелы и опоки) относятся к числу наиболее дешевых и эффективных природных кондиционирующих материалов. Как основную союзную сырьевую базу в этом отношении следует рассматривать крупные разведанные (и разрабатываемые для других целей) месторождения диатомитов Среднего Поволжья — Инзенское, Забалуйское и Атемарское. Имеются возможности прироста запа-

сов диатомитов в пределах месторождений и за счет прилегающих участков. К числу базовых следует также отнести месторождения Киргизское и Утесайское (диатомиты) в Казахской ССР; Ирбитское и Камышловское (диатомиты) в Свердловской области; Дабужско-Матчино-Ресское и Хотынецкое (трепелы) в центральных районах европейской части СССР, Мокрая Балка и Кутейниковское (трепелы) в Украинской ССР; Рыбницкое (диатомиты) и Сенатовское (трепелы) в Молдавской ССР; Кисатибское и Воротанское (диатомиты) в Закавказье; Пионерское (глинистые диатомиты) в Приморье.

3. В качестве отбеливающих земель в процессах очистки различных масел, регенерации трансформаторных масел, автолов и т.д. Высокими адсорбционными свойствами характеризуются опоки Зикеевского месторождения, обеспечивающие около 40 % союзных потребностей в отбеливающих материалах. Необходимо дальнейшее их расширение на основе производства отбеливающих материалов с доведением мощности завода "Отбельземля" до 40–50 тыс. т порошков в год. Выявлены высокие адсорбционные свойства опок ряда других месторождений Союза, прежде всего, Красногвардейского, Килачевского (Свердловская обл.) и Каменнаяржского (Астраханская обл.). Необходимо провести опытно-технологические исследования и экономические расчеты для обоснования постановки на этих месторождениях геологоразведочных работ с оценкой сырья по группе адсорбционных материалов и осушителей. Как возможные сырьевые базы сорбентов представляют интерес также опоки Кудукского (Актюбинская обл.), Шебунинского (Сахалин) и Керменийского (Узбекская ССР), диатомиты – Пионерского (Приморский край), трепелы Успенского (Ростовская обл.), Сенатовского (Молдавская ССР) месторождений.

По мере получения новых сравнительных данных о качественном составе и свойствах опал-кристобалитовых пород число месторождений будет расти, будут выявляться и изучаться новые полезные их свойства как природных адсорбционных материалов. В частности, уже сейчас имеются перспективы их широкого промышленного использования для осушки и сероочистки углеводородных газов, в качестве биостимуляторов в производстве кормов, для улавливания токсичных и вредных примесей из вод, для дезактивации почв, в борьбе с амбарными вредителями и т.д.

БЕНТОНИТЫ

Общие сведения

Бентониты – это полезные ископаемые, представляющие собой тонкодисперсные высокопластичные горные породы существенно смектитового состава и обладающие (в различной степени) связующими, тиксо-

тропными и сорбционными свойствами. Обычно это плотные, вязкие, жирные на ощупь породы с оскольчатым или полураковистым изломом самых разнообразных цветов — от белого до черного (обычно — голубые, зеленые и желтые тона); с водой образуют гель, при высыхании которого на поверхности получается "морщинистая" трещиноватая корочка, напоминающая цветную капусту. В воде бентониты набухают (щелочные) или распадаются на мелкие частицы (щелочноземельные).

Кроме смектитов (главным образом монтмориллонита и бейделлита) в бентонитах могут присутствовать гидрослюда, смешанноспойные образования состава гидрослюда—монтмориллонит, каолинит, палыгорскит, нонтронит, цеолиты, кристобалит, калышит, кварц, полевые шпаты. В зависимости от состава обменного комплекса различают щелочные (натриевые и кальций-натриевые) и щелочноземельные (кальциевые, магний-кальциевые, кальций-магниевого) бентониты. Это различие обусловлено особенностями кристаллического строения смектитов. Их кристаллическая решетка построена из трехслойных пакетов, каждый из которых состоит из двух слоев кремнекислородных тетраэдров и заключенного между ними слоя алюмокислородных октаэдров. Изоморфные замещения атомов в октаэдрическом и (реже) в тетраэдрическом слоях приводят к нарушению электронейтральности кристаллической структуры и появлению у нее избыточного отрицательного заряда [22], который компенсируется катионами, расположенными в межпакетном пространстве. Если оно заполнено одновалентными ионами (главным образом натрием), то расстояние между пакетом составляет примерно 1,2–1,3 нм, двухвалентными (кальцием, магнием) — около 1,4–1,5 нм. Кроме катионов металлов в межпакетном пространстве располагаются молекулы воды, увеличение числа которых приводит к расширению кристаллической решетки (набуханию) до полного разъединения пакетов. Межпакетные катионы могут вытесняться и замещаться другими.

Благодаря такому строению кристаллической решетки смектиты (а следовательно, и сложенные ими глины — бентониты) обладают многими специфическими свойствами, наиболее ценное из которых — ионообменная способность. Все эти факторы вызывают сорбционную активность бентонитов, которая, как было показано, проявляется в различной степени у бентонитов разных месторождений, ибо они различны по минеральному составу. Среди щелочных бентонитов выделяются следующие минеральные типы: монтмориллонитовый, монтмориллонитовый маложелезистый и калышит-монтмориллонитовый. Среди щелочноземельных — монтмориллонитовый, сапонитовый, ферримонтмориллонитовый, палыгорскит-монтмориллонитовый, гидрослюдисто-бейделлитовый, нонтронитовый (табл. 10).

К щелочному монтмориллонитовому типу относятся бентониты Асканского, Саригухского и Даш-Салахлинского месторождений; они почти нацело сложены натриевым монтмориллонитом и характеризуются присутствием незначительной примеси селадонита, хлорита, смешанно-

Минеральные типы бентонитов

Объемный комплекс	Минеральный тип	Содержание смектитов, %	Обменная емкость мг-экв/100г	Примеры месторождений
Щелочной	Монтмориллонитовый	85	80-90	Асканиское (Грузинская ССР), Даш-Салахлинское (Азербайджанская ССР)
	Монтмориллонитовый маложелезистый	60	65	Огланлиское (Туркменская ССР)
	Кальцит-монтмориллонитовый	50-60	60	Гепергежское (Кабардино-Балкарская АССР)
	Кристаллит-цеолит-монтмориллонитовый	40-50	60-75	То же
Щелочноземельный	Монтмориллонитовый	60-90	80-90	Тумбрийское (Грузинская ССР)
	Монтмориллонитовый маложелезистый	90	80-90	Понца (Италия), Пыжевское (Украинская ССР)
	Сапонитовый	>60	Нет данных.	Гектор (США)
	Ферримонтмориллонитовый	>60	"	Харпер-Хилс (Новая Зеландия)
	Пальгорскит-монтмориллонитовый	80	70-80	Черкасское (Украинская ССР)
	Гидрослюдаисто-бейделлитовый	40	45	Бикланское (Татарская АССР)
	Нонтронитовый	60	60	Сахаринское (Челябинская обл.)
Щелочноземельно-земельный	Монтмориллонитовый	80-90	70-80	Таганское (Казахская ССР)
	Цеолит-монтмориллонитовый	60-70	88	Носмберинское (Армянская ССР)

слоистых глинистых минералов, кристобалита, цеолитов. По качеству — это лучшие бентониты; высокое содержание монтмориллонита обуславливает наличие множества активных центров, поэтому такие бентониты наиболее пригодны для использования как адсорбенты.

Очень редки щелочные бентониты монтмориллонитового маложелезистого минерального типа. В СССР известно одно месторождение (Огланлинское) и выявлены отдельные проявления (Киштинское, Закарпатье). Этот тип также характеризуется высоким содержанием натриевого монтмориллонита, а главное — минимальной примесью оксидов железа. Благодаря последнему, бентониты этого типа, помимо всего прочего, пригодны для производства катализаторов.

Кальцит-монтмориллонитовый и кристобалит-цеолит-монтмориллонитовый типы (примером которого являются бентониты Герпегежского месторождения в Кабардино-Балкарской АССР) в силу малого содержания монтмориллонита характеризуется небольшой сорбционной активностью, но она может оказаться значительной в разностях с увеличенным содержанием цеолитов.

Щелочноземельные бентониты монтмориллонитового и монтмориллонитового маложелезистого минеральных типов по сорбционной активности близки щелочным аналогам. Они имеют высокое содержание монтмориллонита, низкое содержание примесей, даже в естественном виде обладают каталитической и сорбционной активностью. Лучшие из них — бентониты Гумбрийского, Пыжевского (СССР) и Понца (Италия) месторождений.

Сапонитовый минеральный тип известен в месторождении Гектор; он характеризуется наличием примесей лития, фтора и бора. Применяется для очистки напитков.

Ферромонтмориллонитовый минеральный тип бентонитов наименее пригоден для получения адсорбентов вследствие большого содержания оксидов железа (до 15 %) и, что более существенно, значительного замещения атомами железа атомов алюминия в октаэдрических позициях кристаллической решетки монтмориллонита. Представителем этого типа являются бентониты месторождения Харпер-Хилс. К этому типу близок нонтронитовый минеральный тип — четких границ между ферромонтмориллонитом и нонтронитом нет.

Пальгорскит-монтмориллонитовый тип щелочноземельных бентонитов характеризуется высоким содержанием монтмориллонита, магний-кальциевым обменным комплексом, легкой модифицируемостью и хорошими сорбционными свойствами. К этому типу относятся бентониты Черкасского месторождения.

В природе существуют бентониты, промежуточные между щелочными и щелочноземельными; в их обменном комплексе соотношение катионов натрия, кальция и магния близко. Среди них выделяют два минеральных типа — монтмориллонитовый и цеолит-монтмориллонитовый (см. табл. 10). Примером первого служат бентониты Таганского место-

рождения; они отличаются мономинеральностью (в качестве незначительной примеси зафиксирован только каолинит), в обменном комплексе содержание катионов натрия превышает содержание катионов кальция и магния, но уступает их сумме. Сорбционные свойства очень высокие (в частности, из таганского бентонита был получен сорбент, превосходящий по качеству японский никканайт).

Примером второго являются цеолит-монтмориллонитовые бентониты Ноемберянского месторождения. Они содержат сравнительно немного монтмориллонита и заметную примесь цеолитов. Благодаря последней, сорбционные свойства у них неплохие. Эти бентониты отличаются малой примесью оксидов железа.

В природном виде бентониты редко применяют в качестве сорбентов, их сорбционную активность, как правило, повышают обработкой кислотами (реже термообработкой). Кислотная активация удаляет обменные катионы, место которых занимают ионы водорода. Последние вытесняют из октаэдрических позиций атомы магния, железа и алюминия. Активация увеличивает удельную поверхность бентонита и изменяет структуру порового пространства. Для получения катализаторов и сорбентов применяют разные режимы кислотной активации.

Применение в народном хозяйстве

Главными потребителями бентонитов (по объему потребления) традиционно считаются три отрасли: литейное производство, буровая техника и черная металлургия; на них приходится примерно две трети добываемых бентонитов.

В литейном производстве бентониты применяются при изготовлении литейных форм, причем для литья "по-сырому" применяют щелочные бентониты, "по-сухому" — можно использовать и щелочноземельные.

В буровой технике бентониты используют для приготовления легких глинистых растворов — в основном щелочные бентониты, позволяющие получить из каждой тонны 8—10 м³ и более раствора.

В черной металлургии бентониты применяют для окомкования тонкоизмельченных железорудных и других концентратов. Здесь ценятся бентониты с наивысшей связующей (склеивающей) способностью, которая сохраняется и при высоких температурах. К таким относятся бентониты вулканогенно-осадочного и гидротермально-метасоматического генезиса.

В СССР большое количество бентонитов используют для производства керамзита. Для этой цели пригодны низкокачественные бентониты: железистые, с органикой, грубодисперсные.

Заметно возросла доля бентонитов, используемых в земледелии и животноводстве, где они идут как добавки в песчаные почвы для улучшения агротехнических свойств, разбавители, аккумуляторы минеральных удобрений, наполнители ядохимикатов (гербицидов, пестицидов и

пр.), суспенгаторы жидких комплексных удобрений, биостимуляторы роста животных и птиц, кормодобавки, поглотители выделений животных и птиц, в производстве комбикормов и кормовых смесей.

И, наконец, бентониты используют (как правило, в активированном виде) как природные сорбенты, катализаторы, ингибиторы, наполнители в различных отраслях промышленности для следующих целей: в качестве сорбентов — в химической (очистка продуктов оргсинтеза); в нефтехимической (очистка нефтепродуктов, также в качестве осушителей); пищевой (оклейка вин, соков, сиропов); масложировой (рафинация масел); фотожелатиновой (очистка желатины, получение инертной желатины); легкой (обработка шерсти), а также для очистки сточных вод и радиоактивных отходов, медицинских препаратов и лекарств; в качестве наполнителей — в целлюлозно-бумажной (также в качестве отбеливателя и очистителя); резино-технической; лакокрасочной; парфюмерной; фармацевтической; в качестве катализаторов — в крекинг-процессе; синтезе каучука, спиртов, кетонов и пр.

В СССР в качестве адсорбентов используются бентонитовый препарат асканит (почти целиком для рафинации масел), производимый Махарадзевским рудоуправлением Минхимпрома СССР в количестве 5–6 тыс. т в год из щелочноземельного бентонита Асканского месторождения; бентонит В (для оклейки вин и соков) того же производства; гумбрин (для крекинга и других процессов нефтепереработки) — щелочноземельный бентонит Гумбринского месторождения. Требования промышленности отражены в табл. 11. Доля этих бентонитов в общей структуре потребления ничтожно мала и составляет единицы процентов. Потребности же промышленности покрываются за счет импорта и других (небентонитовых) сорбентов. Между тем значительные сырьевые ресурсы нашей страны могут обеспечить все потребности народного хозяйства в природных сорбентах [21, 23].

Геолого-промышленные типы месторождений

Месторождения бентонитов приурочены к геологическим образованиям самого различного генезиса, поэтому большинство исследователей признают полигенность бентонитов. Среди месторождений выделяют гидротермально-метасоматические, вулканогенно-осадочные (диагенетические), осадочные и элювиальные. Каждая из этих генетических групп характеризуется специфическими особенностями качества полезного ископаемого, размерами и формой залежей, парагенезами вмещающих пород и практической ценностью месторождений.

Гидротермально-метасоматические бентониты образуются в результате монтмориллонитизации стекловатой фазы андезитобазальтов, дацитов, риолитов, а также вулканогенно-осадочных пород гидротермальных (главным образом низкотемпературными) растворами. Обычно они

Требования промышленности к бентонитам как природным адсорбентам

Показатели	Виды сорбентов и их назначение							
	Гумбрин (для нефтепереработки)		Бентонит для винодельческой промышленности	Бентонит активированный (асканит) для масложировой промышленности	Глина отбеливающая для регенерации отработанных масел			
	кусовой	молотый			Марки			
					К	Д	М-80	ДФ
Цвет, запах, вкус	Беловатый, светло-желтый, серый	Светло-серый	Без запаха и вкуса	Светло-серый	От светло-серого до светло-желтого			
Остаток на сите, %:								
№ 04	—	—	—	—	—	—	—	—
№ 0315	—	—	—	30 (не более)	—	—	—	—
№ 0071	—	15 (не более)	—	—	—	—	—	—
Проход через сито № 005, %	—	—	—	50 (не более)	—	—	—	—
Массовая доля влаги, %, не более	20	14	5—10	20	40	18	15	15
Цвет масла после контактной очистки в лабораторных условиях, ед.ЦНТ, не более	6,5	6,5	—	—	—	—	—	—
pH водной суспензии, не более	—	—	9	—	—	—	—	—
Набухаемость, %, не менее	—	—	80	—	—	—	—	—
Адсорбция протеинов, %, не менее	—	—	25	—	—	—	—	—
Веществ, растворимых в 10 %-ной уксусной кислоте, г/100 г, не более	—	—	6	—	—	—	—	—
Fe в уксуснокислой вытяжке, мг/100 г, не более	—	—	80	—	—	—	—	—
As — " —	—	—	Не доп.	—	—	—	—	—
Щелочность 0,1 н.раствора H ₂ SO ₄ , мл/100г бентонита	—	—	30—40	—	—	—	—	—
Содержание, %:								
Fe ₂ O ₃ , не более	—	—	3	—	—	—	—	—
CaO, не более	—	—	3,5	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	2—3	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	0,5—1,0	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	50—60	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	15—20	—	—	—	—	—
песка, не более	—	—	4	—	—	—	—	—
H ₂ SO ₄	—	—	0,1	—	—	—	—	—
Маслоемкость, %, не более	—	—	—	75	—	—	—	—
Фильтрующая способность за 5 мин, мл, не менее	—	—	—	15	—	—	—	—
Отбеливающая способность при расходе до 3 % сорбента, %, не менее	—	—	—	80	—	—	—	—
Объемная насыпная масса, г/см ³ , не более	—	—	—	—	1,2	0,9	0,5	—
Коэффициент обесцвечивания, не менее	—	—	—	—	—	1,2	—	—
Содержание активной кремнекислоты, %, не менее	—	—	—	—	—	31,4	—	—
Содержание (CaO+MgO), %, не более	—	—	—	—	—	2,18	—	—

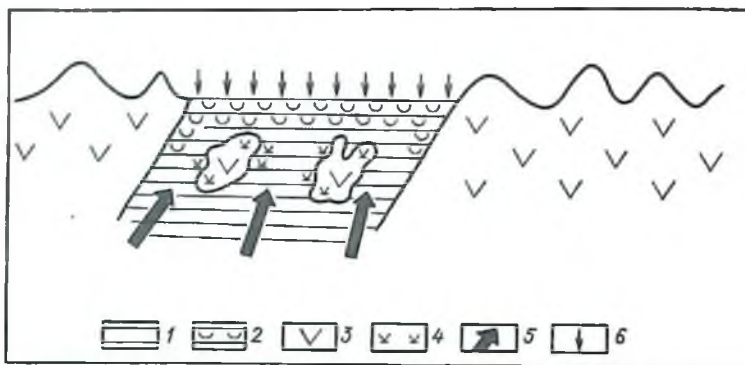


Рис. 8. Модель месторождения бентонитов гидротермально-метасоматического геолого-промышленного типа на примере Саригюхского и Даш-Салахлинского месторождений:

1, 2 — бентониты: 1 — щелочные, 2 — щелочноземельные; 3 — вулканики (трахиты, трахиандезиты, их туфы, базальтовые и андезитовые порфириды и пр.); 4 — бентонитизированные вулканики; 5 — ювенильные растворы; 6 — атмосферные воды

приурочены к мезо-кайнозойским вулканогенным и вулканогенно-осадочным формациям, развитым в геосинклинальных, реже — в платформенных областях. Генерация бентонитов происходит в орогенные фазы развития этих областей, в этапы активизации вулканических процессов.

Гидротермально-метасоматические бентониты отличаются высоким содержанием монтмориллонита, кальций-натриевым, реже магний-кальциевым составом обменного комплекса, наличием беложгущихся разностей и относятся к высококачественному сырью многоотраслевого назначения. Среди них выделены монтмориллонитовый, монтмориллонитовый маложелезистый и сапонитовый минеральные типы. В СССР известны месторождения бентонитов только монтмориллонитового минерального типа. Эти бентониты обладают большой сорбционной способностью. В частности, лучший и пока единственный в Союзе адсорбент для масложировой и винодельческой промышленности — асканит — производят из сырья Асканского месторождения. Гидротермально-метасоматические месторождения характеризуются большой мощностью залежей (40–70 м) и значительными запасами; их промышленные запасы оцениваются в 154 млн т. Добыча с Асканского (Грузинская ССР), Саригюхского (Армянская ССР) и Даш-Салахлинского (Азербайджанская ССР) месторождений составляет больше половины союзной. На рис. 8 показана схематическая модель месторождения гидротермально-метасоматического типа.

Вулканогенно-осадочные (диагенетические) бентониты формируются в результате монтмориллонитизации пирокластического и туфоген-

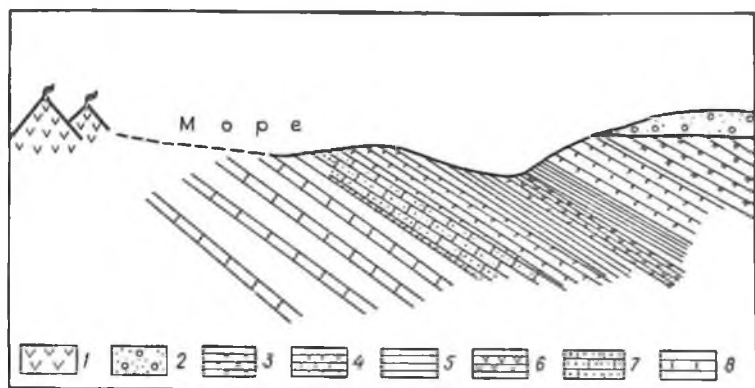


Рис. 9. Модель месторождения бентонитов вулканогенно-осадочного морского геолого-промышленного типа на примере Отланлинского месторождения:

1 — вулканогенные образования; 2 — антропогенные отложения; 3, 4 — известковистые глины: 3 — зеленые (кошагырская свита P_2), 4 — серые; 5, 6 — бентониты: 5 — белые щелочные, 6 — серые и зеленоватые щелочноземельные (4, 5, 6 — отланлинская свита P_2); 7 — песчаники (кяризская свита P_1); 8 — верхние и нижнемеловые отложения

ного материалов в морских или континентальных водоемах. Месторождения накапливаются в этапы активной вулканической деятельности в геосинклинальных или близлежащих платформенных и складчатых областях (рис. 9).

Бентониты, образованные по кислым пеплам, как правило, отличаются чистотой, высоким содержанием монтмориллонита, наличием беложущихся разностей, относятся к монтмориллонитовому и монтмориллонитовому маложелезистому типам и являются высококачественным сырьем многоотраслевого назначения. Сорбционная активность их достаточно высокая, например, бентонит ранее эксплуатировавшегося Курцовского месторождения (Крымская обл.) с успехом использовался для оклейки марочных вин, а Гумбрийского месторождения (Грузинская ССР) — для очистки продуктов нефтепереработки. Кроме того, некоторые из этих бентонитов обладают и каталитической активностью: так, бентонит Отланлинского месторождения (Туркменская ССР) применялся как компонент катализатора для синтеза дивинила — в производстве синтетического каучука. Разрабатываются два месторождения этого генезиса — Гумбрийское и Отланлинское.

По качеству к ним близки бентониты по туфогенному материалу, сформировавшиеся в непосредственной близости от очагов извержений (например, месторождения Киштинское, Закарпатская обл.; Ахалцихское, Грузинская ССР).

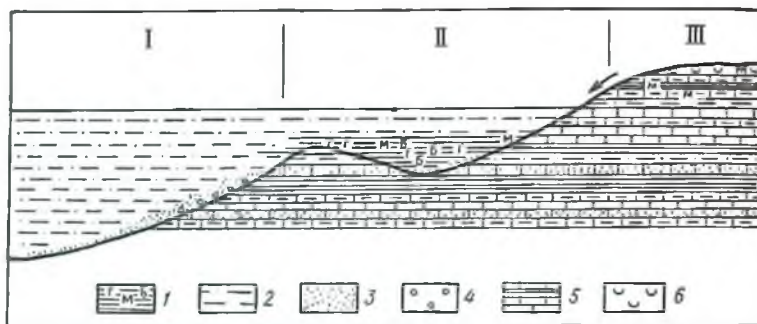


Рис. 10. Модель месторождения бентонитов осадочного геолого-промышленного типа щелочноземельного подтипа на примере Биклянского месторождения.

I — круглый залив эпиконтинентального моря, II — краевая часть залива, III — область сноса; 1 — глины (Б — бейделлит, М — монтмориллонит, Г — гидрослюда); 2 — песчанистые и алевроитовые глины; 3 — песок; 4 — галечник; 5 — коренные пермские глинисто-карбонатные породы с прослоями песчаников; 6 — выветрелая часть пород

Бентониты по туфогенному материалу, отлагавшиеся в складчатых областях (пограничных с вулканическими), как правило, обладают низким качеством (10-й Хутор, Красноярский край). Исключением являются бентониты по туфогенному материалу, связанные с угленосными формациями, расположенные в складчатых областях (Первомайское, Магаданская обл.; Заломненское, Кемеровская обл.). Это щелочноземельные и щелочные бентониты с высоким содержанием монтмориллонита. Обычно они залегают глубоко и пока не разрабатываются.

Осадочные бентониты образовались в платформенных условиях в мезо-кайнозойских внутриконтинентальных бассейнах в результате аккумуляции терригенных смектитов и, в меньшей степени, — раскристаллизации алюмокремниевых гелей и смектитизации прочих глинистых минералов (рис. 10).

Месторождения, источником материала для которых послужили монтмориллонитовые коры выветривания по эффузивам, содержат бентониты высокого качества — почти мономинеральные, тонкодисперсные (Таганское и Динозавровое, Восточный Казахстан; Черкасское, Украинская ССР). Сорбционная активность таких бентонитов довольно высока. Бентониты Черкасского месторождения в порошковом виде используются для приготовления глинистых растворов и как формовочный материал, предполагается также выпуск активированных бентонитов.

Месторождения, источником материала для которых послужили глинистые и прочие рыхлые осадочные породы, содержат бентониты гидрослюдисто-бейделлитового минерального типа с большой примесью гидрослюда и неглинистых минералов; для них характерно присутствие бейделлита, гидроксидов железа, тонкорассеянного органического (расти-

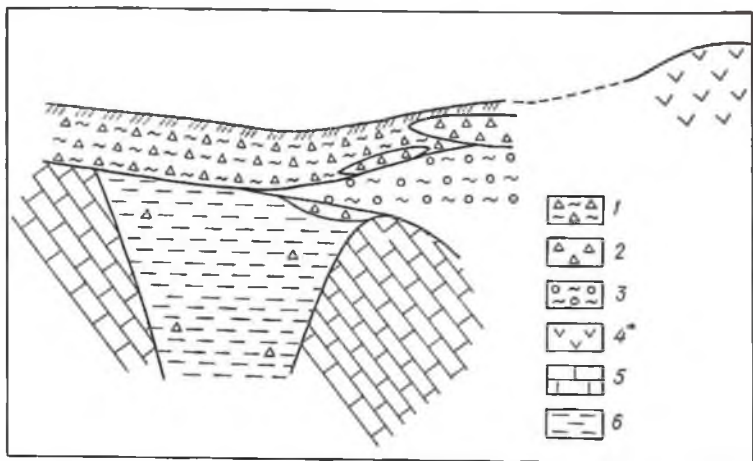


Рис. 11. Модель месторождения бентонитов элювиального геолого-промышленного типа (по эффузивам) на примере Усть-Маньинского месторождения:

1 — суглинки с щебенкой известняков и эффузивов; 2 — щебенка эффузивов и известняков; 3 — ледниковые глины с валунами и песком; 4 — эффузивы среднего состава; 5 — известняки выветрелые, трещиноватые; 6 — щелочноземельные бентониты с редкой щебенкой эффузивов и известняков

тельного) вещества. Эти бентониты низкокачественные со сравнительно невысоким содержанием монтмориллонита, щелочноземельные (магний-кальциевые и кальций-магниевого). Тем не менее их широко используют в буровой технике, литейном производстве и для получения высококачественного керамзита. С помощью активации таких бентонитов серной кислотой можно изготовить высококачественные адсорбенты. Например, из бентонита Биклянского месторождения (Татарская АССР) в лабораторных условиях получен адсорбент, превосходящий по качеству итальянский силикрод, испытанный и получивший высокую оценку на объединении Оргсинтез (г. Казань).

Элювиальные бентониты образуются как путем химического разложения главным образом эффузивных пород (андезитобазальтов, риолитов и др.), так и при выщелачивании осадочных глинисто-карбонатных пород. В первом случае происходит монтмориллонитизация вулканического стекла эффузивов, а во втором — накапливание монтмориллонитовой составляющей растворившихся глинисто-карбонатных пород и смектитизация иных глинистых минералов в щелочной среде, создающейся при выщелачивании указанных пород. Месторождения в основном приурочены к областям завершённой складчатости и платформенным антеклизмам.

Элювиальным бентонитам, как правило, присущ магний-кальциевый обменный комплекс; бентониты, образованные по эффузивам, отличаются высоким качеством, например, бентониты проявления Усть-Манья,

Тюменская обл. (рис. 11) пригодны для использования во многих отраслях промышленности. Бентониты, сформировавшиеся по осадочным породам, мало распространены и менее изучены, но благодаря высокому содержанию монтмориллонита в некоторых из них (Разгон, Иркутская обл.) могут иметь неплохие сорбционные свойства.

Кроме того, элювиальные бентониты могут образоваться по интрузивам (ультрабазитам). В этом случае породообразующим минералом является нонтронит: как адсорбент они не представляют интереса.

Бентониты всех генетических типов могут изменять свой обменный комплекс (после того, как они уже сформировались) благодаря способности смектитов к катионному обмену. Так, щелочные бентониты большинства месторождений выше уровня грунтовых вод изменены в щелочно-щелочноземельные и щелочноземельные (Гепегежское, Кибардино-Балкарская АССР, Асканское, Грузинская ССР и др.), что связано с насыщенностью грунтовых вод в гумидных областях кальшем. Обратное явление — превращение щелочноземельных бентонитов в щелочные — отмечено на Таганском и других месторождениях таганской группы; оно связано с обилием натрия в грунтовых водах этого региона, характеризующегося семиаридными условиями.

Сырьевая база бентонитов СССР

Месторождения бентонитов каждого типа характеризуются специфическими минеральными типами бентонитов, строением и величиной залежей, качеством сырья, направлениями использования и промышленным значением. При оценке качества бентонитов и промышленной значимости месторождений с точки зрения их использования как природных сорбентов необходимо учитывать следующее: 1) производство сорбентов малотоннажное по сравнению с другими направлениями использования бентонитов и величина залежи (запасы месторождения) не имеет решающего значения; 2) состав обменного комплекса не играет главной роли, поскольку для получения сорбента бентониты активируют, удаляя при этом обменные катионы; 3) адсорбционная активность тем выше, чем больше активных центров в породе — чем выше в ней содержание смектитов, поэтому для использования в качестве сорбентов наиболее пригодны бентониты с наибольшим содержанием монтмориллонита.

Советский Союз располагает крупной сырьевой базой бентонитов; их запасы оцениваются примерно в 600 млн т. Разведано 25 месторождений, главные из которых расположены в Закавказском, Юго-Западном, Поволжском и Среднеазиатском экономических районах (табл. 12). Размещение месторождений по территории страны крайне неравномерно: большинство тяготеет к южным и западным районам, девять из двадцати экономических районов Союза, в том числе промышленно развитые Центральный, Прибалтийский, Северо-Западный, Донецко-Приднепровский и Центрально-Черноземный, не имеют разведанных запасов. Тем не

Сырьевая база бентонитов СССР

Экономические районы	Число месторождений		Доля про- мышлен- ных запас- ов, %	Утвержден- ные по группам сырья
	всего	эксплуа- тирую- щихся		
Северо-Западный	—	—	—	—
Северный	—	—	—	—
Центральный	—	—	—	—
Волго-Вятский	—	—	—	—
Центрально-Черноземный	1 (—)	—	—	—
Поволжский	20 (4)	2	11,9	Б,Л,К
Северо-Кавказский	3 (2)	—	3,3	А,Л
Уральский	4 (1)	—	7,0	Л
Западно-Сибирский	2 (1)	—	5,1	Л
Восточно-Сибирский	4 (2)	1	3,0	Б,К
Дальневосточный	5 (—)	—	—	—
Прибалтийский	—	—	—	—
Белорусский	—	—	—	—
Донецко-Приднепровский	8 (—)	—	—	—
Юго-Западный	6 (3)	2	14,2	Л,Б,А
Южный	1 (1)	—	0,01	А
Закавказский	7 (6)	4	38,4	О,Б,Л,А
Казахстанский	16 (3)	1	12,3	А
Средне-Азиатский	13 (3)	3	4,8	А,Б,О,Л,Ф
Молдавский	1 (—)	—	—	—
Всего:	91 (26)	13	100,0	

Примечания. 1. В скобках приведено число месторождений с учтенными государственными балансами запасами. 2. Группы сырья: О — для окомкования железорудных концентратов; Б — для глинистых растворов, Л — для литейного производства; А — для получения адсорбентных порошков; К — для производства керамзита; Ф — для фарфоро-фаянсовой промышленности.

менее, большинство из них перспективно на выявление месторождений. Прогнозная оценка территории Союза на бентонитовое сырье [7], основанная на специализированном минерагеническом анализе, позволила выделить ряд бентонитоносных провинций, подразделенных на бентонитоносные районы, в пределах которых известны и могут быть открыты месторождения бентонитов разных геолого-промышленных типов (рис. 12). Кратко охарактеризуем 12 наиболее изученных и освоенных месторождений бентонитов, или наиболее перспективные бентонитоносные районы (табл. 13).

Карпатская провинция занимает советскую часть Карпатской геосинклинальной зоны. Бентониты приурочены к морской вулканогенно-осадочной туфопесчано-глинистой формации миоцена (Киштинское месторождение) и андезитовой формации плиоцена; относятся к вулканогенно-осадочному и гидротермально-метасоматическому типам; встречаются щелочные и светложущиеся бентониты.

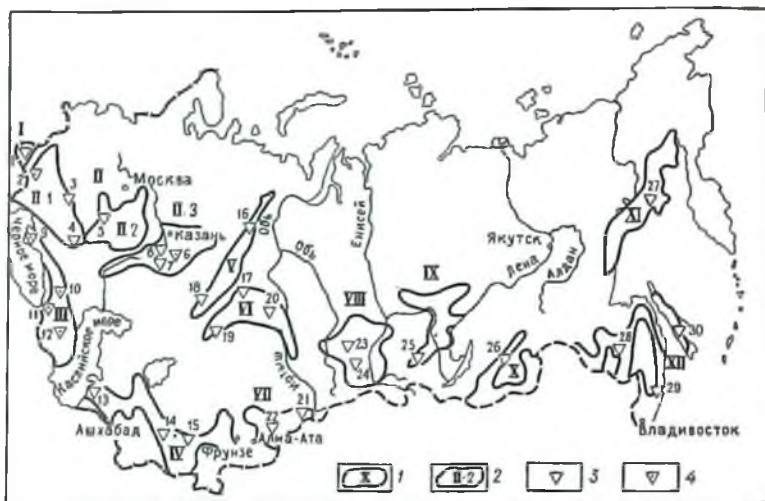


Рис. 12. Карта бентонитоносных провинций и районов СССР:

I – бентонитоносные провинции (I – Карпатская, II – Южно-Русская, III – Крымско-Кавказская, IV – Среднеазиатская, V – Уральская, VI – Северо-Казахстанская, VII – Восточно-Казахстанская, VIII – Алтае-Саянская, IX – Тунгусская, X – Забайкальская, XI – Охотская, XII – Дальневосточная); 2 – бентонитоносные районы (II.1 – Прикарпатско-Львовский, Украинского щита и Донбасский; II.2 – Центральный, II.3 – Поволжский); 3, 4 – месторождения, в том числе сырье которых использовалось или испытано в качестве сорбентов (4) (1 – Киштинское, 2 – Пыжевское, 3 – Черкасское, 4 – Григорьевское, 5 – Шербаковское, 6 – Бикляинское, 7 – Смышляевское, 8 – Тарн-Варское и Верхне-Нурлатское, 9 – Курцовское, 10 – Нальчикское, 11 – Асканское и Гумбрийское, 12 – Даш-Салахлинское и Саригюхское, 13 – Оглавинское, 14 – Азкамарское, 15 – Келесское, 16 – Усть-Манья, 17 – Зыряновское, 18 – Сахаринское, 19 – Верховое, Южное и другие, 20 – Любинское, 21 – Таганское, 22 – Андреевское, Ильдерсайское, Герасимовское, 23 – Заломненное, 24 – 10-й Хутор, 25 – Разгонское, 26 – Верхне-Тулдонское, 27 – Первомайское, 28 – Ургальское, 29 – Устиновское, 30 – Вахрушевское):

Таблица 13

Прогнозные ресурсы бентонитов

Бентонитоносные провинции и районы	Доля прогнозных ресурсов, %	Качество бентонитов	Геолого-промышленные типы месторождений
Карпатская	0,7	щ, щз	Г, В
Южно-Русская	65,7	щз, щ (?)	В, О, Э
В том числе:			
Прикарпатско-Львовский	2,61	щз, щ (?)	В
Волыно-Подольский	0,04	щз	В, Э

Бентонитоносные провинции и районы	Доля прог- нозных ре- сурсов, %	Качество бентонитов	Геолого- промыш- ленные ти- пы место- рождений
Молдавский	3,47	щз	В,О
Район Украинского щита	8,08	щз	В,О,Э
Донбасский	2,69	щз, щ (?)	В
Центральный	14,40	щз	О
Поволжский	34,36	щз	О
Крымско-Кавказская	9,4	щ, щз	Г,В
В том числе:			
Крымский	0,31	щз	В
Северокавказский	2,59	щз, щ	О,В
Западно-Кавказский	2,86	щ, щз	Г,В
Центрально-Закавказский	2,54	щ, щз	Г,В
Восточно-Закавказский	1,04	щ, щз	В
Среднеазиатская	6,6	щ, щз	Г,В,О,Э
В том числе:			
Красноводский	0,71	щ, щз	В
Бадхыз-Кушкинский	0,20	щз, щ (?)	В
Призмударьинский	3,40	щз, щ	В
Присырдарьинский	2,00	щз, щ	В
Уральская	8,5	щз	О,Э
В том числе			
Североуральский	0,71	щз	Э
Зауральский	7,69	щз	О
Южноуральский	0,11	щз	Э
Северо-Казахстанская	4,0	щз, щ	Г,О
В том числе:			
Ишимо-Тобольский	1,42	щ, щз	Г,О
Средне-Прииртышский	2,64	щз	О
Восточно-Казахстанская	0,2	щз, щ	О,Э
Алтае-Саянская	1,1	щз, щ	В,О
В том числе:			
Верхнеобский	0,39	щ, щз	В
Верхнесирийский	0,74	щз	В,О
Тунгусская	0,2	щз	Э
Забайкальская	0,1	щз	Э,Г
Охотская	0,9	щ, щз	В
Дальневосточная	2,6	щз, щ (?)	В,О,Э
В том числе:			
Буреинский	0,00	щз	Э,В
Сихотэ-Алиньский	0,44	щз, щ (?)	В,Э
Сахалинский	2,13	щз	В
Всего	100,0		

П р и м е ч а н и я. 1. Качество бентонитов: щ – щелочные; щз – щелочноземельные. 2. Геолого-промышленные типы месторождений: Г – гидротермально-метасоматический; В – вулканогенно-осадочный; О – осадочный; Э – элювиальный.

Южно-Русская провинция расположена в южной части Восточно-Европейской платформы и на небольших участках Доно-Мангышлакской орогенной области. В пределах провинции имеются бентониты почти всех генетических типов. Южно-Русская провинция является важной сырьевой базой, она обладает крупными запасами и прогнозными ресурсами щелочноземельных бентонитов, в том числе с высоким содержанием монтмориллонита; в ней известны небольшие месторождения маложелезистых и щелочных бентонитов. Провинция перспективна на сырье для производства адсорбентов.

В Прикарпатско-Львовском районе, находящемся в пределах Львовской впадины и южного обрамления Украинского щита, бентониты приурочены к миоценовой глинисто-карбонатной формации. На больших глубинах (до 100 м) здесь вскрыты щелочные бентониты (проявление Журавно). Щелочноземельные бентониты Пыжевского и Бережанского месторождений оценены как адсорбционное сырье, причем пыжевские бентониты — маложелезистые.

К этой же глинисто-карбонатной формации принадлежат и бентониты Молдавского района (Проданештское месторождение).

Район Украинского щита характеризуется большими перспективами выявления новых месторождений бентонитов, связанных с континентальной глинистой формацией миоцена. Здесь эксплуатируется Черкасское месторождение (Дашукровский участок) высококачественных щелочноземельных бентонитов многоотраслевого назначения. В естественном виде черкасские бентониты — хороший формовочный материал, в активированном виде они пригодны для приготовления глинистых растворов и для пользования в качестве адсорбентов.

В Донбасском районе бентониты приурочены к нижнетриасовой песчано-глинистой формации, в которой они образуют несколько слоев в белокузьминской свите серебрянской серии. Бентониты щелочноземельные (отдельные тонкие прослои — щелочные). Здесь разведано Григорьевское месторождение и опискованы Дроновское и Сорищенское.

Центральный район расположен на Воронежской антеклизе и на ее северном погружении в Московскую синеклизу. Здесь развиты щелочноземельные бентониты осадочного генезиса, но они приурочены к разным формациям: на Воронежской антеклизе — к эоценовой песчано-глинистой, на Московской синеклизе — нижнекарбонатовой глинисто-карбонатной. Здесь разведано крупное Щербаковское месторождение, сырье которого оценено как формовочное и буровое, возраст — эоцен, киевский ярус. Эксплуатируется ряд месторождений раннекаменноугольного возраста, сырье которых идет на производство керамзита. Перспективы этого района на природные сорбенты предпочтительно связывать с палыгорскитовыми глинами, парагенными с бентонитами нижнекарбонатовой глинисто-карбонатной формации.

Поволжский район расположен на Волго-Камской антеклизе. Здесь развиты щелочноземельные бентониты осадочного генезиса; большинст-

во из них тяготеет к неогеновой (акчагыльской) глинистой формации, часть — к эоценовой глинистой и верхнемеловой глинисто-карбонатной. На район приходится 11 % промышленных запасов и 1/3 прогнозных ресурсов. Выявленные здесь неогеновые месторождения и проявления первоначально были оценены как адсорбционное сырье (флоридиновые глины), затем часть из них была доразведана, переоценена и введена в эксплуатацию. Так, глины Биклянского месторождения в порошковом виде применяются как буровое и формовочное сырье, в естественном — как керамзитовое; Тарн-Варское и Смышляевское месторождения интенсивно разрабатываются как крупные базы керамзитового производства. Сорбционная активность этих глин невелика, однако из них можно получать превосходные сорбенты.

Исследования, проведенные во ВНИИгеолнеруде, свидетельствуют, что кислотная активация резко усиливает адсорбционные свойства глин Поволжских месторождений. Полученный из них сорбент был испытан с положительным результатом для облагораживания фотографических желатин на полупроизводственной установке. Также была доказана возможность получения из щелочноземельного биклянского бентонита его натриевой формы, и отработан режим этого процесса. Испытания натриевой формы биклянского бентонита, проведенные в Казанском ветеринарном институте, показали, что она может быть использована в качестве биостимулятора роста животных.

Крымско-Кавказская провинция занимает Кавказскую и Понтийско-Эльбурсанскую геосинклинальные системы Альпийской геосинклинальной области. Это — главная бентонитоносная провинция Союза, в ней сосредоточено более 40 % промышленных запасов бентонитов; 1/3 эксплуатируемых месторождений, дающих почти 55 % валовой добычи бентонитового сырья. В пределах провинции находятся крупнейшие месторождения высококачественных щелочных бентонитов.

В Крымском районе бентониты щелочноземельные, вулканогенно-осадочного генезиса, приурочены к туфокарбонатной верхнемеловой формации; известное Курцовское месторождение разрабатывалось до недавнего времени, бентониты использовались для оклейки виноградных вин.

Северо-Кавказский район расположен в пределах Индоло-Кубанского и Терского передовых прогибов. Наиболее перспективные (как адсорбенты) бентониты приурочены к морской палеоэоценовой мергельно-глинистой формации, развитой на Северо-Кавказской моноклинали. Здесь известны Нальчикское и Герпегежское месторождения, они содержат специфические минеральные виды этого сырья: щелочные кальцит-монтмориллонитовые и кристобалит-цеолит-монтмориллонитовые бентониты. Благодаря этому они обладают сорбционной активностью в естественном виде. Нальчикское месторождение разрабатывалось, бентониты использовались для очистки нефтепродуктов и до открытия Гумбрийского месторождения было почти единственным природным сорбентом в

Союзе. Сейчас Нальчикское месторождение недоступно для эксплуатации, но недалеко от него разведано однотипное с ним Герпегежское месторождение, имеющее большие перспективы прироста запасов.

Западно-Закавказский район занимает Аджаро-Триалетскую складчатую зону и Окрибскую глыбу. Бентониты известны в двух формациях: гидротермально-метасоматические щелочные — в эоценовой трахиандезитовой, вулканогенно-осадочные щелочноземельные — в морской верхнемеловой туфокарбонатно-глинистой. К первой приурочено Асканское месторождение высококачественных бентонитов многоотраслевого назначения, оно эксплуатируется, из сырья производится продукция семи наименований, в том числе асканит — лучший адсорбент Союза, изготовленный из бентонитов. В числе прочих — бентонит марки В — для оклейки вин, очистки соков и сиропов, бентонит марки К — используемый при производстве карбамидного концентрата. К туфокарбонатно-глинистой формации приурочено Гумбрийское месторождение высококачественных бентонитов, являющихся эталоном для природных сорбентов СССР и до последнего времени использовавшихся для нефтепереработки заводами Азербайджанской ССР.

Центрально-Закавказский район расположен в восточной части Мало-го Кавказа, в зоне сочленения Сомхето-Карабахской геосинклинальной и Прикуриной геосинклинальной зон. Бентониты относятся к гидротермально-метасоматическому типу, связаны с позднемеловым вулканизмом и приурочены к формации базальтовых и андезитовых порфири-тов. Здесь эксплуатируются наиболее крупные месторождения щелочных бентонитов — Даш-Салахлинское и Саригюхское. Бентониты используются для окомкования железорудных концентратов, приготовления глинистых растворов и литейных форм, а также в производстве кормов; они являются высококачественным адсорбционным сырьем. На базе Саригюхского месторождения начинает работать активационный цех (при комбинате Иджеванский бентонит), который должен ежегодно выпускать 10 тыс. т активированного бентонита для масложировой промышленности. Кроме того, бентониты развиты в туфокарбонатно-глинистой и туфопесчано-глинистой формациях позднемелового и олигоцен-миоценового возраста. Среди них известны Ноемберянское месторождение щелочноземельных и щелочно-щелочноземельных беложгущихся бентонитов и Ханларское месторождение щелочноземельных адсорбционных бентонитов (последние многие годы использовались для оклейки виноградных вин). Наибольший интерес представляет Ноемберянское месторождение, содержащее бентониты со значительной примесью цеолитов и обладающие относительно повышенной адсорбционной активностью.

Среднеазиатская провинция включает части Альпийской геосинклинальной и Скифско-Туранской койлогенной областей и Тянь-Шаньской складчатой системы; она занимает обширную территорию от Каспийского моря до Памира. Запасы и прогнозные ресурсы провинции невелики,

однако отдельные месторождения придают ей особую важность. Здесь эксплуатируется уникальное по качеству сырья Оглаклинское месторождение щелочных и щелочноземельных, в том числе беложгущихся, бентонитов вулканогенно-осадочного типа. Бентониты тяготеют к морской глинисто-карбонатной формации эоцена, которая наиболее развита в Красноводском районе, а также ограниченно развита в Приамударьинском и Присырдарьинском районах. Кроме нее, в провинции бентонитонаосными являются глинистая и песчано-глинистая формации эоцена, эоцен-олигоцена и мел-палеогена. Среди многих месторождений и проявлений бентонитов в этих формациях заслуживают внимания Келесское, Азамарское и Микоянабадское, в которых встречаются щелочные разновидности. По результатам лабораторных исследований бентониты указанных месторождений пригодны для изготовления (путем активации) высококачественных адсорбентов, для очистки пищевых и трансформаторных масел и продуктов нефтепереработки, для оклейки виноградных вин.

Уральская провинция охватывает большую часть Уральской складчатой системы и пограничные с ней районы Обской койлогенной области. Бентониты связаны с корой выветривания, развитой на породах базальт-андезитовой формации (Северо-Уральский бентонитонаосный район), и с морскими и континентальными глинистыми формациями позднего мела и миоцена (Зауральский район). В последнем разведано крупное Зырянское месторождение щелочноземельных бентонитов осадочного генезиса. Зырянские бентониты служат первосортным формовочным сырьем и характеризуются неплохими отбеливающими свойствами, особенно после сернокислотной активации.

Элювиальные бентониты Северо-Уральского района (проявления Усть-Манья, Медная Гора) отличаются высоким содержанием монтмориллонита, что свидетельствует о их высоких технологических свойствах, в том числе и адсорбционных.

Необходимо отметить, что в Зауральском районе развита риолитовая формация, которая в зонах гидротермальной аргиллизации может содержать высококачественные бентониты, подобные выявленным в Северо-Казахстанской провинции (Верховое, Южное, Наурзумское месторождения) на глубинах около 120 м.

Северо-Казахстанская провинция охватывает сравнительно узкую полосу Обской койлогенной области и граничащую с ней северо-западную часть Казахской складчатой системы. Бентониты приурочены к риолит-базальтовой и риолитовой формациям раннетриасового возраста, развитым в северо-западной части провинции (Ишимово-Тобольский район). Здесь известно несколько месторождений (Верховое, Южное, Наурзумское) и проявлений гидротермально-метасоматического типа, содержащих высококачественные щелочно-щелочноземельные и щелочноземельные бентониты с высокими адсорбционными и каталитическими свойствами.

Восточно-Казахстанская провинция занимает Зайсанскую складча-

тую область. Наиболее перспективен Призайсанский район с месторождениями и проявлениями щелочных и щелочноземельных бентонитов, главные из которых Таганское и Динозавровое. Все они приурочены к континентальной глинистой формации мел-палеогенового возраста. Бентониты характеризуются высоким содержанием монтмориллонита, а следовательно, и хорошими сорбционными свойствами. Из таганского бентонита в результате совместных исследований ВНИИгеолнеруда и ПО Нижнекамскнефтехим получен адсорбент для очистки ароматических углеводородов от тиофена и непредельных соединений. Это адсорбент более эффективен и более долговечен, чем японский никканайт. В провинции имеются также проявления элювиальных бентонитов, приуроченные к коре выветривания андезит-базальтовых порфиритов.

Алтае-Саянская провинция расположена в пределах Саяно-Алтайской и частично Байкальской складчатых областей. Бентониты связаны с углисто-песчано-глинистой формацией среднекаменноугольного—раннепермского возраста (Верхнеобский район), континентальными туфопесчано-глинистой раннекарбоневой и песчано-глинистой раннемиоценовой формациями (Верхнеенисейский район).

В Верхнеобском районе, вблизи известного Заломненского месторождения вулканогенно-осадочных щелочноземельных бентонитов низкого качества, на глубинах 83—315 м выявлены щелочные высококачественные, почти мономинеральные бентониты.

В Верхнеенисейском районе разведаны месторождения Камалинское и 10-й Хутор вулканогенно-осадочного и Подсиньское осадочного генетических типов. Качество бентонитов невысокое, но на Камалинском месторождении имеются два маломощных прослоя (0,1—1,2 м) восковидных, почти мономинеральных бентонитов высокого качества.

Тунгусская провинция расположена на Сибирской платформе и обладает перспективами выявления гидротермально метасоматических бентонитов. В пределах Тайшетской синеклизы разведано Разгонское месторождение элювиальных щелочноземельных бентонитов, связанное с корой выветривания на породах глинисто-карбонатной формации раннекаменноугольного возраста.

Забайкальская провинция сравнительно слабо изучена. Бентониты могут быть связаны с монтмориллонитовыми зонами кор выветривания и гидротермальной аргиллизации на породах трахиандезитовой, риолит-базальтовой и риолитовой формаций, а также с вулканогенно-осадочными образованиями, широко развитыми в пределах Байкальской и Монгольской складчатых областей.

Охотская провинция занимает территорию Верхоянской складчатой системы, Майского и Приверхоянского передовых прогибов, частично Келинского предгорного прогиба и Алданской антеклизы. На этой территории широко развиты вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования триасового и юрского возраста с прослоями вулканического пепла в глинистых формациях, зафиксированы мезозойские палеовул-

каны; это свидетельствует о возможности выявления здесь бентонитов элювиального, гидротермально-метасоматического и вулканогенно-осадочного типов. Среди пород углисто-песчано-глинистой формации позднего мела выявлены щелочные бентониты — Первомайское и некоторые другие месторождения.

Дальневосточная провинция включает части Хоккайдо-Сахалинской геосинклинальной и Сихотэ-Алинской складчатой областей, Бурейнский срединный массив, Пристановой и Верхнезейский передовые прогибы и часть Алданской антеклизы. В Сахалинском районе этой провинции бентониты относятся к вулканогенно-осадочному типу и связаны с глинистой формацией позднего миоцена (Вахрушевское месторождение). В Сихотэ-Алинском районе встречаются бентониты вулканогенно-осадочного (Устиновское и Хасанское месторождения), элювиального (Матайское и Боголюбовское) и гидротермально-метасоматического (Ольгинское и Сергеевское проявления) генетических типов, они связаны главным образом с андезитовой, риолитовой и базальтовой формациями палеоген-неогенового возраста. С этими же формациями ассоциируют элювиальные бентониты в Бурейнском районе (Аркадьевское и Ургальское месторождения).

В заключение отметим, что бентониты имеются почти на всей территории СССР, лишь четыре экономических района из 20 не имеют перспектив выявления месторождений этого сырья. Остальные районы характеризуются значительными запасами и широкими возможностями выявления бентонитового сырья, пригодного для производства минеральных сорбентов. По промышленным категориям разведано 26 месторождений, из них 13 эксплуатируется. В качестве природных адсорбентов используются бентониты Гумбрийского месторождения. Активированные бентониты выпускает лишь одно предприятие — Махарадзевское рудоуправление Грузгорнохимпрома, работающее на сырье Асканского месторождения. Запроектирован выпуск активированных бентонитов на комбинате Иджеванский бентонит Миннефтепрома (на базе Саригюхского месторождения) и на Дашуковском комбинате бентонитовых глин Минстанкопрома (на базе Черкасского месторождения). Все указанные мощности ориентированы на обеспечение адсорбентами масложировой промышленности. Потребности химической, нефтехимической, пищевой и многих других отраслей промышленности остаются неудовлетворенными. Поэтому целесообразно строительство активационных цехов на следующих предприятиях: Ильском и Константиновском заводах "Утяжелитель" в Краснодарском крае и Донецкой области, Альметьевском заводе глинопорошка (Татарская АССР), а также заводов по переработке бентонитов на базе Келесского (Казахская ССР) и Зырянского (Курганская обл.) месторождений.

В целях перспективного изучения месторождений природных адсорбентов следует оценить по группе адсорбционного сырья запасы Продавештского (Молдавская ССР), Григорьевского (Донецкая обл.) и Шер-

баковского (Воронежская обл.) месторождений щелочноземельных бен-тонитов, а также провести поиски месторождений высококачественных бентонитов в районе г. Владивосток (Приморский край).

ПАЛЫГОРСКИТОВЫЕ ГЛИНЫ

Общие сведения

Палыгорскитовые глины (торговое название — аттапульгиты) относятся к группе фуллеровых земель, обладающих в естественном виде высокими адсорбционными свойствами. Эти свойства обусловлены своеобразным строением кристаллической решетки порообразующего минерала — палыгорскита.

Палыгорскит — глинистый минерал с резко выраженной анизотропией, вследствие чего его кристаллы имеют удлинненную игольчатую форму. В природных условиях первичные частицы палыгорскита — иглы упаковываются в субмикроскопические агрегаты, имеющие щепочко- или сноповидное строение. Их длина достигает 0,2–2 мкм, ширина — 10–30 нм, толщина — 5–10 нм. Такая морфология определяет высокую удельную поверхность сложенных им глин, что позволяет использовать их в качестве эффективных адсорбентов. С кристаллохимической точки зрения палыгорскит относится к группе водных алюмомагние-вых слоисто-ленточных силикатов, в которых алюминий и магний находятся примерно в равных количествах. Исходными структурными элементами кристаллической решетки палыгорскита являются тетра- и октаэдрические плоские сетки.

В тетраэдрических сетках центральные положения заняты кремнием, иногда частично замещенным алюминием, а вершины — кислородом. Октаэдрические сетки более склонны к разнообразным изоморфным замещениям. В центре октаэдров решетки палыгорскита обычно находится магний, частично алюминий, реже железо. В вершинах октаэдров, наряду с кислородом, располагаются гидроксильные группы. Согласно общепринятой модели В. Бредли, основу структуры палыгорскита составляют сдвоенные цепочки, каждая из которых состоит из двух кремнекислородных тетраэдрических и одной октаэдрической сеток (рис. 13). Идеальная химическая формула палыгорскита — $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ где OH — связанная вода; H_2O — вода, содержащаяся в каналах. В отличие от других глинистых минералов жесткий каркас кристаллической решетки палыгорскита пронизан продольными каналами — порами, называемыми "цеолитными". Эти пустоты с поперечным сечением $0,37 \times 0,64$ нм могут вмещать до четырех молекул воды на элементарную ячейку. Эта вода легко удаляется при нагревании и снова восстанавливается в условиях повышенной влажности. Также ведет себя вода, адсорбированная агрегатами палыгорскита. Этим объясняются гигроскопические свойства палыгорскитовых глин, которые позволяют применять их в

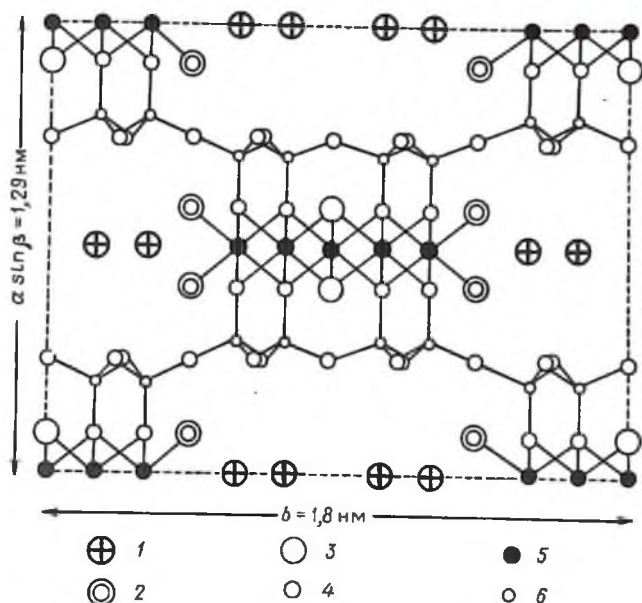


Рис. 13. Схема кристаллической структуры палыгорскита. Нормальная проекция на плоскость (001). По В. Бредли.

Атомы: 1 — H_2O , 2 — OH_2 , 3 — OH , 4 — O , 5 — Mg или Al , 6 — Si

качестве дешевого и эффективного осушителя. По данным Ф.Д. Овчаренко и других, в процессах осушки в областях высокой влажности палыгорскитовые глины значительно превосходят искусственные цеолиты, адсорбируя до 64 % влаги от собственной массы, в то время как у цеолитов максимум составляет 35 %.

С цеолитными каналами строго определенного размера и возможностью диффузии в них низкомолекулярных веществ связана также способность палыгорскита к селективной (избирательной) адсорбции. Малые молекулы беспрепятственно проникают в каналы, а для крупноразмерных сорбция ограничена только внешней поверхностью палыгорскитовых частиц. Селективная адсорбция позволяет применять палыгорскитовые глины в качестве молекулярных сит.

Слоисто-ленточная структура и игольчато-волоконистый габитус кристаллов с хорошей спайностью параллельно оси волокон обуславливают палыгорскиту возможность распадаться на бесконечно малые частицы. Для такой дезагрегации необходимо приложить значительные усилия, что следует учитывать при использовании коллоидных свойств палыгорскита в дисперсных системах (например, глинистых растворах и эмалях). В этом случае проявляется еще одно замечательное свойство палыгорс-

кита — его способность образовывать суспензии с высокой устойчивостью против флокуляции электролитами.

Коллоидные свойства глин в значительной мере обуславливаются величиной и составом катионнообменного комплекса. Емкость катионного обмена аттапульгитов изменяется от 20 до 30 мг-экв/100 г породы. Для всех форм катионозамещающих модификаций палыгорскита значения удельной теплоты смачивания довольно близки $\{(8-10,2) \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}\}$.

Ограниченное влияние обменных ионов на коллоидно-химические свойства палыгорскита позволяет широко применять его в качестве устойчивого к коагуляции стабилизирующего компонента комплексных жидких удобрений. Суспензия палыгорскита придает солям устойчивость против выпадения в осадок при понижении температуры и длительном хранении.

При диспергации иголки палыгорскита, не обладая предпочтительной ориентировкой и высоким поверхностным зарядом, осаждаются в воде беспорядочно в виде войлокоподобной массы, которая при высушивании уплотняется и образует микросетчатую структуру, вызывая вторичную пористость палыгорскитовых глин (первичную составляют "цеолитные" каналы). Подобная структура с большим числом неоднородных по форме и размерам пор и капилляров характеризуется высокой удельной поверхностью, которая в естественном состоянии составляет для глин 125–200 м²/г и выше, что позволяет использовать их в качестве эффективного адсорбента. Общая пористость палыгорскита оценивается в 55–65 %. По данным Ю.И. Тарасевич и Ф.Д. Овчаренко, для черкасских палыгорскитов объем переходных пор (от 1,5–1,6 до 100–200 нм) составляет 0,29 см³/г, удельная поверхность — в среднем 153 м²/г, средний радиус пор — 8 нм. Объем микропор (менее 1,5 нм) изменяется от 0,16 до 0,18 см³/г, средний размер составляет 0,37×0,64 нм ("цеолитные" каналы).

В процессах адсорбции преобладающую роль играет внутренняя поверхность палыгорскита, обусловленная наличием микропор и каналов. Однако адсорбционная способность рассматриваемых глин связана не только с большой площадью поверхности, но и с ее энергетическим состоянием, т.е. насыщенностью активными центрами. Активная поверхность палыгорскитовых глин, на которую могут адсорбироваться молекулы, определяется в основном разорванными связями на ребрах и торцевых частях кристаллов, не образующих сплошных двумерных кислородных слоев. По мнению А. Палени, активная способность может быть вызвана наличием ненасыщенных валентных связей структурных единиц, состоящих из анионов кислорода и катионов алюминия и магния. Поскольку алюминий трех-, а магний двухвалентный, то в данную систему могут войти еще один или два иона водорода или другие эквиваленты. В палыгорските подобная связь существует между кремнием, с одной стороны, и алюминием или магнием — с другой. Аналогичными воз-

можностями обладает монтмориллонит, но только после кислотной обработки.

Центрами адсорбции на палыгорските являются обменные катионы; атомы кислорода и гидроксильные группы на базальных гранях кристаллов; координационно ненасыщенные ионы магния, алюминия и, возможно, кремния; обменные катионы и гидроксильные группы на боковых гранях и ребрах кристаллов; геометрическая неоднородность поверхности частиц.

Каталитические свойства палыгорскитовых глин обусловлены способностью палыгорскита сохранять кристаллическое строение при катализе. К лучшим катализаторам относятся глины с минимальным содержанием железа. Для производства катализаторов из глин их необходимо обжечь при 600°C , предварительно подвергнув кислотной обработке. Рассмотренные свойства палыгорскита и сложенных им глин могут быть значительно усилены различными способами модифицирования, из которых наиболее эффективны термическая и ультразвуковая обработка, а также активация кислотами, щелочами и др. Так, ультразвуковая обработка суспензии палыгорскитовых глин в присутствии небольшого количества щелочей усиливает процессы пептизации и самопроизвольной диспергации частиц, что значительно улучшает их реологические свойства. Адсорбционную и каталитическую активность палыгорскитовых глин чаще повышают термической или кислотной обработкой и экструдированием.

При термической активации выделяются следующие области дегидратации: в интервале $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ палыгорскитовая глина теряет адсорбционную воду; при $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ глина обладает оптимальными свойствами для осушения различных веществ; при 370°C палыгорскит теряет способность к диспергации в воде и развивает оптимальную способность к обесцвечиванию. При обжиге более 700°C палыгорскит становится твердым и царапает стекло. Прочность палыгорскитовой глины, высушенной в течение длительного времени до удаления почти всей поровой и адсорбированной воды (примерно 5 ч при температуре 105°C), составляет $0,4\text{ кг/см}^2$.

По данным Ю.И. Тарасевич и Ф.Д. Овчаренко, при высушивании палыгорскита до 120°C теплота его смачивания составляет $10,2 \cdot 10^4$ Дж/кг, удельная поверхность $915\text{ м}^2/\text{кг}$. Удельная теплота смачивания палыгорскита, высушенного при 180°C , увеличивается до $14 \cdot 10^4$ Дж/кг, и соответственно, удельная поверхность достигает $1280\text{--}1300\text{ м}^2/\text{г}$. Это объясняется освобождением каналов от связанной воды и, следовательно, увеличением эффективной пористости. Таким образом, наиболее эффективна термическая активация палыгорскита при температуре, соответствующей удалению "цеолитной воды", — 300°C . По Л. Картеру, оптимальная адсорбционная способность достигается активацией в температурном диапазоне от 200 до 370°C при содержании несвязанной воды от 6 до

10 %. При нагревании до 400 °С цеолитные каналы вследствие перестройки структуры сокращаются. Формирование "сжатой" формы минерала завершается при 500 °С. Поэтому после 400 °С наблюдается уменьшение адсорбционной способности палыгорскита и снижение его теплоты смачивания водой. Активность палыгорскитового сырья можно повысить на 10–35 %, если его предварительно перед сушкой замешивать или пропускать через фильтры под высоким давлением. При этом происходят разрыв и растрескивание агрегатов и становятся активными разорванные связи на некоторых поверхностях частиц минерала. В отличие от перечисленных, кислотная активация приводит к значительным изменениям в структуре палыгорскита и усиливает ее каталитическую и отбеливающую способности.

Из других способов облагораживания палыгорскитовых глин как наиболее интересный можно назвать их обработку органическими веществами, которая придает глинам ценные свойства наполнителей в пигментах, лаках и красках.

Применение в народном хозяйстве

Палыгорскитовые глины представляют собой универсальный вид минерального сырья. Они применяются в качестве избирательного и фильтрующего сорбента, осушителя, дезодоранта, ингибитора, суспенгатора, наполнителя и в других целях. Крупнейшим производителем палыгорскитовой продукции за рубежом являются США, где она выпускается под разными марками (аттасорб, аттагель, антидин, флоридеал и др.) и имеет определенное назначение. Спектр их применения в народном хозяйстве весьма широк. Так, в США они используются более чем в 80 направлениях промышленности. По данным Геологической службы США, в 1982 г. из добытых в стране примерно 1 млн т аттапульгитовых (палыгорскитовых) глин около 70 % было использовано в качестве адсорбента. Основным фактором, определяющим уровень использования аттапульгитов, служит его качество. Предназначенные для промышленного применения глины (в основном двух месторождений — Аттапульгес и Куинси) обогащаются, активируются и выпускаются в виде "коллоидных" и "сорбционных" сортов, которые характеризуются различными свойствами (табл. 14).

Обогащение до содержания палыгорскита 80–90 % достигается главным образом сухими методами. Мокрое обогащение, дающее более чистый материал, пока не нашло широкого применения.

Активация обычно ограничивается простым кальцинированием. Химическая обработка не применяется, за исключением тех случаев, когда из аттапульгита необходимо удалить химически активные вещества. Нужный размер продукта достигается посредством дробления, размельчения и просеивания материала. В последние годы в адсорбционных процессах гранулированный аттапульгит постепенно вытеснил порошковые сорта.

Физические свойства промышленных аттапульгитов. По С. Хаазу

Показатели	Коллоидный сорт		Сорбционные сорта	
	а	б	в	г
Потери свободной воды при 105 °С, %	10–17	3–7	0	0
Потери летучих компонентов при 650 °С, %	10	7	2–5	1–3
Потери при прокаливании при 1000 °С, %	5–22	12–16	6–10	4–6
Плотность, г/см ³	2,3–2,4	2,3–2,5	2,3–2,5	2,3–2,5
Объемная масса, г/см ³	0,3–0,68	0,35–0,58	0,35–0,58	0,35–0,58
Удельная поверхность, м ² /г	210	125–135	125–135	125–135
Средний размер частиц, мкм	0,12–0,14 (дисперсный)		Гранулированный	
Адсорбция нефти к массе, %	–	80–135	126–140	140–190

Примечания. 1. Содержание летучих компонентов: а – высокое; б – обычное; в – низкое; г – очень низкое. 2. В СССР для коллоидных сортов палыгорскитовых глин действует ГОСТ 25795–83.

Кроме США палыгорскитовые глины в различных количествах добываются во Франции, Испании, Индии и в других странах. В СССР интерес к палыгорскитовым глинам резко возрос после открытия Черкасского месторождения (Украинская ССР), а также некоторых промышленных залежей в Средней Азии и европейской части страны. Была доказана возможность широкого использования отечественных глин в буровой, нефтехимической и газовой промышленности для очистки и осушения нефти и природных газов, изготовления солейстойких глинистых растворов и др. Начаты работы по изучению возможности применения отечественных палыгорскитов в производстве жидких комплексных и твердых амидных удобрений, химических средств защиты растений, в производстве кормов и др.

Анализ зарубежного и отечественного опыта использования палыгорскитовых глин и родственных им видов нерудного сырья в народном хозяйстве позволяет наметить следующие наиболее перспективные направления. В нефтеперерабатывающей, химической и газовой промышленности палыгорскитовые глины можно применять главным образом в качестве сорбентов и катализаторов.

Эффективность применения палыгорскитовых глин в указанных направлениях впервые отмечена В. Гуревичем и Л. Картером, которые исследовали их при полимеризации пинена и осушении газов. Палыгорскитовые глины использовались также для удаления сернистых соединений из бензина, что повышало его октановое число. Эту способность па-

палыгорскитовых глин можно применять для удаления нежелательных битумных и смолистых веществ.

Термически активированная глина может найти широкое применение в качестве фильтрующего сорбента для регенерации автотракторных, трансформаторных и других минеральных масел взамен трудоемкой и опасной для человека сернокислотной очистки. Способность палыгорскитовых глин регенерировать различные масла и растворители может принести нашему народному хозяйству значительный экономический эффект.

Адсорбционная очистка с помощью палыгорскитовых глин наиболее эффективна для тех продуктов фракционирования нефтей, в которых главные компоненты представлены парафиновыми и ароматическими углеводородами и их производными. К загрязняющим примесям, которые можно удалить из этих продуктов, относятся соединения мышьяка, азота, серы, эфиры сильных кислот, кислотные и основные соединения, смолистые вещества, селективные растворители и полимеры.

Американская корпорация "Ойл-Драй" более 40 лет поставляет в США, европейские страны и другие рынки гранулированный промышленный минеральный адсорбент — палыгорскит, который употребляется преимущественно в качестве универсального поглотителя.

Рекламные показатели поглотителя свидетельствуют, что этот продукт химически инертный, невоспламеняемый и неядовитый. Удельная масса препарата составляет $0,45-0,48 \text{ г/см}^3$; поглощение масла изменяется от 0,8 до 1,0 мл/г.

Результаты комплексного изучения минерального адсорбента фирмы "Ойл-Драй", проведенные во ВНИИГеолнатуре, позволяют заключить, что исходным материалом для изготовления послужила монтмориллонит-палыгорскитовая глина типа аттапульгита. Перед грануляцией глина подвергнута термической обработке для удаления гигроскопической воды. Его отбеливающая способность несколько выше, чем природных щелочноземельных бентонитов Гумбрийского (Грузинская ССР) и Черкасского (Украинская ССР) месторождений, но существенно уступает отбеливающей способности черкасской палыгорскитовой глины и активированного черкасского бентонита.

В развитии атомной энергетики актуальна проблема очистки отработанных вод и растворов, несущих радиоактивные материалы и обладающих высокой биологической токсичностью. Для удаления высокорadioактивных отходов был предложен метод адсорбции из них ионов палыгорскитовыми глинами с последующей фиксацией этих ионов обжигом при температурах, превышающих 1000°C , при которых происходит остекловывание глины и радиоактивные материалы переходят в нерастворимое состояние. Палыгорскиты, как цеолиты, имеют бренстедовскую и люинговскую кислотности, что обуславливает их каталитические свойства. Они служат хорошими катализаторами в производстве синтетической резины и пластмасс, где применяются процессы деполимеризации и изомеризации полимеров бутилена. Применение глины увеличивает концен-

трацию изобутилена до 94–100 % по сравнению с 64–85 % при использовании синтетического алюмосиликата и 87–91 % с применением фосфорной кислоты на трепеле. Глина использовалась в виде гранул размером 0,5–1 мм, предварительно обожженная при температуре около 450 °С. Палыгорскитовый катализатор может быть использован при различных температурных режимах и в большом числе циклов.

По данным А. Аллергини и А. Кланстона, рассматриваемые глины можно использовать для утилизации волокна из отходов гофрированной бумаги (промышленные отходы, обрезки). Отходы бумаги режутся и нагреваются в присутствии палыгорскита, адсорбирующего парафин. После использования глина может быть регенерирована нагреванием до 500 °С. Содержание парафина и полиэтилена при этом может быть снижено менее чем до 1 % по сравнению с 27 % парафина и 6 % полиэтилена в исходном продукте.

По данным М. Бэрра, палыгорскитовые глины, активированные нагреванием до умеренных температур, в качестве адсорбента алкалоидов, бактерий и ядов в 5–8 раз превосходят каолины и каолинитовые глины. Согласно этим данным, палыгорскит обладает очень низкой токсичностью. Клинические исследования показали, что эти глины прекрасно переносятся человеком и от их применения не наблюдаются побочных явлений. Они были использованы также для очистки таких веществ как кофеин, контаридин и сантонин при токсикологических анализах.

Палыгорскит эффективен при очистке питьевой воды от коллоидов и других загрязняющих веществ. Некоторые исследователи считают, что добавка глины уменьшает неприятный запах и вкус воды и смягчает ее.

Заслуживает внимания зарубежный опыт применения палыгорскитовых глин для очистки полов гаражей, мастерских и автозаправочных станций от пролитой нефти, масла, бензина, жиров и воды, которые трудно удалить другими способами. А. Палени считает, что они в 4–5 раз эффективнее применяемых опилок, которые могут поглотить не более 10–15 % отходов, по сравнению с 70–80 %, поглощаемыми гранулированным палыгорскитом с размером гранул 0,25–1,65 мм, обожженных при температуре 110–550 °С. Выпускаемый в США на основе аттапульгитов препарат Флоридеал SSD обладает поглотительной способностью, в 1,5 раза превышающей собственную массу и одновременно впитывает воду, масло и эмульсии. Палыгорскит негорюч, его легко удалять после обработки, поэтому он незаменим в сельской местности, где незначительные по объему сточные воды из колхозных и совхозных мастерских и ферм способны загрязнить небольшие ручьи и речки. Препарат распыляют на ночь на полу, а утром убирают.

В последние годы в связи с внедрением в нефтехимическую промышленность более эффективных и экономически выгодных процессов адсорбционной очистки исследования палыгорскитовых глин в этом направлении значительно расширились.

В Краснодарском филиале Леннефтехим на основе палыгорскитовых

Технические условия (проект) "Глины для адсорбентов"

Номер	Показатель	Норма
1	Адсорбционно-каталитическая активность по гексану-1, г/г, не менее	4
2	Массовая доля диоксида углерода, %, не более	2
3	Массовая доля песка, %, не более	10
4	Минеральный состав: монтмориллонит-пальгорскитовый	Не нормируется

глин Черкасского месторождения (Украинская ССР) получен модифицированный адсорбент А-4М для очистки ароматических углеводородов от непредельных соединений. Качество сырья характеризуется адсорбционно-каталитической активностью по гексану-1 (табл. 15).

Отечественный адсорбент А-4М по своим свойствам не уступает лучшим зарубежным образцам природных адсорбентов. Предварительные исследования пальгорскитовых глин Боршевского (Калужская обл.) и Волгинского (Новгородская обл.) месторождений показали их пригодность для очистки ароматических углеводородов. Величина адсорбционно-каталитической активности глин превышает величину активности, заложенную в проекте ТУ на сырье для адсорбента А-4М, и приближается к показателю активности для аттапульгуса (США). Дальнейшие исследования, проведенные во ВНИИгеолнеруде (адсорбционная лаборатория), однозначно свидетельствуют, что пальгорскитовые глины для месторождений европейской части СССР (Боршевское, Жаличенское) можно использовать как дешевый и высокоэффективный адсорбент в нефтеперерабатывающей промышленности для сероочистки пентановой и гексановой фракций, прямогонных бензинов, широкой фракции углеводородов, сжиженных нефтяных газов и других аналогичных продуктов переработки нефти и газоконденсата. При этом только за счет повышения степени очистки и дешевизны природных сорбентов можно получить значительный экономический эффект, исчисляемый сотнями тысяч рублей в год.

На основании результатов исследований, проведенных на кафедре химической технологии переработки нефти и газа КХТИ, можно сделать вывод, что пальгорскитовые глины представляют большой интерес для газоперерабатывающей промышленности как сорбент для предварительной осушки газов. При этом рассматриваемые глины можно применять для доосушки газа после отстаивания, а также в качестве заменителей гликолевой осушки, что значительно упрощает и удешевляет процесс. Результаты лабораторных исследований показали, что глины обеспечивают глубину предварительной осушки газа при -7°C по точке росы, при этом влагоемкость глин составляет около 20 %.

Высокая влагоемкость палыгорскитовых глин при осушке газа с большим содержанием влаги позволяет рассматривать их и как эффективные и дешевые природные адсорбенты, которые можно использовать взамен дорогостоящих искусственных в процессе предварительной подготовки углеводородных газов.

Методом газовой хроматографии была исследована адсорбционная емкость палыгорскитовых глин по CO_2 , которая для всех образцов при парциальном давлении CO_2 267 Па составляла 0,5–1,5 %. Исследования адсорбции в динамических условиях показали, что при скорости газа 0,2 м/с и парциальном давлении CO_2 в газе 4 кПа адсорбционная емкость глин составляет 1,8–2,2 %.

Большой интерес представляют также исследования палыгорскитовых глин в качестве адсорбентов в процессах тонкой очистки индивидуальных углеводородов и их смесей от сернистых соединений.

Помимо глин, таблетированных в гранулы размером 5х5 мм, в испытаниях использовался модифицированный оксид алюминия. Исследования, проводимые при температуре 10–15° С и $P=10^5$ Па выявили универсальность этих сорбентов. Степень очистки на модифицированный оксид алюминия после трех циклов адсорбции – десорбции достигла 80 % при 38–40 ч адсорбции; на глине – 75–80 % за 26 ч адсорбции при начальном содержании сульфидов в сырье 0,062 %. Степень очистки глинами от меркантанов составляет около 80 %. Глубина осушки сырья достигла 0,003% при начальном влагосодержании 0,031 %.

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения палыгорскитовых глин для очистки от меркантановой, сульфидной и дисульфидной серы, а также для сушки углеводородов предельного состава.

Главная ценность результатов этих исследований заключается в том, что они получены в приближенных к промышленным динамическим условиям на пилотной установке опытного завода Салаватского нефтехимического комбината.

Адсорбционный метод очистки углеводородов от сероорганических соединений природными глинистыми сорбентами представляет значительный интерес для народного хозяйства с точки зрения не только решения проблемы повышения качества углеводородного сырья, но и защиты окружающей среды от вредных выбросов.

Применение палыгорскитовых глин для очистки и осушения природных и промышленных газов от наиболее вредных соединений, особенно сернистых, способствует защите воздушного бассейна. Адсорбционные свойства палыгорскитовых глин позволяют использовать их для удаления из газов таких ядовитых соединений, как H_2S , S_2O , CS , CO_2 и др.

В последнее время усилилось внимание к палыгорскитовым глинам как многоцелевому сырью и для отраслей сельского хозяйства (рис. 14). Они обладают биостимулирующими свойствами при производстве удобрений, являются прекрасным дезодорантом ферм, суспенгатором при

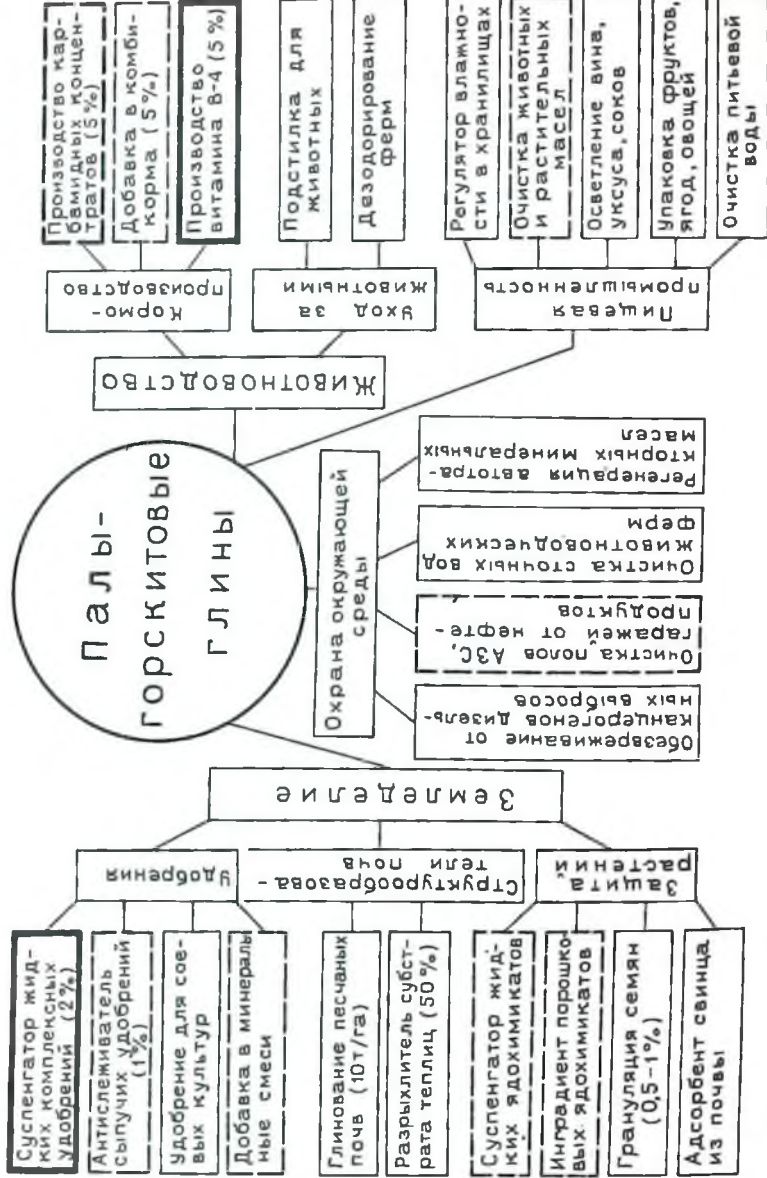


Рис. 14. Области применения палыгорскитовых глин в сельском хозяйстве.

Сплошная толстая линия — палыгорскитовые глины, применяющиеся в настоящее время; толстая пунктирная — проходящие промышленные испытания; тонкая пунктирная — проходящие лабораторные исследования; тонкая линия — выявлена возможность использования; в скобках приведено содержание палыгорскитового препарата

производстве жидких удобрений, носителем ядохимикатов. Перспективно использование порошковых препаратов аттапульгита для фиксации свинца — одного из сильнейших канцерогенов, который в заметных количествах может присутствовать в почвах, особенно в придорожных частях поля и т.д.

Это далеко не полный перечень областей возможного использования палыгорскитовых глин в народном хозяйстве. Заметное увеличение объемов их потребления в первую очередь сдерживается отставанием технологических исследований, отсутствием нормативных документов на качество сырья, что обусловлено также слабой популяризацией полезных свойств рассматриваемых глин.

Геолого-промышленные типы месторождений

Микродисперсный палыгорскит, образующий промышленные скопления "фуллеровых земель", генетически связан с седиментационными процессами и встречается как в морских, так и в озерных отложениях в ассоциации с кремнями, известняками и доломитами, нередко с гипсом, а в морских осадках — также с фосфоритами. Накоплению палыгорскита способствует стабильное состояние континентов, когда на них развивается латеритное выветривание, а в прилегающих бассейнах преобладает хемогенная седиментация, протекающая в условиях щелочной среды. Подобная обстановка накопления палыгорскитовых глин в равной мере характерна для большинства их промышленных месторождений, что позволяет отнести последние в хемогенно-седиментационный генетический тип. Среди месторождений этого генезиса выделяют (табл. 16) монтмориллонит-гидрослюда-палыгорскитовый, монтмориллонит-палыгорскитовый и гидрослюда-палыгорскитовый геолого-промышленные типы. Характерными особенностями этих месторождений являются: пластовая или линзообразная форма продуктивных залежей, четкий стратиграфический контроль их положения в осадочном разрезе, приуроченность к определенным фациальным комплексам и широкое площадное распространение. Совместное залегание палыгорскитовых глин с бентонитами, строительными известняками и керамзитовыми глинами, их высокое качество и возможность открытой отработки определяют высокую рентабельность эксплуатации таких месторождений.

Каждый из выделенных геолого-промышленных типов месторождений палыгорскитовых глин связан с определенной продуктивной форма-

Геолого-промышленная классификация месторождений палыгорскитовых глин

Основные характеристики	Геолого-промышленный тип (месторождение)		
	монтмориллонит-гидрослюда-палыгорскитовый (Борщевское)	монтмориллонит-палыгорскитовый (Черкасское)	гидрослюда-палыгорскитовый (Топковское)
Генетический тип	Хемогенно-седиментационный		
Продуктивная формация	Глинисто-карбонатная нижне-среднекаменноугольная	Глинистая (сиаллитная) миоценовая	Сульфатно-карбонатно-глинистая зоценовая
Среднее содержание палыгорскита, %	50	70	50
Отношение главных породообразующих компонентов	М/Г/П=1/1/2	М/П=1/3	Г/П=1/1
Области использования	Суспензаторы, адсорбенты, наполнители	Адсорбенты, суспензаторы, наполнители	Адсорбенты
Формы и размеры продуктивных залежей	Пластовые и линзообразные тела; размеры по простиранию – от сотен метров до нескольких километров; мощность до 5 м и более (средняя 2–3 м)		
Сопутствующие полезные ископаемые	Известняки, керамзитовые глины, бентониты	Бентониты	Глины полиминеральные
Ориентировочные запасы месторождений, млн т: рядовых наиболее крупных		До 5 Свыше 10	
Промышленное значение: в СССР за рубежом	Не используют* Не выявлен	Ведущий То же	Не используется Не выявлен
Группа по классификации ГКЗ СССР	1	2	2

* Месторождения занимают ведущее место в сырьевой базе, но не эксплуатируются.

П р и м е ч а н и е. Породообразующие компоненты: М – монтмориллонит; Г – гидрослюда; П – палыгорскит.

Таблица 17

Формационная принадлежность промышленных месторождений палеогорекитовых глин

Основные характеристики	Геолого-промышленный тип			Сульфатно-карбонатно-глинистая
	монтмориллонит-гидрослюда-палеогорекитовый	монтмориллонит-палеогорекитовый	гидрослюда-палеогорекитовый	
Продуктивная формация	Глинисто-карбонатная	Глинистая (сипалитная)		
Литогеологический состав формации	Пестроцветные глины гидрослюдистого монтмориллонит-палеогорекитового и смешанного составов, прослой мергелей и доломитов, мощные толщи известняков, горизонты кремнистых конкреций	Сероцветная песчано-глинистая толща с прослоями монтмориллонитовых (бентониты), палеогорекитовых и гидрослюдистых глин и линзами известняков	Мощные толщи пестроцветных глин, в том числе палеогорекитосодержащих, пласты и линзы доломитов, известняков, иногда гипсов	
Геотектоническая позиция	Платформа древняя, интракратонная синеклиза, инунационная стадия	Платформа древняя, шит, палео-женная впадина, трансгрессивно-инунационная стадия	Платформа молодая, палео-женная межгорная впадина, инунационно-регрессивная стадия	
Палеогеографическая обстановка образования формации	Прибрежно-морская, опшнурованных лагун	Прибрежно-морская континентальная	Прибрежно-морская лагуна	

шей (табл. 17). Наибольшими перспективами среди них обладает нижне-среднекаменноугольная пестроцветная глинисто-карбонатная платформенная формация, развитая в Московской интракратонной синеклизе. Наиболее изученная южная часть формации с разведанным Борщевским месторождением представляет Подмосковский геолого-промышленный район.

Обобщенная геологическая модель месторождения монтмориллонит-гидрослюда-пальгорскитового геолого-промышленного типа приводится на примере комплексного Борщевского месторождения строительных известняков, бентонитов и пальгорскитовых глин с помощью разрезов верхней части продуктивной толщи сопредельных площадей, где они сохранились от эрозии (рис. 15).

Рассматриваемый объект в тектоническом отношении находится в пределах Серпуховской ступени, разделяющей Калужский и Рязанский валы. Здесь в основании продуктивной толщи повсеместно располагаются массивные, мелкокристаллические (михайловский, вневский горизонты) известняки общей мощностью до 35 м. На них без видимых следов размыва залегает толща пестроокрашенных глин (стешевский горизонт) с подчиненными прослоями мергелей, известняков и доломитов. Последние тяготеют к вехам толщи и подстилают пальгорскитовые гли-

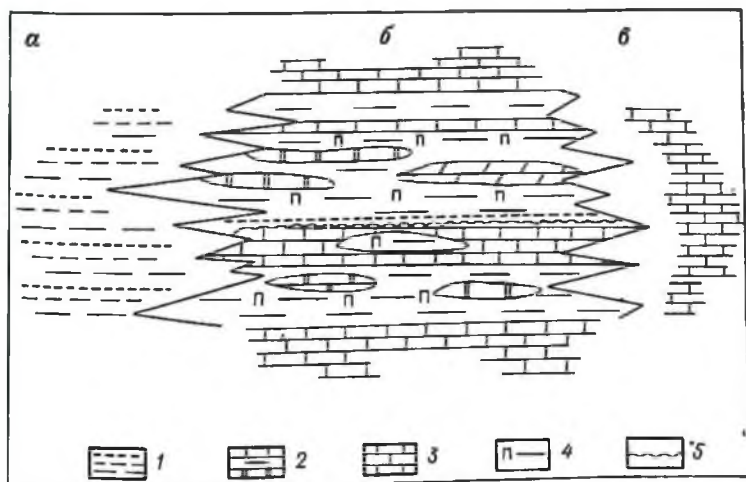


Рис. 15. Модель месторождения монтмориллонит-гидрослюда пальгорскитового геолого-промышленного типа.

Зоны: а — прибрежно-морская мелководная, б — отшнурованных лагун, в — от-крытого моря; 1 — красноцветные пески, алевроиты, глины; 2 — пестроцветные глины, мергели, известняки, доломиты; 3 — известняки мелководно-морские, вмещающие продуктивную толщу; 4 — глины пальгорскитовые; 5 — стратиграфическое несогласие

ны. Глины нижней части имеют гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав и являются высококачественным керамзитовым сырьем. В кровле горизонта глины серые, светло-серые, желтовато-серые с зеленоватыми или розоватым оттенками и с плитчатой и тонколистовой отдельностью, очень плотные. В составе глинистых минералов постоянно присутствует палыгорскит, содержание которого изменяется от 10—15 до 80 %. Мощность пачки оценивается в 10 м. Палыгорскитовые глины средней мощностью до 5 м весьма тонкодисперсные. Они почти полностью сложены пелитовыми (менее 0,01 мм) частицами. Коллоидная (менее 0,001 мм) фракция обычно составляет 50—60 %, достигая в отдельных разностях глин 85 %.

Выше согласно залегает толща известняков (протвинский горизонт) с прослоями и линзами мергелей, доломитов, глин и обильными кремниевыми конкрециями. Глины светлоокрашенные с высоким (более 50 %) содержанием палыгорскита и мощностью 1—2 м. Общая мощность горизонта весьма невыдержанна (от 1—3 до 16 м) из-за эрозии в предподмосковское время, которая повсеместно проявилась в разрезе перерывом в осадконакоплении (башкирский век).

Вышележащие пестроцветные преимущественно песчано-глинистые отложения (верейский горизонт) в основании нижней части разреза сложены кварц-глауконитовыми песками и песчаниками (1—2 м). Выше разрез представлен светлоокрашенными пестроцветными (красноватыми, зеленоватыми, сиреневыми, реже темно-серыми) в разной степени карбонатными (чаще доломитовыми) и алевроитистыми глинами. В ассоциации глинистых минералов нижней части глинистой пачки преобладает гидрослюда, верхней — палыгорскит, кроме того появляется примесь каолинита. В кровле глинистой пачки повсеместно развит выдержанный прослой известняка (0,5—1,5 м и более). Выше по разрезу содержание палыгорскита уменьшается и в пестроокрашенных пластичных глинах кровли верейского горизонта не превышает 30 %. Разрез продуктивной толщи завершает мощная (до 50 м) пачка ритмично переслаивающихся глинистых и карбонатных пород с песчано-галечным материалом в основании (каширский горизонт). Карбонатные породы представлены органогенными или афанитовыми часто доломитизированными известняками и доломитами. Глинистые породы мощностью до 3 м (палустовогорские, хатунские, ростиславские) обычно пестроцветные (красные, фиолетовые, зеленоватые) с переменным содержанием карбонатной примеси. По всему разрезу глины имеют в основном каолинит-гидрослюда-монтмориллонитовый состав с примесью палыгорскита. Последний характерен для карбонатных слоев (нарские, лопасненские, смедвинские), где слагает маломощные (0,2—1,5 м) прослои относительно мономинеральных глин.

Общее падение пород продуктивной толщи северо-восточное. В этом же направлении повышается карбонатность разреза — увеличивается мощность известняков, глины переходят в мергели — внутриконтинен-

тальные лагунные формации по латерали замещаются нормально-морскими.

В целом для палыгорскитсодержащих глинистых пород рассматриваемого месторождения характерно заметное присутствие в них рассеянного карбонатного материала — кальцита и доломита. На основании лабораторных технологических исследований установлена пригодность глин как адсорбентов в процессах очистки нефтепродуктов, сточных вод промышленных предприятий, осушки газов, для обеспечения безопасных условий в производстве аммиака и аминов, как носителей ядохимикатов, пестицидов и др.

Продуктивные горизонты нижнего и среднего карбона перекрываются юрскими, меловыми и четвертичными терригенными песчано-глинистыми отложениями общей мощностью от 3—5 до 50—60 м.

Следующий монтмориллонит-палыгорскитовый геолого-промышленный тип, единственным представителем которого является эксплуатируемое Черкасское месторождение бентонитов и палыгорскитовых глин в Украинской ССР, входит в состав глинистой (сиаллитной) формации, распространенной в центральной части Украинского щита в депрессиях поверхности кристаллического фундамента. Формация сложена кварцевыми песками, глинами с прослоями и линзами известняков, иногда и бурых углей.

Опорный разрез продуктивной формации миоцена (рис. 16) в пределах Богуславской наложенной впадины в нижней части представлен кварцевыми ($N_1 pl$) и кварц-глауконитовыми ($P_3 hr$) песками, сверху — глинами, подразделяющимися по минеральному составу на Черкасском месторождении на пять слоев (сверху вниз): I — гидрослюда-монтмориллонитовый; II — монтмориллонитовый; III — палыгорскитовый; IV — монтмориллонит-палыгорскитовый; V — гидрослюдистый. Залегание слоев горизонтальное.

Палыгорскитовые глины (слой III) сложены трепеловидной светлосерой разностью со слабым кремовым или зеленоватым оттенком. Глины довольно однородные, почти полностью представлены пелитовыми (менее 0,01 мм) частицами, прослоями и линзами (до 0,6 м), сильно карбонатные с мелкими известковистыми стяжениями. В подошве и кровле рассматриваемого слоя участками встречаются прослои глинистого (монтмориллонит) известняка мощностью до 3 м, иногда глина полностью замещена известняком. Мощность палыгорскитовых глин слоя III изменяется от 0,5 до 8,5 м (средняя 2,7 м).

Палыгорскит-монтмориллонитовые глины слоя IV распространены меньше. Он сложен светло-коричневой глиной с зеленоватым оттенком, восковидной, плотной, состоящей примерно из равных частей монтмориллонита и палыгорскита. Для глин слоя характерная и большая дисперсность по сравнению с вышележащими. В отдельных случаях эта разновидность глин замещается песком, либо известняком. Мощность слоя IV варьирует от 0,4 до 5,7 м (средняя 1,7 м).

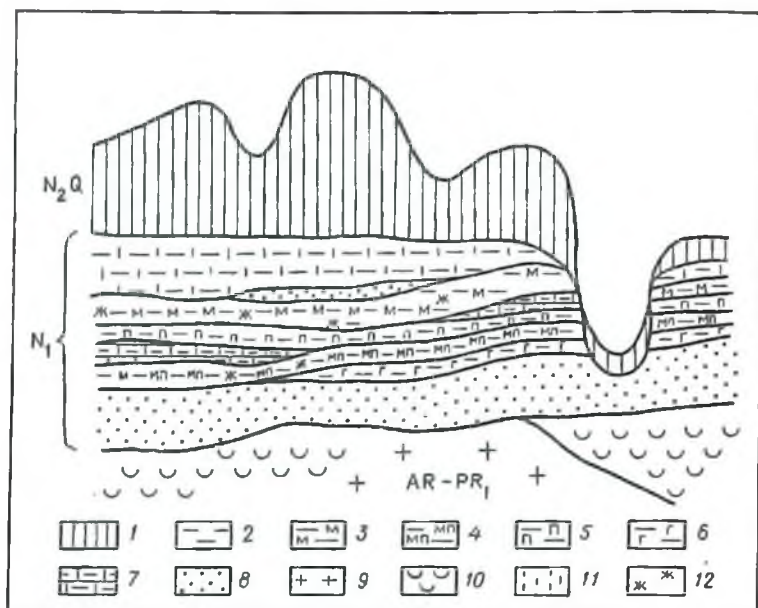


Рис. 16. Модель месторождения монтмориллонит-пальгорскитового геолого-промышленного типа:

1 — суглинки, пески, глины; 2 — глины; 3 — глины монтмориллонитовые (бентониты); 4 — глины монтмориллонит-пальгорскитовые; 5 — глины пальгорскитовые; 6 — глины гидрослюдистые; 7 — известняки глинистые; 8 — пески кварцевые; 9 — кристаллические породы; 10 — кора выветривания; 11 — известковистость; 12 — включение гидроксидов марганца

Глины продуктивной толщи перекрываются неоген-четвертичными красно-бурыми глинами и суглинками средней мощностью 26,3 м.

В целом черкасским глинам слоев III и IV свойственна большая дисперсность, чем боршевским. В них значительно выше содержание пальгорскита и адсорбционная емкость. Содержание фракции менее 0,001 мм редко снижается до 60–70 %. С большой эффективностью их можно использовать как адсорбенты в нефтеперерабатывающей, газовой, гидрометаллургической и других производствах. Кроме того, на основании опытных исследований установлена пригодность их порошков в качестве стабилизирующих добавок в жидком тукосмешении, что позволяет снизить затраты производства на 31 %.

Месторождения гидрослюда-пальгорскитового геолого-промышленного типа пространственно и генетически связаны с сульфатно-карбонатно-глинистым типом продуктивной формации, развитой в межгорных впадинах складчатых областей Кавказа, Тянь-Шаня и Казахстана. Она приурочена к верхнему альпийскому структурному этажу, сложенному

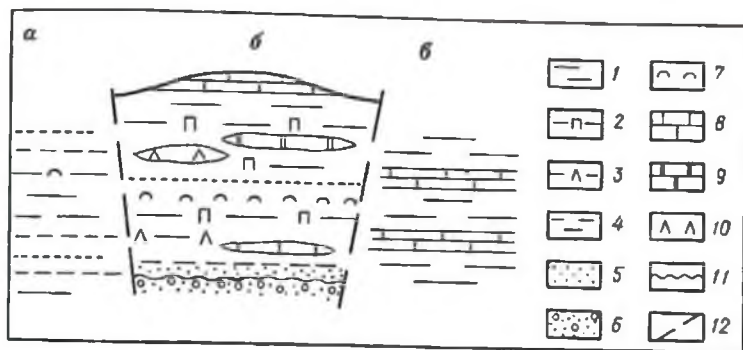


Рис. 17. Модель месторождения гидрослюда-пальгорскитового геолого-промышленного типа.

Отложения: а — прибрежно-дельтовые, б — лагунные мелкозатопляемые, в — нормально-морские; 1 — глины, 2 — глины пальгорскитовые; 3 — глины опоконидные; 4 — алевриты; 5 — пески; 6 — галечники; 7 — опокиты; 8 — известняки; 9 — доломиты; 10 — гипсы; 11 — стратиграфическое несогласие; 12 — разрывные нарушения

лагунными и морскими отложениями кайнозоя. Наиболее широко развиты пальгорскитовые отложения в палеогене Ферганской впадины.

Опорный разрез продуктивной формации в пределах развития прибрежно-морских фаций эоцена юго-западной окраины современной Ферганской долины представлен преимущественно глинистыми породами с прослоями известняков, реже доломитов, песчаников и гипсов. Обнажаясь на дневной поверхности лишь в краевых ее частях, они образуют прерывистую цепь выходов, приуроченных к крыльям антиклинальных структур. Общая мощность формации составляет 100–300 м. Здесь пальгорскит — один из ведущих глинистых минералов в отложениях бухарских, сузакских, алайских и туркестанских слоев палеоцена, нижнего и среднего эоцена.

Геологическая модель месторождения гидрослюда-пальгорскитового промышленного типа рассмотрена на примере Топкоковского месторождения Таджикской ССР (рис. 17). В продуктивной толще месторождения, отнесенной к раннему и среднему эоцену, установлено несколько горизонтов с прослоями и линзами пальгорскитовых глин. Наиболее мощные залежи приурочены к нижнему продуктивному горизонту (сузакские слои), представленному пачкой пестроцветных светлоокрашенных глин с прослоями песчаников (в основании), сульфатно-карбонатных пород и глинистых опок (в кровле), которые с размывом перекрывают бухарские песчано-галечные (за пределами месторождения — глинистые и гипсоносные) отложения. Глины серые, светло-серые, желтовато-зеленоватые или голубовато-серые, в основании — красно-бурые, песчанистые, в разной степени карбонатные и загипсованные. Наиболее тон-

кодисперсные разности глин с высоким (50 % и более) содержанием палыгорскита тяготеют к верхней половине глинистой пачки и составляют (по мощности) примерно половину (20 м) разреза. В рассматриваемых глинах ведущей минеральной ассоциацией является гидрослюда-палыгорскитовая с примесью хлорита и каолинита. Характерно присутствие палыгорскита в глинистой фракции песчаников, алевролитов и известняков. Выше по разрезу содержание палыгорскита в глинах уменьшается. Они приобретают гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав с примесью хлорита и каолинита.

Верхняя мел-палеогеновая сульфатно-карбонатно-глинистая палыгорскитоносная формация, широко развитая в Среднеазиатском регионе, изучена еще недостаточно. Большая загипсованность продуктивных отложений, заметное присутствие в глинах карбонатной и песчано-алевритовой примеси значительно ухудшают их качество. Наклонное залегание продуктивных пластов в большинстве случаев осложняет горно-технические условия их эксплуатации.

Анализ палеогеографических условий формирования продуктивных формаций и геоструктурная позиция рассмотренных промышленных типов месторождений палыгорскитовых глин позволяют выделить следующие общие для них прогнозно-поисковые факторы.

Все эти формации входят в группу формаций внутриконтинентальных бассейнов, объединенных Н.М. Страховым в платформенное аридное формационное семейство, т.е. наблюдается отчетливая связь обстановки их образования со специфическими палеогеографическими условиями — рельефом и климатом, создавшими условия для их появления и накопления хемогенного палыгорскита. Стабильный геодинамический режим, свойственный древним платформам с характерными для них пликативными формами движений, также способствовал формированию значительных по мощности залежей палыгорскитовых глин.

Известно, что обстановка осолоняющихся водоемов (морские или континентальные озера) благоприятна для аутигенного образования палыгорскита. При этом присутствие в области питающих провинций высокомагнезиальных источников сноса считается одним из важнейших факторов накопления палыгорскитовых глин.

Сырьевая база палыгорскитовых глин СССР

В СССР имеется пять разведанных месторождений палыгорскитовых глин. Из них на двух — Черкасском (Украинская ССР) и Борщевском (Калужская обл.) запасы глин утверждены в ГКЗ СССР как солестойкое буровое сырье. Месторождения с высоким качеством глин расположены в основном в двух экономических районах: Центральном и Юго-Западном, на долю которых приходится более половины разведанных запасов страны.

В настоящее время на территории СССР обнаружено несколько круп-



Рис. 18. Прогнозная карта СССР на палеогорскитовые глины:

1 — высокоперспективные и перспективные районы; 2 — малоисследованные районы с невыясненной перспективностью; 3 — бесперспективные и малоперспективные районы; 4, 5 — месторождения: 4 — эксплуатируемые, 5 — разведанные; 6 — проявления, представляющие интерес для прогноза

ных палеогорскитоносных провинций (рис. 18). На карте показаны области с положительными прогнозно-поисковыми предпосылками на выявление промышленных месторождений палеогорскитовых глин. В пределах этих областей выделены площади перспективные, малоисследованные и неясной перспективностью. К бесперспективным отнесены области развития мощного покрова четвертичных отложений, терригенных гумидных формаций мезо-кайнозоя, магматических и метаморфических комплексов, а также синклинии и прогибы, испытавшие погружение в неоген-четвертичное время на 100 м и более. Перспективные районы соответствуют площадям поверхностного распространения продуктивных формаций. Они объединены в три крупные палеогорскитоносные провинции: Центральную девон-карбонную, Юго-Западную неогеновую в европейской части СССР и Южную мезо-кайнозойскую в азиатской. Наиболее перспективна Центральная провинция, расположенная преимущественно в пределах Московской синеклизы. Здесь установлено пять продуктивных горизонтов — данковский в девоне, стешевский, протвинский, верейский и каширский в карбоне с мощностью пластов палеогорскитовых глин до 5 м и более. Качество глин в основном высокое. Общие прогнозные ресурсы их оцениваются в 3 млрд т.

Помимо Борщевского месторождения промышленные залежи палеогорскитовых глин

горскитовых глин встречены еще на ряде участков в северо-восточной части Калужской области.

Так, в пределах северной части Степановской площади продуктивная толща нижнего и среднего карбона прослежена геологоразведочными скважинами по правобережью р. Тарусы (левый приток р. Оки) на протяжении около 20 км. Мощность достоверно определенных палыгорскитовых глин по скважинам Степановской площади изменяется от 2,5 до 9,3 м. В практическом отношении интересно, что подстилающие черные глины являются бентонитами и служат хорошим сырьем для получения высокосортного керамзита и обычного глинистого раствора.

Кроме Калужской области палыгорскитовые глины каменноугольного возраста встречены и в других районах Центральной провинции. Наибольший практический интерес представляют пласты палыгорскитовых глин, локализованные в толще вскрышных пород на действующих карьерах строительных известняков и керамзитовых глин в Московской (Калиново-Дашковский) и Тульской (Жаличенский) областях. Видимая мощность палыгорскитовых глин составляет 4–5 м.

Из осадочных образований другого возраста в пределах рассматриваемой провинции наиболее перспективна пестроцветная толща данковского горизонта позднего девона, в разрезе которой на территории Мстинской впадины (Новгородская обл.) на основании исследований, осуществленных во ВНИИГеолнеруде, была обнаружена палыгорскитовая минерализация. В результате последующих поисковых работ, проведенных Ленинградской КГЭ ПГО Севзалгеология в восточной части названной впадины, палыгорскитовые глины были закартированы на Боровичской Окуловской и Любытинской площадях. Здесь они имеют мощность до 5 м и залегают на глубине менее 20 м.

В отличие от палыгорскитовых глин каменноугольного возраста рассматриваемые разности характеризуются повышенной карбонатностью, меньшим содержанием палыгорскита и худшими адсорбционно-коллоидными свойствами.

Реальными перспективами на обнаружение промышленных залежей палыгорскитовых глин обладает и территория Архангельской области. Здесь ряд проявлений палыгорскитовых глин выявлен в составе красноцветной толщи среднекаменноугольного возраста в пределах Северо-Онежского бокситоносного района.

В этом районе наибольший интерес представляет Сомбинская площадь, где встречены самые чистые и мономинеральные разности палыгорскитовых глин, напоминающие по внешнему виду американские аттапульгиты.

Юго-Западная палыгорскитоносная провинция в региональном плане охватывает территорию Украинского щита, к центральной части которого приурочено известное Черкасское месторождение палыгорскитовых глин. По возрасту продуктивная толща относится к среднему мюцену. Глины характеризуются высокими адсорбционными и коллоидными

свойствами. Их прогнозны́е ресурсы, по данным украинских геологов, составляют 3,9 млрд т.

Южная провинция территориально совпадает с зоной распространения мезо-кайнозойских отложений в межгорных впадинах складчатых областей Кавказа, Тянь-Шаня и Южного Казахстана. Продуктивные горизонты приурочены в основном к отложениям позднего мела, эоцена и миоцена.

Особенно многочисленны проявления палыгорскитсодержащих глинистых пород в республиках Средней Азии, где в южной части Ферганской впадины в результате поисковых работ выявлен ряд месторождений палыгорскитовых глин, среди которых предварительно разведаны Гузанское и Толкокское. Для палыгорскитовых глин данного региона доказана принципиальная возможность их использования для очистки сточных вод от различных красителей и нефтепродуктов, а также в гидрометаллургии для извлечения из растворов кобальта, вольфрама, молибдена и других металлов, контактной доочистки хлопкового масла и в других целях.

Из осадочных образований другого возраста в пределах Среднеазиатского региона наиболее интересна верхнемеловая продуктивная формация юго-западных отрогов Гиссарского и западных предгорий Ферганского хребтов. Пласты палыгорскитовых глин наибольшей мощности (до 15 м) встречены на территории Ошской области в Киргизской ССР (Кызыл-Кол, Кызыл-Яр).

В Закавказском регионе палыгорскитсодержащие глины входят в состав миоценовой гипсо-карбонатно-глинистой толщи Араксинской депрессии, в западной части которой в Нахичеванской АССР предварительно разведано Кабуллинское месторождение керамических глин. Содержание палыгорскита в глине не превышает 30 %. Его количество увеличивается вверх по разрезу и южнее за пределами месторождения он становится породообразующим. Палыгорскитовые и палыгорскитсодержащие глины указанного региона изучены еще слабо, что не позволяет однозначно судить об их практической ценности.

Палыгорскитовая минерализация в различных количествах отмечена и в осадочных толщах сарматского яруса на п-ове Мангышлак, в тортоне Западного Приаралья, в палеогеновых отложениях Южного Казахстана и в других районах. Потенциальными возможностями выявления промышленных месторождений палыгорскитовых глин обладают и платформенные области Сибири и Дальнего Востока.

Таким образом, Советский Союз располагает реальными возможностями создания мощной сырьевой базы палыгорскитовых глин, способной обеспечить высококачественным сырьем не только собственные потребности, но и экспортные поставки.

В нашей промышленности используются только коллоидные сорта палыгорскитовых глин единственного эксплуатируемого в стране Черкасского месторождения (Украинская ССР) и выпускаются глинопо-

рошки (10–15 тыс. т в год), применяемые для приготовления солевой глинистых растворов. Кроме того, небольшое количество комовой черкасской глины используется ВО Сельхозхимия в американских установках фирмы "Фергюсон" для получения суспензионных удобрений.

Согласно исследованиям, проведенным в СССР, подобные американским и более сильные адсорбционные препараты можно изготовить из палыгорскитовых и бентонитовых глин некоторых эксплуатирующихся и разведанных месторождений, сырьевая база которых достаточно изучена. Получение гранулированных поглотителей может быть осуществлено при минимальных затратах на действующих или строящихся заводах бентопорошков путем установления гранулятора и дополнительных сит. Организация производства природных сорбентов для разных нужд народного хозяйства необходима. Для изготовления гранулированных сорбентов наиболее подходящи бентониты и палыгорскиты Черкасского месторождения, на базе которого действует мощный завод глинопорошков.

ПЕРЛИТЫ

Общие сведения

К перлитам относятся стекловатые вулканические породы обычно кислого (риолитового, риолит-дацитового) состава. Одним из основных свойств перлитового сырья, используемого для производства фильтровальных порошков и сорбентов, является его высокая вслучиваемость. Способность перлита вслучиваться при обжиге главным образом зависит от количества и типа присутствующей в нем воды. Содержание химически связанной или структурной воды должно быть не менее 1,8–2 %. Для выделения типов воды, присутствующих в стекле, использовались методы ИК-спектроскопии и термического анализа. Изучение ИК-спектров в диапазоне от 2,4 до 4 мкм показало, что в первую очередь выделяется вода, имеющая область поглощения от 3400 до 3200 см^{-1} . Далее при температуре более 500 °C происходит удаление воды, имеющей область поглощения в интервале от 3550 до 3600 см^{-1} . Основываясь на литературных данных, можно заключить, что в данной области могут проявляться как группы $X\text{-OH}$ (где $X=\text{Si}, \text{Al}$), так и группы H-O-H . В.В. Наседкин предположил, что температура, при которой происходит выделение тех или иных группировок H_2O , служит критерием силы связи между группами H_2O и каркасом стекла. На основании этих данных полосы 3550–3600 см^{-1} приписывают влиянию гидроксила, полосу 3400–3550 см^{-1} – влиянию воды, структурно связанной с каркасом стекла, а полосу 3400 см^{-1} – влиянию воды, удерживаемой в стекле слабыми водородными связями. ИК-спектры пористого и массивного перлита существенно отличаются интенсивностью полос поглощения, характеризующих

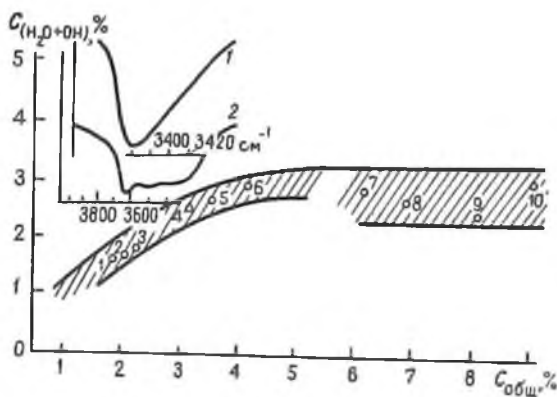


Рис. 19. Количественные соотношения между общим содержанием воды в перлитах $C_{\text{общ}}$ и структурной водой $C_{\text{H}_2\text{O} + \text{OH}}$

Вверху слева ИК-спектры пористого (1) и массивного (2) перлитов; перлиты: 1-6 — пористые, 7-10 — массивные

тот или иной тип воды. В.В. Наседкин и другие количественно определили содержание различных типов воды в изученных разновидностях перлита (рис. 19). Оказалось, что в пористых перлитах структурная вода составляет до 80–90 % общего количества присутствующей в них воды. В массивных перлитах с высоким содержанием воды доля структурной воды не превышает 30–40 %. На кривой, показывающей соотношения между общим содержанием воды и долей структурной воды, пористые перлиты занимают крайнее левое положение. По-видимому, и другие разновидности перлитового сырья могут вспучиваться так же интенсивно, как и пористые перлиты, если в них резко преобладающее положение будет занимать структурная вода.

Среди изученных разновидностей перлитового сырья, используемого в качестве фильтроперлита, перлит Параванского месторождения по техническим характеристикам занимает особое положение. Содержание всплывающих частиц в фильтровальном порошке, полученном из параванского перлита, не превышает 4 % (допускаемый предел 11 %), фильтрационная проницаемость $1,3 \text{ мкм}^2$ (допускаемый предел 1 мкм^2), содержание влаги 0,2 % (допускаемый предел 0,4 %). Основное отличие перлита Параванского месторождения от перлитов других месторождений — наличие минералов группы каолинита и гидрослюда. В этой смеси главную роль играет минерал группы каолинита, представленный глобулярным галлуазитом. По данным Р.В. Боярской и А.И. Горшкова, глобулярный галлуазит образует сферические тела размером до 0,5 мкм в диаметре. Глобули галлуазита выполняют ямки травления, корродирующие гладкую поверхность пор. При обжиге галлуазит переходит в метagalлуазит.

зит, при этом сохраняется его пластичность. Наличие пленок метагаллуазита на поверхности частичек фильтроперлита, вероятно, способствует образованию плотнейшей их упаковки в намытом слое фильтра. Характерно, что при этом сохраняются высокие фильтрационные свойства фильтроперлита. Галлуазит распределен весьма равномерно как по площади, так и на глубину. Содержание галлуазита в перлите не превышает 10–15 %. Слабоаргиллизированный перлит Параванского месторождения можно рассматривать как новую разновидность сырья, позволяющую получать фильтроперлит с более высокими техническими характеристиками.

В перлитах могут присутствовать минералы группы цеолитов и монтмориллонита, включая обсидиан и др. При содержании цеолитов до 30–40 % порода не теряет способности к вспучиванию; присутствие монтмориллонита и обломков обсидиана снижает качество сырья. Перлиты генетически делятся на две группы – первичные и вторичные. К первичным относятся собственно вулканические и дайковые (субинтрузивные) разности. Первые из них образуют крупные тела в верхних частях лавовых потоков (мощность до 40–60 м) и экструзивных куполов (до 100–200 м). Мощности дайковых тел (и запасы) значительно меньше (редко достигают 40–50 м). Вторичные перлиты образовались в результате гидратации твердых стекол, приурочены к краевым частям залежей и могут иметь промышленное значение.

Применение в народном хозяйстве

Перлит относится к природным сорбентам, однако его используют не в естественном виде, а после значительной технологической переработки. Он приобретает весьма высокие адсорбционные свойства только после вспучивания, которое осуществляется в специальных печах шахтного типа при температуре 1000–1100 °С. При вспучивании перлит увеличивается в объеме в 10–20 раз. Из вспученного перлита изготавливают два вида перлитовых сорбентов, имеющих различное техническое назначение: фильтроперлит и пористый перлитовый сорбент [26].

Фильтроперлит. Фильтровальные порошки на основе перлита или фильтроперлита применяют в промышленности более 20 лет. В США примерно 1/5 часть добытого перлита перерабатывают для получения фильтровального порошка. В этой стране из 35 фирм, производящих вспученный перлит, 14 получают фильтровальные порошки [30]. Такие страны, как ВР, НРБ, Греция, Италия, Япония, Турция, Австралия, имеющие перлитовые месторождения, в значительных количествах производят фильтроперлит. Фильтровальные порошки изготавливают и в таких странах, как Великобритания, ФРГ, Дания, Голландия и другие, которые не имеют собственной сырьевой базы. В СССР выпускается около 50 тыс. м³ фильтроперлита в год. Однако потребность страны в этом материале составляет более 300 тыс. м³ в год.

Перлитовый фильтровальный порошок применяют при очистке соков, сиропов, глюкозы, питьевой воды, антибиотиков, растительных масел, маслосодержащих вод, а также отработанных технических масел. Имеется опыт применения фильтроперлита для очистки технологических вод от механических и органических загрязнений.

Производство фильтроперлита можно осуществлять двумя способами. При первом используют вспученный перлитовый песок из первой осадительной камеры с размером частиц 0,1–0,3 мм. Этот материал составляет 85–95 % общего объема произведенного в шахтной печи вспученного перлитового песка плотностью от 36 до 60 кг/м³. Полученный таким образом вспученный перлит подвергают двуступенчатому измельчению, после которого готовый продукт поступает по пневмотранспорту в систему охлаждения. Второй способ основан на получении фильтровального порошка из рукавных фильтров линии вспучивания перлита в вертикальных печах.

Широкое использование фильтроперлита в промышленности позволило обосновать главные требования к материалу этого типа. Фильтровальный порошок, полученный из вспученного перлита, должен образовывать фильтр каркасной структуры [19]. Это означает, что крупные частицы неправильной формы должны образовывать каркас, внутри которого полости заполняются переплетенным агрегатом мелких частиц. Таким образом, создаются извилистые капиллярные каналы, обеспечивающие развитую поверхность фильтрующего слоя и его высокие фильтрационные свойства.

Из изложенного следует, что высококачественный фильтроперлит должен состоять из тонкопластинчатых частиц толщиной 0,2–0,5 мкм. Фильтровальный порошок не должен иметь запаха, вкуса и не должен растворяться и подвергаться химическим воздействиям в процессе фильтрования, не должен хорошо смачиваться фильтруемой жидкостью и легко наноситься на фильтрующую подложку намывных фильтров. Наряду с этим он должен обладать достаточной термической устойчивостью для работы с нагретыми жидкостями и образовывать намывной слой с низким гидравлическим сопротивлением.

Для выполнения перечисленных условий фильтровальный порошок должен удовлетворять следующим требованиям (ТУ 21-31-44-82): плотность 120–160 кг/м³; содержание всплывающих в воде частиц 11–12 %, фильтративная проницаемость по воде не менее 1–0,5 мкм².

Для производства порошков с перечисленными фильтровальными свойствами необходимо однородное перлитовое сырье, не содержащее инородных примесей и отличающееся низкой плотностью вспученного материала (около 30–80 кг/м³).

Экспериментально установлено, что пористые перлиты, содержащие до 10–15 % глобулярного галлуазита, покрывающего стенки пор, после вспучивания дают фильтровальные порошки с более высокой способностью укладываться на поверхности подложки и более высокой смачи-

ваемостью под воздействием фильтруемой жидкости. Подобным минеральным составом обладают пористые перлиты Параванского месторождений (Грузинская ССР).

Для улучшения адсорбционных свойств фильтровальных порошков к чистому фильтроперлиту добавляется до 40 % глинистого порошка асканита со следующими характеристиками: насыпная плотность 100–150 кг/м³; содержание всплывающих частиц 6–12 %; фильтрационная проницаемость по воде 0,5–1,4 мкм².

Пористый перлитовый сорбент отличается от фильтроперлита тем, что после вспучивания он не подвергается дроблению. Как было показано, фильтроперлит практически не должен содержать пористых всплывающих частиц, в то время как пористый перлитовый сорбент должен иметь максимальную пористость. Универсальным свойством вспученного перлита является способность поглощать органические жидкости с вязкостью $(5-45) \cdot 10^{-6}$ м²/с. Подобной вязкостью характеризуются большинство разновидностей нефти, многие сорта технических масел, рыбий жир и т.д. Эта особенность объясняется структурой вспученного перлита. Так, наличие в нем пор большого диаметра ($10^{-4} - 10^{-1}$ мм) определяет тот диапазон вязкости нефтепродуктов, в котором капиллярные процессы пропитки наиболее интенсивны. Установлена также зависимость поглотительной вместимости сорбента от зернового состава: она максимальна для фракций 0,2–0,4 мм.

В настоящее время бичом естественных водоемов являются нефтепродукты. Статистически установлено, что мировой танкерный флот ежегодно с балластными и мочечными водами сливает в моря и океаны от 500 тыс. т до 1 млн т нефти. За последние 20 лет в море попало не менее 15 млн т нефти. Нефтепродуктами интенсивно загрязняются также речные водоемы, что в свою очередь ведет к массовой гибели рыб, животных и способствует возникновению болезней и эпидемий. На основании результатов многочисленных экспериментов установлено, что вспученный перлит — наиболее эффективное средство, используемое для очистки вод океанов и континентов от различного рода нефтепродуктов.

Однако для придания поверхности перлита олеофильных гидрофобных свойств этот материал необходимо модифицировать органическими веществами. К ним относятся широко используемые в строительстве дешевые кремнеорганические соединения. Например, одна из фирм ФРГ выпускает сорбент экоперл, получаемый на основе перлита. Он имеет олеофильные свойства и применяется для удаления небольших количеств нефтепродуктов при подготовке питьевой воды к употреблению, а также для определения их количества в воде. Сорбент имеет плотность 90–140 кг/м³ и способен поглощать в шесть раз больше нефтепродуктов чем его масса. Сорбенты, представленные вспученным перлитом, модифицированным силиконами, выпускаются также в США и Франции.

Наиболее рациональный метод внесения гидрофобизированного перлита заключается в подаче перлитового сорбента в зону очистки из-под

поверхности воды. Под действием выталкивающей силы сорбент всплывает, проходит сквозь слой загрязнения и поглощает нефть или другие органические жидкости. Сбор насыщенного нефтью сорбента можно производить специальными судами-сборщиками, оборудованными заборными устройствами или кассетными адсорберами с плавающей фильтрующей загрузкой гидрофобного перлитового сорбента.

В настоящее время разработана методика использования насыщенного нефтепродуктами перлитового сорбента для производства различного рода утеплителей типа битумперлита.

В некоторых случаях эффективна комбинация фильтроперлита и гидрофобного вспученного перлита. Применяя комбинированные варианты намыва фильтрующего слоя (вначале фильтроперлит, а затем гидрофобный вспученный перлит), достигли наиболее полную очистку техногенных вод от масел и других органических жидкостей.

Для получения гидрофобизированного перлитового сорбента можно использовать сырье с широким диапазоном технологических свойств. В частности, возможно применение вспученного перлита с размером зерен до 1,5 и 2 мм и насыпной плотностью 40–160 и 100–250 км/м³ соответственно. Вспученный перлит с подобной характеристикой можно получать из пористых и массивных перлитов.

Закономерности формирования зон перлитового сырья

Зоны перлита в телах эффузивно-экструзивного генезиса. Потоки и экструзивные купола обычно имеют зональное строение. Сверху вниз породы сменяются в следующей последовательности: пористый перлит, обсидиан, риолит. Важные в промышленном отношении зоны вулканического стекла приурочены к зоне пористого перлита. Рассмотрим строение одного из потоков вулканического массива Гехасар (рис. 20). Мощность зоны пористого перлита составляет более 60 м. В верхней части потока находятся пемзовидные перлиты мощностью до 10 м. Общая пористость пемзовидных перлитов превышает 50 %. Ниже по разрезу расположена зона собственно пористых перлитов. Общая пористость оценивается в 30–50 %, мощность зоны — около 25 м. Еще ниже расположена зона слабопористого перлита с пористостью 20–30 %. Мощность зоны составляет около 10 м. В основании зоны пористых стекол залегают относительно плотные перлиты. Пористость менее 20 %, мощность 20 м. Перлиты характеризуются различным содержанием воды, которое закономерно меняется по разрезу и зависит от положения образца в потоке. Снизу вверх наблюдается увеличение содержания воды. Наиболее низкое ее содержание свойственно плотным перлитам — 2,0–2,2 %; в центральной части потока оно достигает 2,3–2,4 и даже 2,7 % и затем резко падает до 1 % при переходе от пористого перлита к пемзовидному. Наиболее высокой вспучиваемостью обладают слабопористые и собственно пористые перлиты из средней части потока. Они и являются сырьем

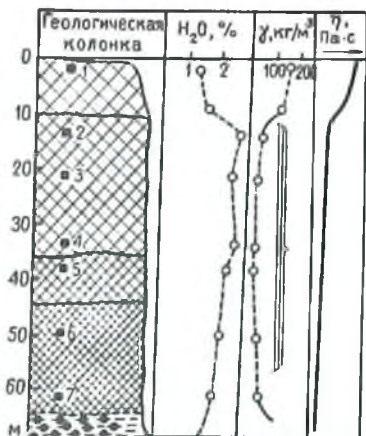


Рис. 20. Разрез зонального потока, вулкан Гехасар. По А.М. Гараеву.

Образцы перлитов: 1 — пемзовидные (пористость более 50 %), 2–4 — пористые (30–50 %), 5 — слабопористые (20–30 %), 6, 7 — плотные (менее 20 %)

для получения фильтроперлита. Ниже зоны пористого перлита обычно находится зона обсидиан-перлитовой брекчии и еще ниже — обсидиан в котором содержание воды обычно не превышает 0,4 %.

Несколько иной тип разреза характерен для Арагацкого месторождения и большинства потоков комплекса Артени, частью которого является Арагацкое месторождение. Общая мощность зоны стекла для южных потоков этого комплекса составляет около 100 м. Верхняя часть разреза мощностью до 50–70 м представлена пористым и пемзовидным перлитом. Перлит характеризуется глыбовой отдельностью. Глыбы перлита с различной пористостью расположены хаотически и поэтому невозможно выделить четкие зоны пористого и пемзовидного перлита. Ниже пористого и пемзовидного перлита находится зона слабопористого перлита мощностью 20 м, еще ниже залегает зона плотного перлита и обсидиановой брекчии. В самом низу разреза находится зона обсидиана. Общее содержание воды в перлитах Арагацкого месторождения значительно выше, чем в перлитах месторождения Гехасар и в среднем составляет 3,0 %. Содержание воды меняется вверх по разрезу от 2,5–3 до 3–3,5 %. Перечисленным разновидностям перлитов свойственна высокая вспучиваемость. Из этого типа сырья практически можно получить вспученный перлит с насыпной плотностью от 35–40 до 60–80 кг/м³. Следует отметить, что пемзовидные перлиты вспучиваются несколько хуже, чем пористые и слабопористые, хотя общее содержание воды в них несколько выше. Общее увеличение содержания воды, по-видимому, определяется влиянием метеорных вод и процессом вторичной гидратации. Вместе с тем, необходимо подчеркнуть, что вклад метеорной воды в общий ее баланс весьма незначителен. Разрез, подобный комплексу Артени, был описан также для экструзивных куполов района с. Джрабер — г. Чаренцеван.

Более сложное строение имеет Параванское месторождение перли-

та, расположенное в Грузинской ССР. Перлит прослеживается на глубину 50–100 м. Большая часть разреза представлена пемзовидным перлитом. Характерно, что перлит имеет вид не сплошной массы, а как бы разбит на отдельные глыбы, погруженные в рыхлую перлитовую песчано-гравийную смесь. В песчаной фракции этой смеси в значительном количестве присутствует глинистый материал. Глинистые образования сложены главным образом глобулярным галлуазитом. Содержание галлуазита достигает 10 %. В разрезе перлитовой зоны с запада на восток возрастает количество дисперсных фракций и соответственно глинистого материала. Неизмененные перлиты содержат до 2,5–3 % воды. В аргиллизированных перлитах общее количество воды достигает 3,5–4 %. Пемзовидным перлитам Параванского месторождения свойственна высокая вспучиваемость. Вспученный перлитовый песок имеет насыпную плотность около 30–50 кг/м³. В основании разреза перлитовой толщи залегает обсидиан.

Для всех рассмотренных разрезов отмечены две основные разновидности вулканического стекла: перлит и обсидиан. Перлит образует верхнюю часть разреза, обсидиан встречается в его основании. Главное различие между этими разновидностями заключается в содержании воды. Для перлитов характерно присутствие воды в количестве 2–4 %, в обсидианах оно не превышает 0,1–0,4 %. Между этими разновидностями стекла постепенные переходы отсутствуют. Если перлит и обсидиан рассматривать как ассоциирующую пару стекол, то между ними имеются и геохимические различия. По С.Г. Карапетяну и Б.Г. Меликостяну, в перлите содержатся следующие элементы (г/т): В 15; Cl 330; S 1000; в обсидиане: 10, 600, 250 соответственно. В перлите по сравнению с обсидианом содержится больше Nb, Ta, Sc, Zr, Hf, Ga, Ge, а также Li, Be, Rb, Cs, Sr.

Если сравнить пористые разновидности обсидиана с пористыми перлитами из одного потока, то между ними наблюдаются различия в минеральном составе агрегатов порового выполнения. Для обсидиана типичны такие минералы, как шпинель, магнетит, молибденит и самородное железо. В перлите кроме перечисленных минералов присутствуют минералы группы серпентина, пирит, галлуазит и низкотемпературные модификации кремнезема.

Основные различия между перлитом и обсидианом сформировались в процессе вулканического извержения. На поверхность изливались лавы, в которых летучие компоненты были распределены относительно равномерно. В процессе перемещения лавы происходили дегазация нижних частей потока, обогащение летучими компонентами и вспенивание верхних частей потока. Вследствие резкого перепада давления между нижней и верхней частями вулканического тела поток разделялся на две зоны: вязкого обсидианоподобного расплава и подвижного перлитового расплава. Вследствие различия вязкости между этими зонами и соответственно скоростями течения возникла зона брекчий.

Самая верхняя часть перлитовой зоны оказалась обеднена летучей фазой, так как она непосредственно контактировала с поверхностью. Здесь вязкость была более высокой по сравнению со средней частью перлитовой зоны. Вследствие интенсивного вспучивания эта часть перлитовой зоны раньше других участков лавового потока приобрела свойства хрупкого тела и превратилась в своеобразную корку мощностью до 10 м. Вспененное стекло верхней корки препятствовало дальнейшему выделению летучих компонентов и играло роль своеобразного экрана. Этим можно объяснить обогащение центральной зоны потока летучими компонентами и формирование условий для образования перлита с максимальной способностью к вспучиванию, т.е. образование зоны перлитового сырья, пригодного для производства фильтроперлита.

Скопления переотложённого перлита. Крупные концентрации перлитового сырья, пригодного для получения высококачественных сорбентов, могут формироваться в процессе переотложения коренных перлитов.

В рассмотренных случаях (Дзорагюхское и Хасынское месторождения) главное значение в формировании залежей высококачественных перлитов приобретают процессы сортировки и естественной очистки перлита от инородных примесей. Не случайна приуроченность разновидностей перлита, пригодного для производства адсорбентов, к озерно-ледниковым отложениям. В условиях естественного отмучивания в замкнутых бассейнах, образовавшихся при таянии ледника, перлитовый песок осаждался одним из последних из общей массы взвешенного материала. Вероятно, существовала следующая последовательность выпадения осадка. Вначале на дно водоемов отлагались песчано-гравийные и глинистые отложения, характеризующие наиболее тяжелую фракцию взвеси. Частицы пористого перлита некоторое время находились во взвешенном состоянии. Так как они имели значительную открытую пористость и соответственно высокое водопоглощение, то после насыщения водой (150–300 %) они также погружались на дно, образуя слой чистого перлитового песка или песчано-гравийной смеси.

Однородность материала, слагающего пирокластические толщи, в значительной степени зависит от размера вулканического аппарата и длительности его формирования. Наиболее однородные по составу и структуре пирокласты как правило связаны со сравнительно небольшими, иногда побочными вулканическими центрами кратковременного действия.

Сырьевая база перлитов СССР

В СССР известно более 30 месторождений и проявлений перлитового сырья (рис. 21). В зависимости от содержания и качественной характеристики воды, структурно-текстурных особенностей и технологических свойств все месторождения можно разделить на два основных ти-

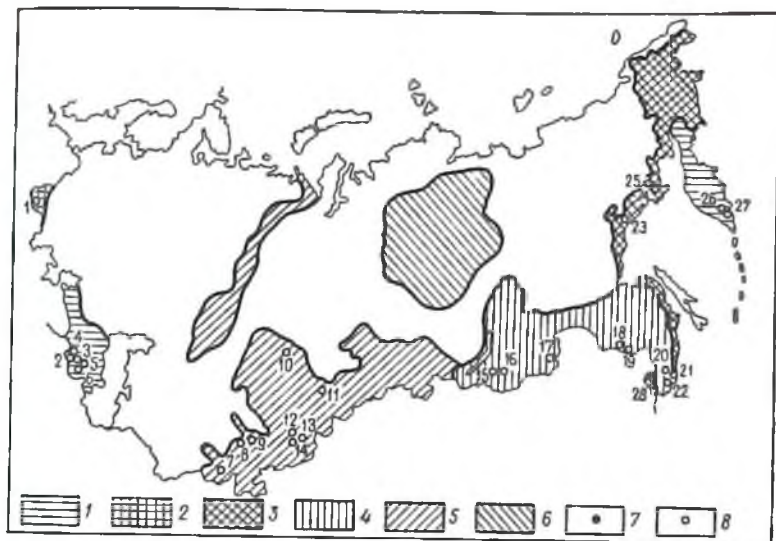


Рис. 21. Прогнозная схема размещения месторождений перлита, пригодных для производства сорбентов:

1–6 — области: 1 — палеоген-четвертичного вулканизма, перспективные на сырье для получения фильтроперлита, 2 — палеоген-неогенового вулканизма со средними перспективами на сырье для фильтроперлита, 3 — верхнемелового — палеогенового вулканизма со слабыми перспективами на сырье для фильтроперлита, 4 — локального проявления кислого вулканизма в мезозойское время, 5 — герцинского вулканизма, 6 — траппового вулканизма (пермотриас); 7, 8 — месторождения сырья для фильтроперлита (7) и массивного перлита (8): 1 — Фогош, 2 — Артеми, 3 — Джрабер-Чаренцеванское, 4 — Параванское, 5 — Спитаксар, 6 — Гехасар, 7 — Ташкескен, 8 — Даубабинское, 9 — Джебаглы, 10 — Тургайское, 11 — Семей-Тау, 12 — Малай-Сары, 13 — Алтын-Эмельское, 14 — Архарлы, 15 — Мухор-Талинское, 16 — Холдинское, 17 — месторождения Приаргуны, 18 — Кимканское, 19 — Радденское, 20 — Чугуевское, 21 — Брусиловское, 22 — Сергеевское, 23 — Охотское, 24 — Хасынское, 25 — Правохетинское, 26 — Ягоднинское, 27 — Паратунское, 28 — Новогородское

па: месторождения пористых и массивных перлитов. Месторождения пористых перлитов расположены главным образом в регионах распространения неогенового и современного вулканизма. Возраст месторождений варьирует от 500 тыс. до 2,5 млн лет. Известны случаи локализации пористых перлитов в районах, где был преимущественно развит позднемеловой вулканизм. В данном случае имеются в виду Хасынское и Уптарское месторождения вулканического пепла, расположенные к северу от г. Магадана. Однако эти пеплы залегают среди верхнечетвертичных ледниковых отложений и, по-видимому, генетически не связаны с проявлениями вулканизма Охотско-Чукотского пояса.

Пористым перлитам свойственны наиболее высокие коэффициенты вспучивания — около 10–20. Вспученный перлит, полученный из сырья этого типа, характеризуется крупнопористым строением. Поэтому при дроблении перлита получается порошок, частицы которого имеют прихотливую форму, а агрегат высокую удельную поверхность. Из массивных перлитов Береговского, Мухор-Талинского, Холинского и других месторождений пока не получены фильтровальные порошки достаточно высокого качества. Таким образом, из большого числа месторождений перлита только немногие можно рассматривать как источник сырья для получения высококачественного фильтроперлита. Для производства пористого перлитового сорбента наиболее благоприятны и те месторождения, из сырья которых при вспучивании удастся получить крупнопористый перлитовый песок.

В настоящее время единственным эксплуатируемым месторождением, из сырья которого получают фильтроперлит, является Арагацкое (Армянская ССР). В результате исследований, проведенных в ИГЕМе в 1979–1986 гг., были выявлены месторождения пористых перлитов в таких районах молодого вулканизма, как Закавказье и Камчатка.

На Камчатке изучено Паратунское месторождение, в Закавказье — Гехасар, Спитаксар, Арегское, Дзорагюхское, Карныярх, Большой Давегез и др. Было установлено, что высокой вспучиваемостью обладают не только перлиты коренных месторождений, но и образовавшиеся при их разрушении в результате эксплозивной деятельности или эрозионных процессов.

Месторождения перлита, пригодные для производства сорбентов, можно разделить на два типа: 1) эффузивно-экструзивные (первичные) и 2) переотложенные (вторичные).

Эффузивно-экструзивные месторождения. Параванское месторождение находится в Богдановском районе (Грузинская ССР), в 130 км от г. Тбилиси, на северо-восточном склоне массива Коюн-Даг, который представляет полигенный вулканический аппарат. В строении массива принимают участие три комплекса пород: нижний, центральный и верхний.

Нижний комплекс сложен риолитовыми потоками субгоризонтального и слабонаклонного залегания. Центральный комплекс состоит из риолитов, слагающих экструзивное ядро массива. Верхний комплекс образует потоки риолита и черного обсидиана, залегающие на восточных склонах массива с крутым наклоном под углом 15–20° и более.

В завершающую фазу становления нижнего комплекса сформировалось Параванское месторождение перлита. В основании разреза мощностью 80–100 м залегают рыхлые обсидиан-перлитовые породы, выше — пористые перлиты с различным содержанием обсидиана. Общая площадь месторождения около 1,5 км². Месторождение пересекается системой разломов концентрического и радиального направлений, вдоль которых проявлена интенсивная аргиллизация. Глинистые минералы (главным

образом галлуазит) имеют площадное распространение, но наиболее интенсивно они развиты вдоль разломов, в западной и центральной части месторождения. Общие запасы перлитов на месторождении оцениваются в 14 млн м³. Запасы фильтроперлитового сырья, представленного аргиллизированными пористыми и пемзовидными перлитами, составляют около 3 млн м³ (рис. 22, а).

Комплекс Артени и Арагацкое месторождение. Вулканический массив Артени расположен на юго-западном склоне г. Арагац, в 70 км к западу от Еревана. В геологическом отношении он является частью Арагацкого вулканического блока, который вместе с массивом Коюн-Даг находится на оси региональной структуры Транскавказского поперечного поднятия, имеющего субмеридиональное простирание. Возраст массива около 1,5 млн лет. Массив Артени занимает площадь около 25 км². Он состоит из системы потоков юго-западного, северного, северо-восточного и южного простираний. В пределах всех потоков имеются участки перлитов, пригодные для производства перлитовых адсорбентов (см. рис. 22, б).

Арагацкое месторождение приурочено к наиболее протяженному юго-западному потоку комплекса Артени. Длина потока превышает 7,5 км, мощность составляет около 50–120 м. Поток имеет зональное строение (снизу вверх): обсидиан-перлитовая брекчия (20 м), плотный перлит (10 м), слабoporистый перлит (20–30 м), пористый и пемзовидный перлит (20–40 м). Обсидиан-перлитовые брекчии состоят из обсидиана (10–20 %) и плотного перлита (80–90 %). Арагацкий поток можно разрабатывать комплексно. Из плотного и слабoporистого перлита, отделенного от обсидиана, возможно получение вспученного перлитового песка повышенной прочности, пригодного для использования в строительстве. Пористые и пемзовидные перлиты из верхних зон потока наиболее целесообразно применять для получения теплоизоляционных материалов и фильтровальных порошков. В данное время Арагацкое месторождение единственное в Союзе, которое разрабатывается для производства теплоизоляции и фильтроперлита. Для получения фильтроперлита можно использовать и отдельные участки южного и северного потоков, а также перлиты Арегской вулканической гряды, расположенной к северо-востоку от главной вершины Артени и представляющей самостоятельный вулканический центр.

Джраберское и Чаренцеванское месторождения расположены в 35 км к северу от г. Еревана. Они — наиболее крупные купола, приуроченные к цепочке экструзивов, которые с запада и северо-запада окаймляют крупный вулканический центр Гутансар (см. рис. 22, в). Кроме этих месторождений в цепочку входят еще четыре месторождения, образующие самостоятельные экструзии. Для всех экструзивных куполов характерно зонально-веерообразное строение. По данным А.М. Гараева, наиболее детально изученное Джраберское месторождение состоит из следующих зон: пемзовидного перлита (мощность

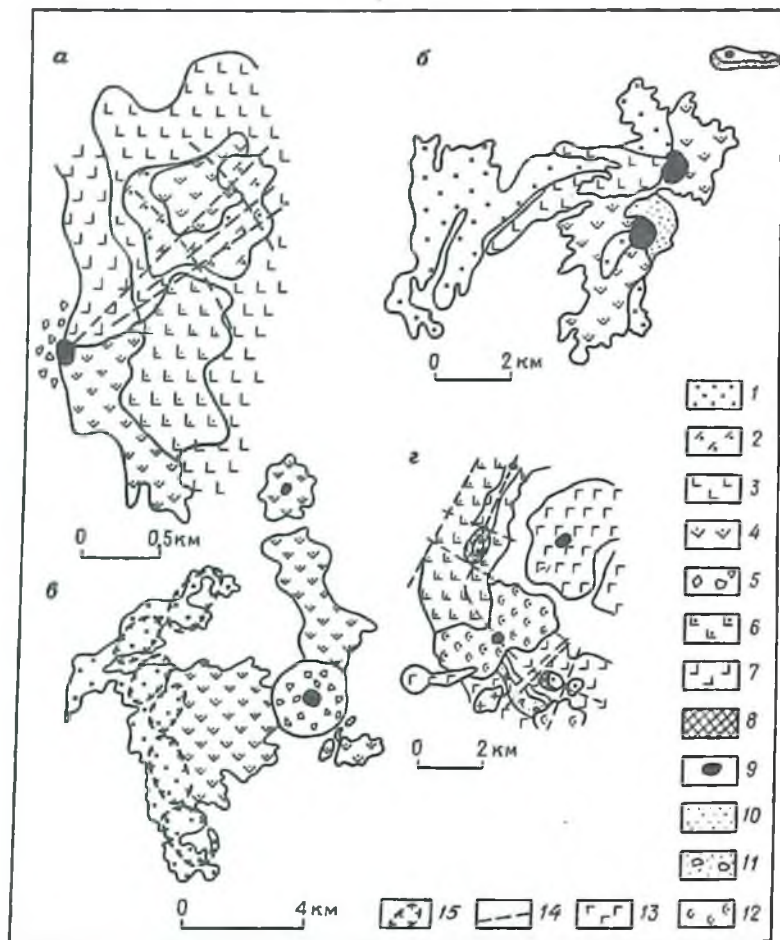


Рис. 22. Геологические схемы Параванского (а), Артени (б), Джрабер-Чарсенецванского (в), Паратунского (г) месторождений пористых перлитов, пригодных для производства фильтроперлита. По А.М. Гараеву, В.В. Наседкину, Н.Н. Сергееву, Т.Н. Соловьевой.

1, 2 — перлиты: 1 — пористые, 2 — аргиллизированные; 3 — тонкополосчатые риолиты; 4 — риолиты, обсидианы, перлиты в зональных потоках; 5 — породы вулканического конуса; 6 — неяснополосчатые риолиты; 7 — гялориолиты; 8 — обсидиановые кластиты; 9 — вулканические центры; 10 — пирокластические образования; 11 — агломератовые туфы; 12 — вулканический шлак; 13 — базальты, андезитобазальты; 14 — разломы; 15 — контуры карьера

5–7 м), пористого перлита (мощность 15–20, редко 35 м), слабопористого и плотного перлита (мощность 5–10 м), обсидиан-перлитовой брекчи, которая переходит в зону сплошного обсидиана. Последняя сменяется риолитом. Зона перлита, из которого можно получать фильтроперлит, приурочена не к верхней части экструзии, а расположена ниже пемзовидного перлита и пространственно совпадает с зоной пористого перлита.

Аналогичное строение по вертикали имеет Черенцеванский экструзив, а также другие экструзивные купола. Из пористых перлитов этих месторождений был получен вспученный перлит с насыпной плотностью 30–60 кг/м³. Суммарные запасы перлитов, пригодных для производства фильтроперлита, на этих экструзивных куполах составляют 25–30 млн м³.

Месторождения перлитов Гегамского нагорья, как и рассмотренные экструзивные купола, входят в так называемый Гегамский вулканический блок. Морфологически блок представляет сводовое поднятие — нагорье размером 55х40 км, вытянутое в северо-северо-западном направлении. На северо-востоке блок ограничен зоной взбросовых нарушений, проходящих вдоль западного берега оз. Севан. На северо-западе и юго-востоке он также контролируется разломами. Наиболее четко выражен северо-западный разлом, совпадающий с долиной р. Раздан. Юго-западная граница блока довольно четко выражена в рельефе и, по-видимому, также является тектонической. Кроме рассмотренных, наиболее значительными месторождениями пористых перлитов Гегамского нагорья являются месторождения, связанные с вулканами Спитаксар и Гехасар.

Вулканический массив Спитаксар расположен к югу от оз. Севан. Превышение его подножья над уровнем его вод составляет 1100 м. В плане он имеет форму дуги с резко очерченным выступом в центральной части. Осевая часть полумесяца представляет дугообразный разлом, вдоль которого находятся вулканические центры. В большинстве случаев они имеют вид небольших экструзивных куполов, с которыми как правило не связаны крупные эффузивные тела. Однако два из них (южный и центральный) имеют более сложное строение. От них отходят потоки протяженностью до 1 км. С северо-востока на юго-запад мощность потока возрастает от 10 до 50 м. В основании разреза присутствуют плотные брекчированные перлиты, которые вверх по разрезу сменяются пористыми разновидностями перлита с максимальной пористостью 40–45 %. Запасы перлитов, пригодных для производства фильтроперлита, составляют здесь 6,2 млн м³. С южным центром связан поток северо-восточного простирания. С центральным куполом пространственно ассоциируют два потока: северный и южный. Промышленное значение может иметь южный поток мощностью до 60 м. В основании потока залегают обсидианы мощностью 5–8 м, которые сверху перекрываются гиалориалитом, состоящим из обсидианового стекла и

сферолитов. Мощность зоны гиалориолита около 15 м. Выше залегает массивный обсидиан мощностью до 2,5 м. Верхняя часть разреза сложена пористыми перлитами. Снизу вверх по разрезу пористость возрастает от 15–20 до 30–35 %. Мощность перлитовой зоны составляет около 35 м. Характерно, что содержание воды в перлите вначале возрастает от 2 до 2,5 %, а затем вблизи поверхности резко уменьшается до 1,5–1,7 %. Запасы сырья для производства фильтроперлита на этом участке оцениваются в 3 млн м³.

Месторождение Гехасар расположено в 4,5 км к юго-юго-западу от г. Спитаксар; пространственно и генетически оно связано с массивом одноименного названия. Массив состоит из двух вершин: северо-восточной и юго-западной. Вершины представляют куполовидные экзтрузии, от которых отходят три лавовых потока. Два из них (южный и юго-юго-восточный) являются месторождениями перлита. Южный поток имеет протяженность около 4 км и ширину около 0,5–1 км. Мощность потока составляет 80–90 м. В основании залегают обсидиан-перлигвые брекчии, верхние 50–60 м сложены пористыми перлитами.

Юго-юго-восточный поток ответвляется от восточной вершины. Разветвляясь на два рукава, он достигает в длину 4–5 км при общей ширине 2 км. Мощность его варьирует от 45 до 100 м и в среднем составляет около 80 м. В основании потока залегают обсидианы мощностью 15–18 м. Выше обсидианов расположена зона полукристаллической породы гиалориолита мощностью 12 м. Выше гиалориолитов залегают обсидианы (мощность 5–7 м) и еще выше – перлиты. Мощность перлитовой зоны 40–60 м; как и на месторождениях другого типа, в основании перлитовой зоны отмечена обсидиан-перлитовая брекчия. Пористость перлитов последовательно возрастает снизу вверх и в верхней части разреза достигает 40–45 %. Содержание воды в перлитах этого потока составляет в среднем 2,0 %. От основания перлитовой зоны до ее средней части содержание воды в стекле возрастает, затем остается на одном уровне и в верхней части разреза уменьшается до 1,2 %. Перлитам обоих потоков свойственны высокие коэффициенты вспучивания. Средняя насыщенная плотность вспученного перлита составляет 60–80 кг/м³. Запасы перлитового сырья в пределах названных потоков превышают 100 млн м³. Месторождение Гехасар по размерам сопоставимо с такими крупнейшими месторождениями, как Артени и Джрабер-Чаренчеванские купола.

Кроме перечисленных месторождений в Закавказье имеется целая группа довольно крупных месторождений, содержащих значительные количества пористых перлитов, пригодных для производства фильтроперлита, например Карныеых, Большой Давагез, Базенк, Кечалдак и др.

Паратунское месторождение расположено на Камчатке, в 65–70 км к западу, юго-западу от г. Петропавловск-Камчатский. Оно представляет собой трещинную экзтрузию, приуроченную к дуговому разлому. В пределах экзтрузии выделяются два центра: северный и

южный. С южным центром связаны локальные экструзии и ответвляющиеся от них потоки. Северный центр представляет экструзив выраженного зонального строения. В основании экструзии залегает обсидиановая брекчия, выше — пористый перлит. Содержание воды в перлите возрастает снизу вверх от 1,6 до 2,2 %.

С глубиной возрастает роль гидроксила и структурной воды. При обжиге из паратунского перлита был получен вспученный песок насыпной плотности 70–80 кг/м³. Запасы перлита на северном участке составляют около 1 млн м³. Паратунское месторождение является единственным месторождением перлита на Дальнем Востоке, пригодным для производства фильтроперлита (см. рис. 22, з).

Месторождения переотложенных перлитов. Месторождения пористого перлита, пригодного для производства фильтровальных порошков, образуются не только при застывании силикатного расплава или лавы, но и в результате сортировки и переотложения продуктов вулканизма различного генезиса.

Арегское месторождение находится в непосредственной близости от Арагацкого месторождения (Армянская ССР). Месторождение имеет вид холмистой гряды субширотного простирания. В основании развеза залегает слоистая пирокластическая толща мощностью до 40 м. Она состоит из двух слоев или горизонтов. Нижний горизонт мощностью до 14 м сложен множеством слоев мощностью от 10 до 100 см. Обломки перлита, образующего слой, сильно загрязнены риолитом и обсидианом. Верхний горизонт мощностью 25–26 м представлен обломками практически чистого перлита. При вспучивании перлитов верхнего горизонта был получен вспученный материал с насыпной плотностью от 40 до 80 кг/м³. Перлиты нижнего горизонта при обжиге вспучиваются с образованием вспученного продукта с насыпной плотностью 120–200 кг/м³.

Общие прогнозные запасы пирокластических отложений составляют около 15 млн м³. Запасы наиболее хорошо вспучивающихся перлитов верхнего горизонта достигают 8–10 млн м³.

Дзорагюхское месторождение расположено в окрестностях с. Дзорагюх. В 1984–1985 гг. его детально изучал А.М. Гагараев. Перлитовые залежи представлены моренными ледниковыми отложениями. В позднелейстоценовое время ледник покрывал значительную часть Гегамского нагорья. Эрозионная деятельность ледников в значительной степени затронула массив Спитаксар, в особенности пористые и пемзовидные перлиты с характерной глыбовой отдельностью, которые слагают верхнюю часть потоков и экструзивных куполов. Моренные отложения начинаются непосредственно у подножья массива Спитаксар и протягиваются в восточном направлении примерно на 5 км. При таянии ледника происходил вынос наиболее легкого материала морен и его переотложение водными потоками. Залежи перлитов в районе с. Дзорагюх имеют флювиогляциальное происхождение. В данное время выделено

шесть залежей. Мощность ледниковых отложений достигает 10–20 м. Каждая залежь обычно состоит из двух частей: нижней, представленной тонкообломочным перлитом с небольшой примесью инородного материала, и верхней, сложенной крупноглыбовыми отложениями, в которых содержание перлита составляет 60–80 %. Промышленный интерес для получения фильтроперлита представляют отложения нижней залежи. Общие запасы перлитового сырья оцениваются в 100 млн м³.

Витрокластические пеплы Магаданской области. В Примагаданском районе в бассейне р. Хасын и ее притоков, а также на прилегающих водоразделах залегает слой белого пеплового материала мощностью 5–10 см. Пеплы образуют значительные скопления среди ледниковых верхнечетвертичных отложений. Рыхлые четвертичные отложения в этом районе наблюдаются на верхнеюрских породах. Они подразделяются на три горизонта или толщи. Верхний горизонт залегает на нижнеледниковых отложениях с некоторым угловым несогласием. Они представлены песчано-гравийными отложениями, супесью и суглинками. Среди этих отложений встречаются вулканические пеплы, они часто образуют залежи линзовидной формы. Одна из залежей, расположенная в бассейне р. Красавицы, имеет мощность до 20 м. В ее основании находится горизонт водно-ледниковых песчано-глинистых отложений. Вулканический пепел представляет собой плотный агрегат тончайших частичек вулканического стекла. Протяженность залежей варьирует от 100–200 до 500 м. Пепловые отложения отличаются необычайной чистотой. Содержание стекловатых частичек местами достигает 98 %. При вспучивании из пепла удается получить материал с насыпной плотностью 33–60 кг/м³. Запасы разведанных участков достигают 1–1,5 млн м³.

ГЛАУКОНИТЫ

Общие сведения

В группу глауконитов объединяются слоистые низкотемпературные железистые слюды, характеризующиеся диоктаэдрической решеткой политапа *IM* и *IMd*, высокими содержаниями железа (с преобладанием оксидных форм — Fe₂O₃ до 28 %, FeO до 8,6 %), оксида магния (до 4,5 %), оксида калия (до 9,5 %) и преимущественным образованием в морской среде. Окраска глауконитов зеленая различных оттенков. В природе они обычно встречаются в виде микроконкреционных агрегатов размером от 0,01 до 0,6 мм. Состав этих агрегатов может быть очень разнообразный: от собственно глауконита до глауконит-монтмориллонитовых образований с содержанием разбухающих слоев от 5–25 до 50 % и более.

Глауконит — типично морской минерал, формирующийся в конечную стадию седиментогенеза — диагенез. Его накопление происходило в краевых зонах платформенных и геосинклинальных морей в результа-

те соагоуляции гелей Fe, Al и Si с последующим взаимодействием их с морскими и иловыми водами, содержащими K и Mg. Источниками Fe, Al и Si служили продукты выветривания пород окружающей суши, а в вулканических областях — продукты растворения и преобразования вулканического (присущественно пеплового) материала. Глауконит отлагался в условиях замедленной терригенной седиментации и повышенного поступления продуктов химического выветривания пород.

По Н.В. Николаевой [20], глауконит можно рассматривать как своеобразный индикатор фаций. Это минерал ассоциирует с кварцевыми песками, кремнистыми породами (диатомиты, опоки, трепелы), фосфоритами, мел-мергельными породами, глинами, а в вулканических областях — с цеолитизированными туфами. Мощность глауконитсодержащих пород может составлять десятки метров при протяженности залежей в десятки километров. Содержание глауконита при этом невысокое и изменяется от 1 до 15–20 %. Наибольший интерес представляют глауконитсодержащие породы с содержанием глауконита более 50 %. Такие породы называют глауконитами, их мощность обычно невелика и редко достигает 8–10 м (обычно 0,5–3 м), но в минеральном составе породы на глауконит может приходиться 80–90 %.

Благодаря своим специфическим свойствам (наличию красящих оксидов, активных катионов калия, слоистой структуре) глаукониты представляют собой ценное промышленное сырье различного назначения. К настоящему времени определилось четыре основных направления их использования: для получения красок, как умягчителя жестких вод, адсорбента и в качестве калийного удобрения.

Адсорбционная активность глауконита прежде всего связана с ионообменными свойствами, проходящими на уровне как межслоевого катионного, так и гидроксильного обмена. Их величина зависит от наличия и характера чередования слоев монтмориллонита. У собственно глауконитов обменная емкость находится в пределах 10–30 мг-экв/100г у глауконит-монтмориллонита — до 100 мг-экв/100 г. По Ю.Я. Кацнельсону и А.А. Ныркову, в природном состоянии наиболее распространены разности с содержанием разбухающих слоев в пределах 5–25 % (данные по месторождениям Ростовской обл.) и катионнообменной емкостью в пределах 25,8–39,2 мг-экв/100 г. По И.В. Николаевой, обменная емкость глауконита зависит от pH раствора: в щелочной среде она резко увеличивается, в кислой — понижается. На обменную емкость глауконита влияет и концентрация в растворе калия, кальция и др. [29].

Адсорбционные свойства глауконита можно существенно повысить путем их кислотной активации. По данным В.Е. Грищика [10], интересные результаты в этом отношении получены в Институте коллоидной химии и химии воды АН УССР (ИХХиХВ). При обработке глауконитов серной кислотой достигалось удаление основной массы оксидов, разрушение кристаллической решетки до перехода в аморфную фазу (с размеров кристаллитов до 5 нм); содержание активного SiO_2 при этом

возрастало до 91 %, эффективной удельной поверхности — до $183 \text{ м}^2/\text{г}$. По эффективной удельной поверхности активированный глауконит с эффективным радиусом пор 3 нм приближался к среднепористым силикагелям и активированным монтмориллонитам. В результате лабораторных опытов установлено, что активированный глауконит обладает хорошей осветляющей способностью по отношению к различным пищевым и силиконовым маслам, он эффективен и как сорбент радиоактивного загрязнения [12].

Применение в народном хозяйстве

Благодаря высоким катионообменным свойствам в промышленных условиях глаукониты применялись как смягчители жестких вод в сахарной, пивоваренной, текстильной промышленности, на тепловых электростанциях. В этом отношении интересны опыты длительного промышленного их использования на Саратовской ТЭЦ (1936–1948 гг.). В водовмещающих фильтрах для понижения жесткости волжской воды применялся концентрат глауконита из близлежащих месторождений маастрихтского яруса (Алтынная Гора и др.). Глауконит легко обогащался путем отмучивания из вмещающих мел-мергельных пород, обладал хорошей способностью к регенерации (до 500 циклов). Реакционная активность глауконита повышалась путем обработки раствором поваренной соли.

Немалый интерес представляет также использование адсорбционных и катионообменных свойств глауконита в связи с проблемами безотходной технологии и охраны окружающей среды для поглощения из воды и почв различных вредных веществ.

Он является активным поглотителем различных фосфор- и хлорорганических и серосодержащих пестицидов, накапливающихся в почвах и водной среде. Глауконитовый концентрат обладает высокой емкостью к пиридину, фенолу и нафтеновым кислотам и не уступает таким известным природным сорбентам, как азкамарский бентонит, глина кермине, огланлинский бентонит. В Южном НИИ гидротехники и мелиорации установлена целесообразность применения глауконитовых песков и концентратов для интенсификации процессов биохимической очистки сточных вод животноводческих комплексов на полях фильтрации.

Высокие адсорбционные свойства глауконитовых песков позволили рекомендовать их в качестве адсорбентов для очистки радиоактивных вод, извлечения из промышленных стоков двух- и трехвалентных катионов. По данным ИКХиХВ, глауконит является хорошим сорбентом ^{137}Cs и ^{90}Sr . При опытах с использованием глауконитовых песков месторождений Ростовской области (Крюковское месторождение и др.) β -активность сточных вод понижалась до 200 раз.

Благодаря высокому содержанию калия и ряда сопутствующих полезных микроэлементов (марганец, ванадий, бор и др.), а также высо-

ким адсорбционным и катионнообменным свойствам, способности стимулировать рост и снижать заболеваемость некоторых растений, глаукониты все большее внимание привлекают как нетрадиционное сельскохозяйственное сырье.

В послевоенные годы (особенно последние два десятилетия) многочисленные целенаправленные исследования по выявлению путей использования глауконитов как сельскохозяйственного сырья выполнялись в сельскохозяйственных институтах и опытных станциях для разных культур в различных климатических зонах страны. В результате обоснована возможность эффективного их использования в следующих направлениях.

1. Для повышения урожайности пшеницы, риса, проса, кукурузы, картофеля, гречихи, помидор, однолетних трав и т.д. На основании результатов исследований, проведенных в Украинской сельскохозяйственной академии, например, установлено, что глауконитовая мука является прекрасным бесхлорным удобрением для ряда культур. При лабораторных исследованиях она вносилась в почву из расчета 60 кг на 1 га. Эталоном для сравнения урожайности служили участки, которые удобрялись калийной солью в равных количествах. Прибавка урожая (ц) с 1 га увеличилась следующим образом: гречихи на 3; картофеля на 18; помидор на 100.

По данным В.Е. Грищика, глаукониты положительно влияют на урожай и качество однолетних трав, способствуют росту растений, положительно влияют на накопление растениями сухого вещества, увеличение белка, жира, "сырого" протеина, зольных элементов. Урожай викоовса при внесении глауконитовой муки увеличился на 43,8 % по сравнению с контрольным (без удобрений) и на 16,9 % по сравнению с калийной солью.

Работы, проведенные в Северо-Кавказском геологическом управлении и в Кубанском сельскохозяйственном институте, показали, что при внесении в почву глауконитовых песчаников отдельно и совместно с промышленными удобрениями существенно повышается урожай сахарной свеклы и кукурузы. Во Всесоюзном научно-исследовательском институте чая и субтропических культур применение молотых глауконитовых песчаников с фосфоритовыми желваками увеличило урожай зеленой массы кукурузы более чем в 8 раз по сравнению с фоном.

2. Для увеличения биопродуктивности водоемов, накопления биомасс различных водорослей и стимулирования роста. По данным Ю.Я. Кацнельсона и других, применение глауконита в составе питательной среды по выращиванию хлореллы для нужд животноводства существенно удешевляет и упрощает этот процесс. Предложена и применена новая питательная среда с глауконитом, которая в 25—30 раз дешевле применявшейся питательной среды из 12 дефицитных химических реактивов. Экономическая эффективность новой технологии успешно прошла годичную производственную проверку в молочно-мясном совхозе

"Индустрия" в Ростовской области, где хлорелла с помощью глауконита впервые в СССР выращивается в производственных условиях, при этом каждый рубль, вложенный в производство хлореллы (с использованием глауконита), дал отдачу более 5 руб.; каждая тонна хлореллы позволяет дополнительно получать здесь около 20 кг мяса, а дополнительный доход от реализации полученного привеса более 43 тыс. руб. В Институте ботаники АН Узбекской ССР установлено, что глауконитовый раствор повышает накопление биомассы различных водорослей в 7–15 раз по сравнению с контрольным вариантом, где использовалась водопроводная вода. Применение глауконита в этой области может существенно повысить рыбопродуктивность водоемов. В этом же институте в 1966 г. были проведены опыты по определению влияния глауконита на всхожесть некоторых бобовых и злаковых культур: фасоли белой, конских бобов, зубовидной кукурузы, пшеницы и проса. По данным Ю.В. Бескровного, Г.Г. Веретенникова и других, эти опыты показали, что присутствие в почве глауконитового песчаника повышало всхожесть указанных культур от 10 до 40 %, благотворно влияя на развитие корневой системы и стебля. При внесении глауконитовой добавки заметно повысилась урожайность корнеплодов — картофеля до 55 %, свеклы и редиса до 30 %. При этом отмечено повышение сахаристости свеклы.

3. Для повышения устойчивости растений к заболеваниям. Опыты, проведенные в научно-исследовательских организациях Узбекистана, свидетельствуют о способности глауконита снижать заболеваемость некоторых растений, в частности, хлопчатника — вилтом, кормовой свеклы — гнилью сердечка корнеплодов, томатов — мучнистой росой.

Необходимо отметить еще одну важную сторону использования глауконита, а именно при рекультивации земель. Большое количество плодородных земель занято под открытую разработку месторождений полезных ископаемых. После окончания добычи на площади, где шли работы, земли утрачивают плодородие на многие десятилетия. В институте рекультивации земельных ресурсов совместно с Подмосковским горнохимическим заводом при рекультивации земель в Подмосковье (в пределах Егорьевского месторождения) было предложено и практически осуществлено покрывать рекультивированные участки вместо почвенного слоя глауконитового песка. Урожай многих культур на таких землях (при внесении азотных удобрений) оказался выше, чем на нетронутых участках с плодородным слоем. Полезное действие глауконитов здесь было двояким. С одной стороны, они играли роль комплексных фосфатно-калийных удобрений, с другой — мелиоранта, улучшающего водный режим почв.

Технологические свойства глауконитов, такие, как емкость катионного обмена, адсорбционная способность, извлекаемость растениями полезных элементов, свойства глауконитов как пигментов определяются в основном их структурно-химическими характеристиками.

Глауконитсодержащие породы сложены неоднородными глаукони-

товыми зернами, различающимися по цвету, показателю преломления, плотности, химическому составу и структурному типу.

Ю.Я. Кацнельсон и другие условно выделяют глауконитовые зерна двух типов: темно- и светло-зеленые. Темно-зеленая разновидность характеризуется повышенной плотностью, более совершенной структурой с содержанием монтмориллонитовых слоев до 10–15 %, повышенным содержанием калия, оксида железа (II), пониженным — обменных катионов, низкотемпературной воды и относительно обеднена рядом малых элементов. Такие глаукониты пригодны в качестве минерального удобрения постепенного действия. Они обладают более значительными запасами резервного калия, который при внесении их в почву под воздействием выделяемых растениями органических кислот из необменных позиций в структуре постепенно переходит в обменные и усваивается растениями [12].

Светло-зеленой разновидности свойственны пониженная плотность, нестабильная структура с содержанием разбухающей фазы 15–25 %, пониженная концентрация калия, двухвалентного железа, повышенная емкость катионного обмена, содержание низкотемпературной воды, бо́льшая обогащенность некоторыми малыми элементами (No, Co, Ti, V, Zn). Глаукониты такого типа обладают лучшими агрохимическими и поглощательными свойствами, они имеют повышенную степень перехода в жидкую фазу элементов питания растений и могут быть использованы при выращивании хлореллы для нужд животноводства и рыбного хозяйства. Кроме того, глаукониты с повышенным содержанием в структуре монтмориллонитовой фазы в первую очередь целесообразно применять как поглотитель пестицидов, накапливающихся в почвах, и для очистки сточных вод животноводческих комплексов на полях фильтрации.

Таким образом, глауконит является комплексным минеральным удобрением постепенного действия, скорость выноса из которого элементов питания растений находится в обратной зависимости от степени стабильности структуры.

Из изложенного следует, что в настоящее время выполнены многочисленные, но во многом разрозненные лабораторные и опытно-полевые испытания, раскрывшие пути и направления практического использования глауконитов в народном хозяйстве в качестве сорбентов, мелиорантов и местных удобрений. Вместе с тем не решен вопрос технологических свойств, экономики и оценки качества месторождений глауконитов, целесообразности применения тех или иных форм глауконитового материала — естественная порода, концентрат, вытяжка, смесь с другими компонентами и др. Необходимо изучать также вопросы конкурентоспособности глауконитов как сорбентов с другими видами природных минеральных адсорбентов.

Советский Союз располагает огромными ресурсами глауконитосодержащих пород различного возраста — от ордовика до плиоцена включительно. Содержание глауконита в них варьирует в различных пределах, лучшие его разности содержат до 70–80 %. Неравномерна и степень их цементации. Наблюдаются как рыхлые и сыпучие (глауконитовые, кварц-глауконитовые, глауконит-карбонатно-глинистые пески и т.п.), так и плотные, крепкие породы (кварц-глауконитовые, опоковидные песчаники и др.).

Выделяют следующие провинции, перспективные для нахождения промышленных месторождений глауконита: Украинскую, Центрально-Европейскую, Прибалтийскую, Поволжскую, Приазовскую, Уральскую и Среднеазиатскую.

Украинская провинция характеризуется широким развитием кварц-глауконитовых песков, связанных с отложениями глауконит-кварц-кремнистой (терригенно-кремнистой) формации. Пески залегают в виде мощных (до 20 м) протяженных пластов среди отложений верхнего мела — палеогена, основные продуктивные горизонты — сеноманский и киевский. Наиболее перспективными являются Средне-Приднестровский и Северо-Розточенский районы.

Средне-Приднестровский район находится на территории Хмельницкой области, в среднем течении Днестра, в бассейнах его левых притоков Калюса, Ушицы и Студяницы.

Продуктивными являются отложения нижнесеноманского подъяруса верхнего мела, представлены они кварц-глауконитовыми и глауконитовыми песками, опаловыми халцедонолитами, спонголитами, реже опоками. В пределах района известно четыре месторождения кварц-глауконитовых песков — Карачиевское, Антоновское, Стругское и Кучское.

По данным В.Е. Грищюка, мощность кварц-глауконитовых песков изменяется от 4,5 до 11,8 м (средняя 7,2 м), мощность вскрыши — от 1,5 до 33 м (средняя 18–20 м). Содержание зернистого глауконита варьирует от 35 до 80 % (среднее 50 %). Основная размерность глауконита 0,25–0,1 мм. В центральной комплексной лаборатории треста Киевгеология проводилось изучение обогатимости кварц-глауконитовых песков Карачиевского месторождения. Были получены два концентрата — для нужд сельского хозяйства и лакокрасочной промышленности с содержанием глауконита 89 и 99 % соответственно. В результате работ, выполненных в Побужской ГРП треста Киевгеология, показана возможность применения глауконита в сельском хозяйстве, в лакокрасочной промышленности и производстве стройматериалов, для очистки минеральных масел, в качестве сорбента для радиоактивных изотопов, катионных красителей и др. Площадь распространения наиболее богатых кварц-глауконитовых песков занимает около 400 км², при этом перспективные запасы глауконита составляют более 3 млрд т. Глаукониты хорошо

поддаются обогащению мокрым способом и электромагнитной сепарацией.

Себестоимость добычи 1 т сырой руды с учетом транспортных расходов при условно принятой производительности карьеров от 90 до 540 тыс. т в год составит от 1,74 до 0,85 руб. [10]. Мощность вскрыши Карачиевского месторождения изменяется от 5 до 50 м, мощность полезной толщи составляет 4,5 м. На Струтском участке мощность песков варьирует от 6 до 15 м, на Антоновском и Кучском она достигла 5 м. Мощность вскрыши довольно велика и на всех участках составляет 5–45 м.

Северо-Розточенский район расположен в западной части Львовской области в пределах склонов Северного Розточья, в районе гг. Нестеров, Рава-Русская, Ширец.

Продуктивный горизонт представлен кварц-глауконитовыми песками и песчаниками киевской свиты. Площадь сильно изрезана оврагами и эрозионными долинами, в которых имеются многочисленные выходы глауконитсодержащих пород. По данным В.Б. Грицыка, мощность продуктивной толщи изменяется от 4,5 до 8 м (средняя 5,5 м), мощность вскрышных пород — от 6 до 15 м (средняя 10,5 м). Валовое содержание глауконита от 50 % и более, иногда до 74 %. Основная размерность зернистого глауконита 0,5–0,25 мм.

В пределах района выделяются следующие перспективные площади: Мокротинская, Журыскирская, Глинская, Староскварявская и Гутишская. Ориентировочные запасы глауконита в пределах этих площадей оцениваются в 23 млн т. Валовое содержание глауконита составляет 50 %, мощность вскрыши — до 50 %. В районе гг. Равы-Русской и Ширца валовое содержание глауконита в песках достигает 26,4 %.

В Институте минерального сырья (г. Симферополь) проведена оценка обогатимости кварц-глауконитовых песков и песчаников ряда месторождений Украинской ССР, в том числе Глинского и Мокротинского участков, показавшая возможность получения из них концентратов с содержанием глауконита до 98 %. По В.Е. Грицыку, стоимость обогащения 1 т кварц-глауконитовых песков может составить 1,45–1,75 руб. или в пересчете на 1 т концентрата — 4,6–6,42 руб. Прогнозные ресурсы глауконита оценены в 23 млн т.

Каневская площадь расположена на территории Черкасской области, на правом берегу р. Днепр, в районе г. Канева, сел Трактемирова, Григоровка и др. Продуктивными являются отложения каневской свиты эоцена, представленной глауконит-кварцевыми песками. Мощность песков изменяется от 4–10 до 20–30 м, содержание глауконита — от 12–15 до 20 % (среднее 15 %). Мощность вскрыши невелика (2–6 м). По данным Г.И. Туркевича и В.Е. Грицыка, площадь распространения продуктивных отложений составляет 375 км², прогнозные ресурсы оцениваются в 3 млрд т.

Светловодская площадь находится юго-восточнее Каневской пло-

щади, в Кировоградской области. Здесь известны такие перспективные участки, как Андрусовский, Светловодский и др.

Глауконитсодержащие пески приурочены к отложениям харьковской свиты. Мощность продуктивного горизонта достигает 5 м, среднее содержание глауконита — около 40 %, размерность зерен — 0,2–0,25 мм. По данным В.Е. Грицыка, площадь распространения продуктивной толщи составляет около 1,5 тыс. км², прогнозные ресурсы — до 5 млрд т.

Новомосковская площадь локализована в Днепропетровской области на левобережье р. Днепр, в нижнем течении р. Самары. Продуктивными являются глауконит-кварцевые пески харьковской свиты. Практический интерес представляет наиболее обогащенный глауконитом пласт песков, средняя мощность которого составляет около 2 м, а среднее содержание глауконита равно 70 %. На правобережье р. Самары разведано Кочережское месторождение. Разведанные запасы пермутитового сырья (0,25–0,42 мм) по категориям $A_2 + B$ составляют 150 тыс. т, остального глауконита по этим же категориям — 210 тыс. т. По данным В.Е. Грицыка, размеры площади составляют около 2 тыс. км², прогнозные ресурсы глауконитсодержащих песков — 5,5 млрд т.

В пределах провинции наряду с отмеченными выявлено Андрусовское месторождение с содержанием глауконита ~ 40 %. Практический интерес представляют площади развития отложений каневской и харьковской свит палеогена в окрестностях г. Канева, сел Трактемировка, Григоровка и др.

Центрально-Европейская провинция характеризуется широким развитием глауконитовых глинистых песков (нередко фосфоритоносных) позднелюрского и раннемелового возраста. В промышленном отношении наиболее интересны Егорьевский, Вятско-Камский и Лоевский районы.

Егорьевский район соответствует контурам развития Егорьевского фосфоритоносного бассейна. Этот бассейн расположен на водоразделе рек Москвы и Оки. При ширине 6–18 км он протягивается с северо-запада на юго-восток на 35 км и занимает площадь около 350 км². Глауконитовые глинистые пески с содержанием глауконита около 46–70 %, залегают среди продуктивных фосфоритоносных горизонтов и являются фосфатоносными. Их мощность изменяется от 1 до 5 м, возраст — волжский ярус поздней юры.

По данным Г.Н. Кузнецова, глауконит определяет преимущественно зернистый материал породы, присутствуя как в составе фосфоритовых желваков, так и во вмещающем их песке. Количество глауконита по фосфоритным слоям составляет 42–50 % (среднее 43 %). В слое кварц-глауконитового песка его содержание изменяется от 46 до 70 % (среднее 62,6 %). Глауконит в основном мелкопесчаной размерности, иногда размер зерен увеличивается до 0,2–0,3 мм. Запасы кварц-глауконитовых песков по месторождению составляют 553 834 тыс.т.

Вятско-Камский район соответствует границам Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна. Кварц-глауконитовые пески верхнелюрско-

нижнемелового возраста имеют мощность до 4–5 м, в нижней части они включают желваковые фосфориты (рудная фосфоритная пачка).

Мощность нижней пачки изменяется от 0,6 до 4,1 м, среднее содержание глауконита составляет 47,52 %, основная размерность зерен – 0,05–0,25 мм. Мощность верхней пачки составляет 0,5–4,3 м, содержание глауконита – 51,43 %, основная размерность зерен – 0,1–0,25 мм. По данным А.Г. Чинарова и А.А. Молодчикова, запасы кварц-глауконитовых песков по категории С₂ оцениваются в 1,6 млрд т при вскрыше до 30 м и в 1,2 млрд т при вскрыше более 30 м. В настоящее время при разработке фосфоритов вмещающие их кварц-глауконитовые пески идут в отвал.

Лоевский район находится в Белорусской ССР. Продуктивными являются палеогеновые кварц-глауконитовые слюдистые пески, выходы которых прослеживаются вдоль правого берега р. Днестра от г. Лоева до г. Бывалка. Мощность песков достигает 12 м, содержание глауконита – 80 %. По данным треста Белгеолразведка, прогнозные ресурсы глауконитовых районов оцениваются в 16 млн т; перспективным является месторождение Ляхова Гора, близ г. Лоева.

Прибалтийская провинция характеризуется широким развитием нижнеордовикских и эоценовых глауконитосодержащих песков и песчанников. Наибольший практический интерес представляет Северо-Эстонский район и Калининградская площадь.

Северо-Эстонский район выделяется в прибрежной части Финского залива. Глауконитоносные породы, представленные кварц-глауконитовыми слабосцементированными песчаниками, приурочены к латорпскому горизонту нижнего ордовика. Песчаники образуют непрерывный пласт, распространенный почти на всей территории Северной Эстонии, и имеют многочисленные выходы вдоль глинта.

Глауконитовые песчаники изучались на месторождениях фосфоритов Азери, Маарду, Нарва, Тоолсе и Тситре, где они залегают выше продуктивного фосфоритового горизонта.

По данным К.А. Стумбура и других, мощность песчаников изменяется с востока на запад от 0,2 м (на востоке) до 3 м (на западе). Содержание глауконита составляет 30–70 %. Размер зерен увеличивается снизу вверх по разрезу от 0,1 до 0,4 мм. Глауконит, выделенный из глауконитового песчаника, идет на производство калийных удобрений, а после химико-термической обработки пригоден в качестве водоумягчителя, для изготовления зеленого и коричневого пигмента. Ориентировочные запасы глауконитового сырья составляют 230 млн м³. В настоящее время глауконит в народном хозяйстве республики не используют.

Месторождение глауконитовых глин известно и в прилегающих районах Ленинградской области. Здесь разведано Копорское месторождение. Средняя мощность глин изменяется от 0,8 до 4,8 м, содержание глауконита в песчаной фракции варьирует от 28 до 32 %, в глинистой – от 10 до 16 %, преимущественный размер зерен составляет от 0,1 до

0,15 мм. Разведанные запасы по категории В составляют 27,4 тыс. т, по С₁ — 49,3 тыс.т. Прирост запасов мало вероятен из-за неблагоприятных горнотехнических условий. Запасы оценены по группе природных красителей.

Калининградская площадь расположена на Земландском п-ове. Продуктивная толща представлена песчано-глинистой глауконитовой породой янтароносного горизонта "голубая земля" верхнего эоцена. Средняя мощность толщи составляет 7,5 м, мощность вскрыши — 57,4 м. Содержание глауконита изменяется от 30 до 35 %. В институте Механобр показана принципиальная возможность обогащения "голубой земли" методами грохочения, мокрой и сухой магнитной сепараций, при этом концентрация глауконита возрастает от 32 % до 92 %. В институте НИПИсиликатобетон определена возможность изготовления объемно-окрашенного ячеистого силикатобетона и силикатного кирпича на базе глауконитсодержащей породы Приморского месторождения. Площадь развития горизонта "голубая земля" составляет около 500 км². В настоящее время янтарным комбинатом с Приморского месторождения ежегодно добывается около 1 млн т "голубой земли", которая после извлечения из нее янтаря сбрасывается по пульпопроводу в море. При среднем содержании глауконита 32 % объем его годовой добычи может составлять более 300 000 тыс.т.

Поволжская провинция характеризуется широким развитием глауконит-кварцевых песков и песчаников мел-палеогенового возраста. Здесь выявлены многие десятки месторождений в пределах Ульяновской, Пензенской, Саратовской и Волгоградской областей и Мордовской АССР. Основные продуктивные горизонты связаны с отложениями сantonского, кампанского и маастрихтского ярусов, палеоцена и эоцена. Мощность продуктивных горизонтов достигает 10 м и более, содержание глауконита в породе изменяется от 10 до 60 %. При увеличении мощности продуктивной толщи содержание глауконита как правило снижается; для горизонтов с высоким содержанием глауконита характерны неравномерная цементация и переслаивание песков с песчаниками.

В Ульяновской области известно шесть месторождений глауконита, три из них имеют нижнемеловой возраст, три — палеоценовый. Наиболее высоким содержанием глауконита (40–50 %) характеризуются месторождения нижнемелового возраста. Продуктивными являются кварц-глауконитовые пески, песчаники и глины (Кадышевское месторождение). Мощность продуктивной толщи составляет 1–1,5 м, глины — 5 м. Более низкое качество свойственно глауконитсодержащим породам палеоценового возраста. Они представлены чередованием кварц-глауконитовых песков и песчаников мощностью от 0,5 до 8 м с содержанием глауконита 20–60 % (Риновское месторождение). Присутствие более плотных песчаников в количестве 50 % и более снижает качество сырья, так как это удорожает процесс обогащения глауконита. Прогнозные ресурсы глауконитового сырья района оцениваются в 60 млн м³.

В Пензенской области на глауконит продуктивны верхнемеловые сантон-кампан-маастрихтские отложения. Глауконит связан с кварц-глауконитовыми песками и песчаниками, часто чередующимися в разрезе, иногда встречаются горизонты желваковых фосфоритов. Содержание зернистого глауконита изменяется от 10–15 до 65–75 %. Мощность продуктивной толщи варьирует от 1,5 до 20 м. Наиболее перспективны Лунинское, Каменское, Кургановское и Мало-Сердобинское месторождения. Кварц-глауконитовые пески этих месторождений характеризуются высоким (30–70 %) содержанием глауконита и благоприятными горно-геологическими условиями. Прогнозные ресурсы глауконитового сырья района можно оценить в 100 млн м³.

В Саратовской области к глауконитсодержащим относятся пески, песчаники и мергели в основном верхнемелового кампан-маастрихтского возраста. Мощность продуктивного пласта изменяется от 2,5 до 20 м. Содержание зернистого глауконита составляет 30–60 %. Особенно перспективен район с. Н.Банновка, где содержание глауконита в мергелях достигает 60 % при небольшой мощности вскрыши, и район г. Аткарска.

В пределах области большой практический интерес представляет месторождение Алтынная Гора близ г. Саратова, разрабатывавшееся в годы Великой Отечественной войны для производства из обогащенного глауконита пермутита. Кварц-глауконитовые пески с содержанием глауконита до 60 % связаны с отложениями маастрихтского яруса позднего мела, их ориентировочные запасы определены в 7,7 млн т. Продуктивны на глауконит также кварц-глауконитовые пески хватовских слоев среднего эоцена. Их мощность достигает 8 м, содержание глауконита изменяется от 40 до 50 % (Дарьевское месторождение).

В Волгоградской области в правобережной части, между Волгоградом и Камышином, продуктивны кварц-глауконитовые пески царицынской и мечеткинской свит. Мощность песков варьирует от 0,5 до 20 м, содержание глауконита — от 20 до 50–60 %. Их промышленные выходы описаны у гг. Волгограда, Камышина и др. Для отложений мечеткинской свиты характерно совместное залегание глауконитов с желваковыми фосфоритами (Камышинское, Трехостровское, Пятиизбянское месторождения).

В Мордовской АССР выявлены Нерлейское, Ново-Пшеновское и Куликовское месторождения. Полезная толща Нерлейского месторождения сложена кварц-глауконитовыми песчаниками, переслаивающимися с кварц-глауконитовыми песками. Общая мощность песчаников изменяется от 0,05 до 2,8 м, а песка — от 0,05 до 3 м, мощность вскрыши — 0,10–3,4 м. По данным Н.И. Чекмаревой и других, содержание глауконита в песчаниках достигает 50 %.

Приазовская провинция включает бассейны нижнего течения рек Северский Донец и Дон. Как и в Поволжской провинции, наиболее продуктивны отложения мела и палеогена (особенно палеоцена и харьковской свиты эоцена). Мощность песков и песчаников изменяется от 3 до 5 м,

содержание глауконита — от 30 до 40 %, редко больше. По данным Ю.Я. Кацнельсона и других, породы с высоким содержанием глауконита широко распространены в пределах южного склона Воронежской антеклизы, восточных окраин Донбасса и северо-восточной части Приазовья, где они часто выходят на дневную поверхность по склонам речных и балочных долин бассейна р. Дон. Они связаны в основном с палеогеновыми, реже — с меловыми отложениями и обычно представлены песками, песчаниками, реже глинами, мергелями и алевролитами. Наибольший практический интерес представляют пески и рыхлые песчаники, которым свойственна сравнительно легкая обогатимость. Глауконитсодержащие пески харьковской свиты наблюдаются по рекам Миус и Крынка (содержание глауконита 8–15 %), по р. Тузлов и хут. Крюково (25–30 %), по рекам Большой и Малый Несветай, Кадюмовка, Керчик, Сухой Донец (10–20 %), на левобережье Северный Донец у хут. Нижне-Журавского (около 40 %). Мощность песков изменяется от 3 до 20 м (в основном 3–5 м). Преимущественный размер зерен 0,1–0,25 мм. Наиболее обогащенные глауконитом породы сложены песками и песчаниками палеоценового возраста, выходящими на дневную поверхность в бассейне р. Чир. Мощность песков и песчаников варьирует от 1 до 2 м, содержание глауконита — от 25 до 70 %, размер зерен в основном — 0,1–0,4 мм.

Глинистый материал в палеогеновых глауконитсодержащих песках и песчаниках содержится в количестве от 3–5 до 20 %. Практический интерес представляют кварц-глауконитовые пески, многочисленные выходы которых описаны близ хуторов Стеньки Разина и Шевченко.

Уральская провинция включает ряд районов развития продуктивных на глаукониты верхнемеловых и палеоген-эоценовых отложений: Зауральский, Южно-Уральский и Северо-Казахстанский.

В Зауральском районе в промышленном отношении наиболее интересна площадь Ново-Лялинского района Свердловской области. По данным С.Д. Рабиновича и Н.В. Рентгартена, здесь известно два месторождения глауконита, по-видимому, эоценового возраста — Нижне-Салтановское и Лобвинское. Продуктивными являются кварц-глауконитовые пески и песчаники мощностью 17 м; содержание глауконита непостоянно и изменяется от 40 до 50 %, в нижней части толщи (Нижне-Салтановское) оно может достигать 70–80 %. Прогнозные ресурсы Лобвинского месторождения оценены в 150 млн т.

В Южно-Уральском районе наибольшие перспективы поисков месторождений глауконита выявлены в Актюбинском Приуралье, где Л.Н. Формозовой описано месторождение кварц-глауконитовых песков Кызыл-Сай верхнемелового–палеоценового возраста. Средняя мощность нижнего сантон-кампанского горизонта составляет 0,59 м при содержании глауконита 80–90 %; средняя мощность верхнего палеоценового горизонта — 0,95 м при содержании глауконита 39 %.

В последние годы выявлены перспективы нахождения месторожде-

ний глауконита в северо-западных районах Кокчетавской области. По данным А.Д. Графа, при проведении геологоразведочных работ на фосфориты в районе оз. Селеты-Тениз фосфатсодержащие кварц-глауконитовые пески и песчаники мощностью от 0,5 до 20 м и содержанием глауконита от 35–45 до 65–95 % установлены в отложениях турон-сантонского возраста.

Среднеазиатская провинция. Многочисленные проявления глауконит-кварцевых песков известны в пределах Узбекской ССР и Туркменской ССР. Их мощность обычно изменяется в пределах 2–4 м, содержание глауконита — от 16 до 50 % (в некоторых случаях и выше). Экспедицией треста Химгеолнатур в пределах Узбекской ССР разведаны месторождения Кофрун и Чанги, где подсчитаны запасы в 24 млн м³ глауконитсодержащих пород при среднем содержании глауконита 16,4 %. Месторождения характеризуются сложными горно-геологическими условиями (наклонное залегание продуктивного пласта, большая мощность вскрышных пород), преобладают значительно уплотненные и сцементированные разности пород.

По данным А.Н. Шанина и других, в Туркменской ССР практический интерес представляют месторождения глауконитовых песчаников Каракельское и Шамлинское. Возраст первого — альбский ярус раннего мела, второго — раннеэоценовый. Песчаники Каракельского месторождения обладают высокой крепостью, содержание глауконита в них колеблется от 40–45 до 72 %, мощность песчаников — 0,5–0,7 м; мощность вскрыши значительна. Песчаники Шамлинского месторождения глауконит-кварцевого состава слабо сцементированы, содержание глауконита в них варьирует от 28 до 50 %, мощность горизонта — от 0,9 до 4,55 м. Ю.К. Лифанов, Ю.В. Бескровный, А.Н. Шанин и другие общие прогнозные ресурсы глауконитового сырья в пределах провинции оценивают в 200 млн т.

Перспективность территории Советского Союза на глауконитовое сырье не ограничивается описанными провинциями, районами и площадями. Проявления глауконитсодержащих пород (пока еще слабо изученные) известны и в других районах — на Сахалине, Камчатке, в Закавказье, Горном Крыму и др.

На Сахалине глауконитсодержащие породы связаны с отложениями такардайской, аракайской, холмской, курасийской и маруямской свит олигоцен-миоцена. Глауконитовые породы приурочены к основанию свит, их мощность достигает 3 м, содержание глауконита — 50–70 %. На Камчатке они встречаются в отложениях воямпольской серии миоцена. В Закавказье глаукониты связаны с терригенно-кремнистыми породами аннаурского горизонта (сеноман-турон), олигоцена (Чхари-Аджаметское месторождение спонгиевых песков и песчаников и др.).

Рассмотренные материалы свидетельствуют, что Советский Союз обладает достаточными ресурсами для удовлетворения различных отраслей промышленности и сельского хозяйства в глауконитовом сырье на длительную перспективу. Наиболее емким его потребителем должно

явиться сельскохозяйственное производство. Уже сейчас можно сделать вывод о возможности промышленного использования глауконитов следующих перспективных районов: Егорьевского, Вятско-Камского, Северо-Эстонского, Средне-Приднестровского и Северо-Розточенского. Содержание глауконитов в песках изученных месторождений обычно составляет более 50 %, они легко поддаются обогащению, а в некоторых случаях могут использоваться как удобрение в естественном виде. Содержание K_2O (в достаточно легко усвояемой форме) изменяется от 4,2 до 8,4 %. В пределах месторождений Егорьевское, Вятско-Камского бассейна, Маарду, Тоолсе и других пески залегают совместно с фосфоритами и характеризуются повышенной фосфоритонасностью (Егорьевское — 3,2 % P_2O_5 ; Вятско-Камское — до 4,5 %). В настоящее время сотни тысяч кубических метров песков выносятся в отвал, хотя, как было отмечено, доказаны высокие их агросвойства. Перспективно использование глауконитов и в качестве стимуляторов роста водорослей (хлореллы, в прудовом хозяйстве), рыб, для снижения заболеваемости растений, как сорбентов для очистки вод и др.

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ И МЕТОДЫ ИХ АКТИВАЦИИ

Одно из важнейших направлений исследования природных минеральных сорбентов — разработка эффективных методов их модифицирования с целью расширения сфер применения в народном хозяйстве. Исследования в области поиска более доступных, недорогих, механически достаточно прочных и кислотоустойчивых сорбентов представляют большой интерес. Это, как отмечалось, объясняется значительными ресурсами, низкой стоимостью, высокими адсорбционными, ионнообменными, отчасти каталитическими свойствами природного минерального сырья. В настоящее время адсорбционные процессы широко используются в промышленности и приобретают особое значение для глубокой осушки и тонкой очистки технологических потоков, так как только адсорбенты могут обеспечить практически полное улавливание примесей и одновременную очистку от нескольких компонентов. Имеющийся ассортимент сорбентов позволит решить, по крайней мере, 75 % всех задач газоочистки [14]. В целом же текущий дефицит по синтетическим цеолитам в СССР составляет ~77 %.

Во ВНИИгеолнеруде под руководством Т.П. Конюховой в течение последнего десятилетия проводились экспериментальные исследования по разработке и научному обоснованию эффективных способов модифицирования свойств природного минерального сырья (цеолиты, опал-кristобалитовые породы, палыгорскитовые глины). Эти работы позво-

лили выявить оптимальные и рациональные методы активации и установить связи адсорбционной способности сорбентов с их минеральным составом, химической природой поверхности и кристаллохимическими особенностями. Вопросы активации бентонитовых глин подробно рассмотрены О.М. Мдивнишвили [22].

В экспериментах наряду с Т.П. Конюховой принимали участие Л.А. Михайлова, З.Н. Эйриш и Т.Н. Чуприна. Изучение кристаллоструктурных особенностей естественных и модифицированных образцов выполнено Е.К. Варфоломеевой (ИКС), В.В. Власовым (рентгенофазовый анализ) и Е.К. Шляпкиной (термический анализ).

Задача по разработке рациональных методов активации может быть успешно решена только в результате установления взаимосвязи между вещественным составом, химической природой поверхности и адсорбционными свойствами.

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Модифицирование солями

Природные цеолиты обладают хорошо развитой удельной поверхностью, но доступность поверхности ограничена из-за малого сечения входных окон (0,3–0,45 нм). Отсюда вытекают основные задачи при разработке условий модифицирования природных цеолитов: с одной стороны, увеличение размера пор для обеспечения доступа крупных молекул (0,6–0,7 нм) к активным центрам во внутренних каналах адсорбента, с другой стороны, введение специфических катионов, как активных центров, избирательно проводящих процесс сорбции.

В результате частичного изоморфного замещения атомов Si на атомы Al в цеолитном каркасе создается избыточный отрицательный заряд, который нейтрализуется катионами, фиксированными в определенных кристаллографических центрах решетки цеолитов. Природа катиона может быть изменена ионным обменом цеолитов с растворами солей металлов без изменения кристаллической структуры цеолитного каркаса.

Ионный обмен на цеолитах зависит от следующих факторов: природы катионов; его заряда и размеров в гидратированном и дегидратированном состояниях; температуры среды; природы аниона, связанного с катионом в растворе, и растворителя; структурных характеристик данного цеолита и т.д.

Клиноптилолит проявляет ионно-ситовый эффект по отношению к крупным органическим катионам [8, 40]. Раньше считалось, что влияние природы обменных катионов на адсорбционную активность не очень сложно. Было установлено, что активность цеолитов в катионных формах коррелирует с поляризующим действием поливалентных катионов. Однако в дальнейшем выяснилось, что эта корреляция не всегда выполняется. Ионный обмен на цеолитах имеет свою специфику. Она заключа-

ется в различной кинетике обмена для разных катионов, в их "расселении" по местам кристаллографической структуры и т.д.

В настоящее время считается, что активность цеолитов с многозарядными катионами связана с существованием брэнстедовских центров, возникающих при гидролизе катионов под действием молекул воды. По И.П. Мухленову, одновременно с гидролизом происходит образование связи между двумя многозарядными катионами через общий атом кислорода, в результате чего стабильность каркаса повышается. По данным Г.К. Берескова и Х.М. Миначева, после дегидратации и термической обработки переходные металлы остаются в цеолитах в составе фазы оксида металла высокой дисперсности. Однако в определенных условиях ионного обмена гидролиз соли металла может приводить к образованию растворимых гидролизированных форм — основных солей, их полиммеров и гидроксилполикатионов. В этом случае возможно закрепление переходных металлов в цеолитах в виде поверхностных гидроксисоединений, а после термообработки — в составе сильных ассоциатов катионов, связанных между собой кислородными атомами, не принадлежащими цеолитному каркасу.

Природные морденит и клиноптилолит имеют разную обменную емкость [5]: морденит легче обменивает катионы в солевых растворах и имеет большую величину обменной емкости. По данным, полученным во ВНИИгеолнеруде, расчетная ионнообменная емкость природных цеолитов составляет 23–53 мг-экв/100 г. Природные цеолиты имеют удельную поверхность $S_{уд}$ по толуолу $(40–95) \cdot 10^3$ м²/кг; объем пор $V_{пор}$ по бензолу в пределах $(0,10–0,25) \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $V_{пор}$ по воде $(0,30–0,60) \cdot 10^{-3}$ м³/кг; степень извлечения сероорганических соединений, таких как меркаптаны (*RSH*) и сульфиды (*RSR*), составляет 1,5–15 %. Термическая обработка (200–300 °С) повышает степень извлечения до 28–30 % (табл. 18).

Т.П. Конюхова, Е.К. Варфоломеева и другие методом ИКС изучили некоторые закономерности размещения катионов в природных клиноптилолитах Сокирницкого месторождения. На рис. 23 приведены ИК-спектры природного и катионных форм клиноптилолита этого месторождения. Сравнение этих спектров показывает изменение интенсивности полосы поглощения 615 см⁻¹, связанной с колебаниями внешнететраэдрической Si–O–Si и Si–O–Al связей, формирующих кольцевую структуру минерала. Максимальная интенсивность этой полосы наблюдается для K- и Na- форм, в Al- форме она уменьшается вдвое по сравнению с природным образцом. Если считать, что изменение интенсивности полосы при 615 см⁻¹ симбатно степени совершенства структуры клиноптилолита [4, 36], то можно заключить, что K-форма обладает наиболее высокой кристаллическостью, тогда как у Al-формы она ниже, чем у исходного образца. По-видимому, меньшим кристаллическим совершенством по сравнению с природным клиноптилолитом характеризуются Zn-, Na- и Cu-формы, ИК-спектры которых имеют сходные черты и при-

Характеристики природных сорбентов

Номер цеолита	Месторождение (тип цеолита), район	Содержа- ние в по- роде, %	Физические				Структурные						
			обменная емкость, мг-экв/100 г цин, С	температу- ра активаци- онной, °С	степень изв- лечения, %		насып- ная плот- ность, 10 ⁻³ кг/м ³	удель- ная по- верх- ность, 10 ³ см ² /кг	объем пор, 10 ⁻³ м ³ /кг		порис- тость, %	диаметр пор, нм	
					RSH	RSR			по бен- золу	по воде		по бен- золу	по воде
1	Водичское (М), Закарпатская обл.	70	2,33	20	0	0	—	—	—	—	—	—	—
2	Сокиришское (К), Закарпатская обл.	80	2,55	250	3,12	30,77	0,901	60,3	0,158	0,33	40,5	9	18
3	Ахалцхское (Ф), Грузинская ССР	80	4,23	250	21,87	12,31	0,930	65,3	0,181	0,33	44,8	11	20
4	Хонгуру (К), Якутская АССР	70-85	2,74	250	12,50	14,79	—	52,6	0,206	0,40	49,6	15	27
5	Лютотское (К), Сахалинская обл.	50-80	2,51	250	28,12	24,61	0,902	95,0	0,166	0,346	34,6	7	14
6	Пегасское (К), Кемеровская обл.	45-70	2,59	250	3,13	1,54	—	53,5	0,228	—	—	17	—
7	Айдагское (К), Азербайджанская ССР	60	2,76	250	0	1,54	—	47,4	0,175	0,410	49,7	15	34
8	Телдзское (К), Грузинская ССР	~35	5,27	250	15,63	13,85	0,980	71,3	0,241	0,360	45,9	13	20
	Искусственный цеолит NA X	250	—	250	3,12	29,23	0,870	87,7	0,136	—	—	6	—
		250	—	250	43,75	58,46	0,720	412	0,238	0,660	55,7	23	46

Примечание. Тип цеолитов: М — морденит; К — клинфиллит; Ф — филлипсит.

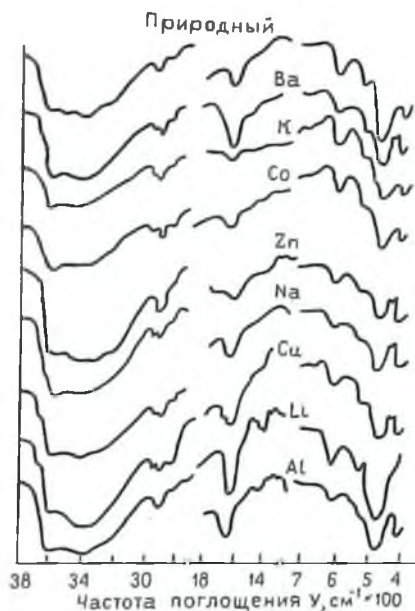


Рис. 23. ИК-спектры природного цеолита и его модифицированных форм Сокирницкого месторождения

мерно одинаковую интенсивность полосы при 615 см^{-1} . Наименьшей кристалличностью отличается Ва-форма клиноптилолита Сокирницкого месторождения.

В области колебаний гидроксильных групп цеолитовой воды проявляется зависимость ИК-спектров от радиуса обменного катиона: полоса поглощения валентных ассоциатов цеолитовой воды у Ва-клиноптилолита находится при 3460 см^{-1} , у Cu-, Al-, Zn- и Li-клиноптилолитов — при 3430 см^{-1} .

Полоса деформационных колебаний воды при 1650 см^{-1} также чувствительна к природе катиона. Ее положение меняется с уменьшением радиуса катиона при переходе от K- и Ва-клиноптилолитов от 1650 см^{-1} до 1640 см^{-1} у Na-формы; 1655 см^{-1} у Zn-клиноптилолита и 1630 см^{-1} у Li-клиноптилолита. Адсорбция молекул воды зависит от типа обменного катиона. Максимальное количество цеолитной воды удерживается Li-, Zn и Cu-клиноптилолитами, минимальное — K-, Na-формами. Катионы Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ образуют в цеолитах гидратные комплексы, стремясь "окружить" себя ионизированными молекулами воды и даже расщепить их на гидроксил, присоединяющийся к катиону, и протон, взаимодействующий с кислородом каркаса [33]. Полосы поглощения при 3705 , 3690 и 3645 см^{-1} в ИК-спектрах Al-, Zn-, Cu- и Li-форм свидетельствуют об образовании комплексов катион-гидроксил и гидроксильных групп каркаса. ИК-спектр Ca-клиноптилолита в области

3700–3200 см^{-1} имеет довольно сложный вид с несколькими плохо разрешенными пиками. Полоса при 3620 см^{-1} соответствует гидроксильным каркаса, полосе при 3600–3560 см^{-1} можно отнести к гидроксильным группам, связанным с катионами кальция, очень слабую полосу при 3690 см^{-1} приписать ассоциатам дискретно расположенной воды. В ИК-спектрах К-, Na- и Ва-клиноптилолитов нет полос, указывающих на образование комплексов катион–гидроксил, поскольку слабополяризующие катионы стремятся частично или полностью связаться с кислородом каркаса [22].

Очевидно, введение больших по размеру катионов K^+ и Ba^{2+} вместо Ca^{2+} и Na^+ уменьшает величину цеолитных каналов. Таким образом, при солевой обработке происходит только изменение состава ноннообменного комплекса.

Клиноптилолит (см. табл. 18, обр. 2) проявляет сильное сродство с ионами Zn^{2+} и Cr^{2+} [36]. Поскольку размеры этих катионов меньше, чем Na^+ и Ca^{2+} , то эффективные диаметры занятых ими каналов будут больше. В самом деле, замещение катионов Na^+ и Ca^{2+} в природном образце на катионы Ca^{2+} приводит к росту адсорбции по меркаптанам по сравнению с природным образцом в 1,8 раза. Учитывая близость размеров двухвалентных катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} , различие в величинах адсорбции на соответствующих катионных формах клиноптилолита может быть вызвано другими причинами, в частности, неидентичностью позиций, занимаемых разными катионами в решетке цеолитов. Кроме того, для ионов Cu^{2+} известны два типа адсорбционных центров – расположенные в кубоктаэдрах и больших полостях цеолита [36]. Некоторое снижение адсорбции у Zn-клиноптилолита можно объяснить и неодинаковым числом катионов, участвующих во взаимодействии. По химическому составу катионы Cu^{2+} обладают большей, чем Zn^{2+} , склонностью к заселению окраинированных позиций в решетке. Свой вклад в разную адсорбционную способность Cu- и Zn-клиноптилолитов вносит и тот факт, что в зависимости от условий и степени обмена Ca^{2+} и Na^+ на Cu^{2+} последние могут находиться в цеолитах не только как изолированные катионы, но и в составе ассоциатов. Ионы Cu^{2+} обладают максимальной среди всех рассматриваемых катионов энергией гидратации [36], однако, как было показано, ионы Cu^{2+} гидратируются не сразу, а после достижения определенной степени заполнения полостей цеолитов молекулами воды. Такое поведение обменных катионов Cu^{2+} объясняется их склонностью к образованию плоских квадратных комплексов, обладающих высокой константой устойчивости. На адсорбционные свойства Cu-формы клиноптилолита сказывается и способность катионов Cu^{2+} протомировать реакцию обмена каркасного кислорода на газообразный.

При адсорбции сульфидной серы наблюдается корреляционная зависимость степени извлечения от радиуса вводимого катиона. Цеолиты Водичского и Сокирницкого месторождений, имеющие катионы Na^+ , Ca^{2+} , K^+ и Ba^{2+} с большими радиусами (0,97–1,35 нм), характеризуются более

высокой степенью извлечения. Исключение составляет Li-форма клинотилолит. Наиболее высокую адсорбционную активность по меркаптановой сере проявляет клинотилолит Сокирицкого месторождения в Li-, Cu-, а затем в Na-формах. Катионы Co^{2+} и Zn^{2+} с малыми радиусами (до 0,8 нм) снижают адсорбционную способность цеолитов сильнее, чем катионы с большими радиусами, однако прямой зависимости между радиусами малых катионов и степенью извлечения меркаптановой сере не наблюдается. Клинотилолит Айдагского месторождения в Co-форме имеет 100 %-ную, а Ba- и Cu-формах — 54 %-ную степень извлечения меркаптановой сере из гексана, что значительно выше, чем для цеолитов Водичского и Сокирицкого месторождений.

Различия в адсорбционной способности цеолитов Водичского, Сокирицкого и Айдагского месторождений объясняются не только различным химическим составом цеолитов (по содержанию обменных катионов Cu^{2+} и Mg^{2+}), но и кристаллохимическими особенностями: у цеолита месторождения Айдагское наиболее развита вторичная пористость.

Сопоставление данных статической активности цеолитов по сероорганическим соединениям позволяет наметить следующий ряд селективности морденита и клинотилолита в различных катионных формах:

По отношению к диметил-
сульфиду ($T = 200^\circ\text{C}$)

морденит (Водичское) $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Co}^{2+}$

клинотилолит (Сокирицкое) $\text{Li}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+}$

По отношению к этилмер-
каптану ($T = 250^\circ\text{C}$)

морденит (Водичское) $\text{Co}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

клинотилолит (Сокирицкое) $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

Солевой метод модифицирования применим для цеолитов с хорошо развитой вторичной пористостью и содержащих в качестве примесных минералов карбонаты (например, клинотилолит Айдагского месторождения).

Кислотная активация и методы оценки качества

В последние годы в зарубежной и отечественной литературе появились сведения по активации преимущественно высококремнистых цеолитов путем их обработки минеральными и органическими кислотами. В результате воздействия кислот непосредственно на скелет цеолитов (деалюминирование) происходят искусственное расширение в какой-то мере объема эффективных пор и повышение адсорбционной емкости [8]. Кислотные растворы разной концентрации различно действуют на разные участки решетки цеолита: крепкие кислоты "вымывают" скелетные тетраэдры алюминия, в то время как кислоты низкой концентрации взаимодействуют с решеткой цеолита преимущественно по механизму

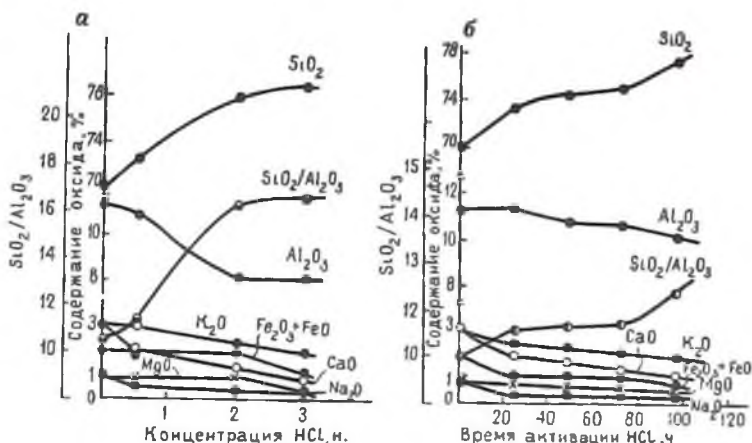


Рис. 24. Изменение химического состава клиноптилолита Сокирянского месторождения в зависимости от концентрации (а) и времени активации (б) соляной кислотой в режиме кипячения (а) и методом пропитки (б)

ионного обмена. С ростом концентрации кислот в области декаатионирования адсорбционная способность цеолитов увеличивается, а в области деалюминирования имеет экстремальный характер, свидетельствующий о наличии оптимальной степени деалюминирования [22].

Преобразование структуры цеолитов при обработке кислотой с ростом ее концентрации осуществляется в три этапа [8, 22]. Вначале происходит вынос катионов из обменных позиций без заметного изменения каркаса. Второй этап характеризуется интенсивным выносом алюминия из тетраэдрических позиций, при этом нарушаются Si—Al-связи, тетраэдр AlO_4 замещается на четыре группы OH. На третьем этапе идет разрушение остаточного ажурного Si—O-каркаса и образование кремнекислородной фазы. Кислотная активация неизбежно затрагивает также поверхностно-активные центры, определяющие адсорбционные свойства цеолитов.

Основные факторы, влияющие на глубину воздействия, следующие: минеральный состав цеолита, его кислотостойкость, природа кислоты, ее концентрация, продолжительность обработки, соотношение твердой и жидкой фаз, температура. При увеличении концентрации кислоты и времени активации возрастает относительное содержание кремнезема в породе и повышается молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 24).

Во ВНИИгеолнеруде разработаны два метода кислотной активации — в режиме кипячения и пропитки, которые в определенных условиях могут быть взаимозаменяемы. Различие состоит в аппаратурном оформлении, энергозатратах и продолжительности активации.

Для морденита Водичского месторождения (см. табл. 18, обр. 1) при концентрациях 0,5; 2 и 3н. раствором соляной кислоты содержание кри-



Рис. 25. Влияние концентрации активирующей соляной кислоты на мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и степень извлечения диметилсульфида (б) и этилмеркаптана (в).

Месторождения цеолитов: 1 — Водичское, 2 — Сокирницкое, 3 — Ахалцхское, 4 — Хонгуруу, 5 — Лютогское, 6 — Пегасское, 7 — Айдагское, 8 — Тедзамское

сталлической фазы (по данным рентгенофазового анализа) уменьшается соответственно до 78; 71 и 70 % по сравнению с исходной величиной. Для клиноптилолитов месторождений Сокирницкое (см. табл. 18, обр. 2) и Айдагское (см. табл. 18, обр. 8) содержание кристаллической фазы составляет соответственно 71; 66, 60 % и 100, 37, 35 % по сравнению с необработанными пробами.

По кислотостойкости цеолиты условно можно разделить на три группы (рис. 25).

1. Кислотоустойчивые — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается в 1,5–1,9 раза по сравнению с исходным значением для необработанного образца.

2. Средней кислотостойчивости — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается в 2–3,9 раза по сравнению с исходной величиной.

3. Низкой кислотостойчивости — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается в 4 раза и более по сравнению с исходной величиной.

При адсорбции сульфидной серы наблюдается корреляционная зависимость степени извлечения от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. В пределах значений мольных отношений от 6 до 20–25 степень извлечения возрастает от 3–23 до 90–100 % и при дальнейшем увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ сохраняется высокая адсорбционная способность цеолитов. Следовательно, для кислотостойчивых цеолитов (груп-

па 1) оптимальной концентрацией является 2н. раствор HCl, а для менее кислотоустойчивых цеолитов (см. табл. 18, обр. 3–7) достаточна обработка 0,5 н. раствором HCl. При адсорбции меркаптановой серы также происходит увеличение адсорбционной способности образцов с ростом мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, однако в несколько меньшей степени. Максимально достигнутая степень увеличения меркаптановой серы составляет 60–80 %.

Таблица 19

Оптимальные условия кислотной обработки цеолитов различных месторождений

Номер цеолита	Тип цеолита (месторождение)	Метод в режиме кипячения			Метод пропитки			Степень кристалличности по РКФА, %
		Концентрация, н.	Время обработки, ч	Соотношение т:ж	Концентрация, н.	Время обработки, ч	Соотношение т:ж	
1	Морденит 3/2 (Водичское)	2	1:2	2	48/72	1:2	71	
2	Клинопти-лолит (Сокирницкое)	2/0,5	2	1:2	2	48/72	1:2	66
3	Филлипсит 0,5 (Цинубани)	1	1:2	2	24/48	1:2	60	
4	Клинопти-лолит (Хонгуруу)	0,5	1	1:2	2	24/48	1:2	64
5	Клинопти-лолит (Лютогское)	0,5	1	1:1/1:2	2	48	1:2	—
6	Клинопти-лолит (Пегасское)	0,5/2	1	1:2	2	24/48	1:2	63
7	Клинопти-лолит (Айдагское)	0,5	1	1:2	2	24/48	1:2	100
8	Клинопти-лолит (Тедзамское)	2/2	2	1:2	2	48	1:2	—

Примечание: В числителе приведены значения адсорбции меркаптанов — $s_{\text{нач}} = 0,065$ %, фракция $(5-6) \cdot 10^{-3}$ м; в знаменателе — адсорбции сульфидов — $s_{\text{нач}} = 0,032$ %; фракция $(5-6) \cdot 10^{-3}$ м. Если значения совпадают, то приведена одна цифра.

Для оценки влияния серно-кислотной обработки на структуру цеолита (см. табл. 18, обр. 2) проводилось сопоставление интегральных интенсивностей рефлексов клиноптилолита месторождения Сокирницкое 0,20 ($d=0,9$ нм) и 400, 300+421 ($d=0,39$ нм) исходного и активированных образцов, показавшее, что разрушение каркаса клиноптилолита идет до возрастания концентрации серной кислоты, равной 3н. (сохранение кристаллической фазы составляет 70 %). Затем этот процесс останавливается. Интенсивность аморфизации структуры при воздействии на цеолит серной кислотой заметно ниже, чем при применении соляной кислоты; активность образцов клиноптилолита, обработанных серной кислотой, также ниже.

Оптимальной температурой активации модифицированных цеолитов при очистке *n*-гексана от меркаптановой и сульфидной серы в описанных условиях следует считать 250 и 200 °С соответственно. В табл. 19 показаны оптимальные условия кислотной активации цеолитов.

Сравнительная характеристика адсорбционной способности клиноптилолита Сокирницкого месторождения, обработанного соляной и серной кислотами, гидроксидами натрия и аммония, приведена в табл. 20. Различия в адсорбционной способности активированных образцов объясняются структурными преобразованиями в цеолитах. По данным рентгенофазового анализа, обработка цеолитов гидроксидами аммония и натрия не затрагивает структуру. Структурные преобразования активированных соляной кислотой клиноптилолитов более интенсивно происходят в цеолите Айдагского месторождения по сравнению с Сокирницким.

Изменение структурных характеристик ($S_{уд}$ и $V_{пор}$) в зависимости от различных условий кислотной активации на примере клиноптилолита Сокирницкого месторождения показано на рис. 26. Кислотная активация способствует улучшению структурных параметров, причем воздействие

Т а б л и ц а 20

Статическая емкость активированного сокирницкого клиноптилолита по сероорганическим соединениям

Активатор (метод)	Степень извлечения, %	Емкость, %
NH ₄ OH (пропитка)	0/15,38	0/0,16
NaOH (обмен)	18,75/16,92	0,09/0,18
NaOH (пропитка)	31,87/16,92	0,12/0,18
2 н. раствор HCl (обмен)	62,50/72,31	0,33/0,78
То же (пропитка)	46,87/72,31	0,25/0,78
3 н. раствор H ₂ SO ₄ (обмен)	46,87/53,85	0,25/0,58
То же (пропитка)	18,75/52,31	0,09/0,56

П р и м е ч а н и е. В числителе приведены значения адсорбции RSR из *n*-гексана, в знаменателе — RSR ; $c_H^{RSR}=0,032$ %; $c_H^{RSH}=0,065$ %; $T=200$ °С, фракция (4–6) $\times 10^{-3}$ м).

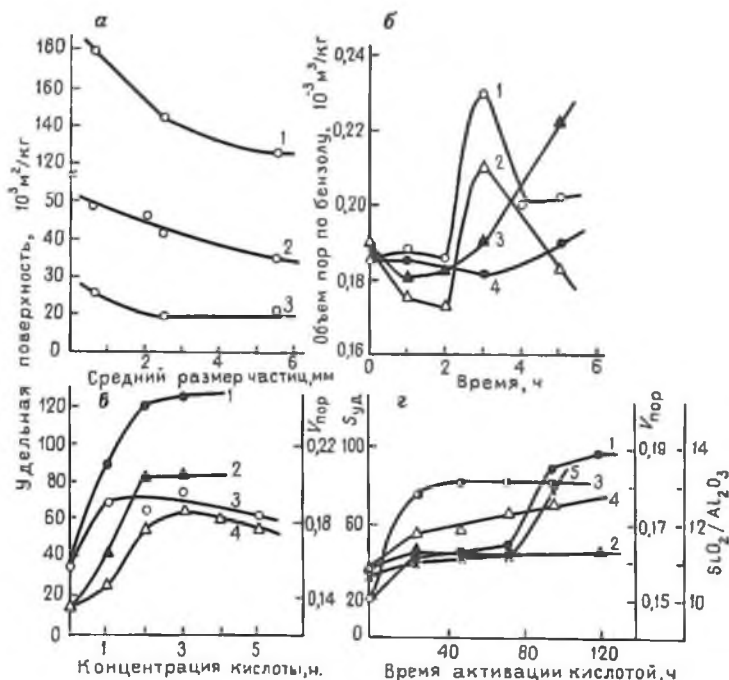


Рис. 26. Влияние различных факторов на структурные характеристики клиноптилолита Сокирицкого месторождения:

а — размера частиц и температуры активации на удельную поверхность: 1 — образец, активированный HCl при $T = 250^\circ \text{C}$; 2, 3 — исходные образцы при $T = 300$ и 250°C соответственно; б, в — времени активации и концентрации кислоты (в режиме кипения) на удельную поверхность и объем пор: 1, 3 — образцы, активированные 2н. раствором HCl, 2, 4 — то же, 3н. раствором; 1, 2 — фракция $(1,4-2,5) \cdot 10^3 \text{ м}$, 3, 4 — $(5-6) \cdot 10^{-3} \text{ м}$; г — времени активации на удельную поверхность, объем пор и молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1, 2, 5 — образцы, активированные 2н. раствором HCl, 3, 4 — то же, 3н. раствором H_2SO_4 ; 1, 3 — удельная поверхность; 2, 4 — объем пор; 5 — молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

соляной и серной кислот проявляется по-разному. Результаты термоаналитического изучения исходных и обработанных кислотой образцов цеолитов приведены на рис. 27, 28. Использовался дериватограф фирмы МОМ (навеска цеолита массой $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$; скорость нагревания $10^\circ/\text{мин.}$). Режим регистрации: ДТА-1/5, ДТГ-1/5, ТГ- $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. В интервале от 20 до 450°C выделяется основная масса воды, адсорбированная цеолитами (и глинистыми примесными минералами), — m_1 . Эта величина использована для сравнительного термоаналитического анализа адсорбционной способности по воде цеолитов различных месторожде-

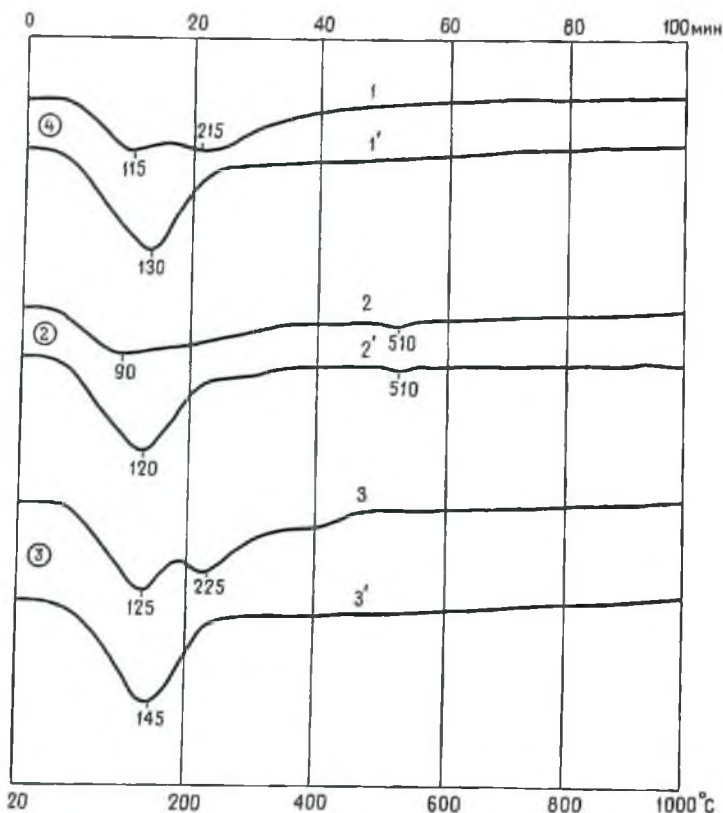


Рис. 27. Термограммы цеолитов исходных (1, 2, 3) и кислотоактивированных (1', 2', 3') 3н. раствором HCl

Цифры в кружках – номера цеолитов (см. табл. 19)

ний. Величина общей потери массы в интервале от 20 до 1000 °C (m_2) служит одной из термоаналитических характеристик изменчивости цеолита в процессе кислотной обработки, отражающей прежде всего состояние термогравитивных примесей (карбонаты, глинистые минералы). Характерной особенностью термограмм исходных цеолитов является наличие размытого низкотемпературного эндозффекта ($T_{max} = 115-125$ °C). Присутствие заметных количеств глинистого минерала (монтмориллонита) отражается на термограммах в наличии второго эндозффекта ($T_{max} = 215-225$ °C). На графике зависимости значений m_2 от концентрации кислоты выделяются следующие группы цеолитов (см. рис. 28): 1) месторождений Водицкое, Хонгуруу, Пегасское; 2) месторождений

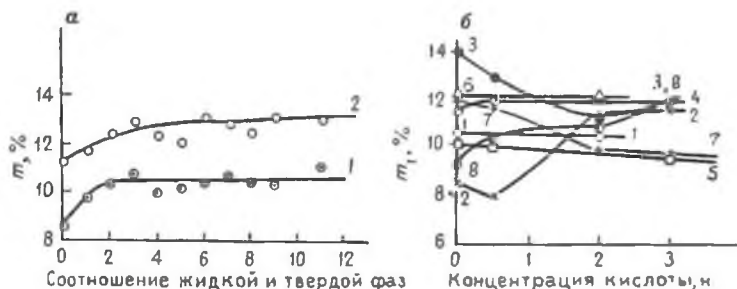


Рис. 28. Зависимость величины потери массы воды (m) от соотношений жидкой (HCl) и твердой (цеолит) фаз (а) и концентрации кислоты (б):

а — клиноптилолит Сокирницкого месторождения: 1 — потери массы воды при T 20–450 °С (m_1) и 20–1000 °С (m_2); б — цеолиты Сокирницкого месторождения (номера образцов см. в табл. 19)

Сокирницкое и Тедзамское; 3) месторождений Ахалцихское, Лютогское и Айдагское.

Влияние кислотной обработки на адсорбционную способность цеолитов по воде выражается следующим образом: на цеолиты 1-й группы практически не влияет, но приводит к ее росту для цеолитов 2-й группы и снижению для 3-й группы. Из рис. 28 следует, что для всех образцов кислотная обработка 2н. и 3н. раствором HCl вызывает сближение величин адсорбционной способности по воде до значений от 10 до 12 %.

Таким образом, по мере усиления кислотного воздействия (0,5; 2 и 3н. растворы HCl) адсорбционная способность по воде цеолитов типа морденит практически не изменяется, повышается у кислотостойких клиноптилолитов и понижается у некислотостойких клиноптилолитов и филлипситов в связи с их частичной аморфизацией.

Для клиноптилолитов месторождений Сокирницкое, Айдагское и Ноябрьское методом потенциометрического титрования кислых форм цеолитов щелочами определена обменная емкость кислых групп (OE_K).

Методика титрования заключается в следующем. Навеска кислотоактивированного цеолита фракции $(1,0-0,4) \times 10^{-3}$ м среде 1н. раствора хлорида калия титровалась 0,1н. раствором гидроксида бария. На потенциометрической кривой титрования наблюдалось два скачка титрования — две эквивалентные точки с перегибами при pH от 2 до 6 и от 6 до 8,5 (табл. 21), обусловленными, очевидно, присутствием двух типов кислых ионов H^+ и Al^{3+} . Общая величина OE_K для образцов, подвергнутых в разной степени кислотной обработке, может изменяться в несколько раз.

При сопоставлении данных по величине OE_K и адсорбционной активности кислотоактивированных цеолитов наблюдается корреляция: с уве-

Величина обменной емкости кислотных групп в кислотоактивированных пробах клиноптилолитов, определяемая методом потенциметрического титрования щелочами

Месторождение	Концентрация HCl, н.	Время, ч	ОЕ кислотных групп в цеолите, г-экв / 100 г		рН в эквивалентных точках	
			1-й точки	общ	1-й	2-й
Носемберянское, участок Нор-Кохб, I пласт	0,5	1	0,13	0,26	5,8	7,7
	0,5	2	0,15	0,31	5,9	8,0
	1,0	1	0,25	0,48	5,4	8,0
	1,0	2	0,27	0,53	5,6	8,1
	2,0	1	0,44	0,75	5,8	8,2
	3,0	1	0,54	0,94	5,6	8,0
То же, II пласт	3,0	2	0,48	0,94	5,6	8,2
	0,5	1	0,16	0,33	6,2	8,5
	1,0	1	0,16	0,36	5,4	8,1
	2,0	1	0,26	0,42	5,1	7,3
	3,0	1	0,23	0,38	5,1	6,8
	0,5	1	0,14	0,24	5,0	7,7
То же, III пласт	1,0	1	0,24	0,46	5,0	7,6
	2,0	2	0,32	0,56	5,4	7,2
	2,0	1	0,56	0,76	5,4	7,6
	3,0	1	0,49	0,84	5,2	7,8
	2,0	1	0,40	0,70	4,9	7,6
	2,0	2	0,46	0,89	4,7	8,0
Сокиринское	2,0	2	0,43*	0,81	4,6	8,1
	0,5	1	0,14	0,24	6,3	8,8
Айдагское	2,0	1	0,11	0,40	4,95	7,8

* Образец предварительно прогрет при 250 °С в течение 2 ч.

личением OE_k возрастает степень извлечения сероорганических соединений.

Соляно-кислотный метод активации природных цеолитов наиболее эффективен при извлечении сульфидной серы. При адсорбции меркаптановой серы этот метод является промежуточной стадией активации цеолитов.

По активности к сероорганическим соединениям месторождения изученных кислотоактивированных клиноптилолитов можно расположить в следующий ряд: Айдагское > Хонгуруу > Сокиринское > Лютогское > Пегасское > Тедзамское. Образцы, содержащие цеолит в количестве 70 % и более, имеют степень извлечения сероорганических соединений из *n*-гексана на 20–40 % выше, чем образцы, концентрация цеолита которых изменяется от 35 до 60 %. Исключение составляют клиноптилолиты Са-формы с хорошо развитой вторичной пористостью.

Изучение влияния катионов на адсорбционную способность цеолитов проводилось на катион-замещенных формах клиноптилолитов месторождений Сокирицкое, Айдагское, Тедзамское и филлипсита месторождения Цинубани. Для этого исследовались три серии образцов: 1) активированные HCl и солями Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} ; 2) активированные H_2SO_4 и солями Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} ; 3) активированные NH_4OH и солями Cu^{2+} и Ba^{2+} . Обработку солями проводили методами обмена и пропитки. Рентгенографически установлено, что образцы клиноптилолита Сокирицкого месторождения, активированные NH_4OH и насыщенные катионами Cu^{2+} , не проявили каких-либо различий в дифракционных картинах от исходного образца. Гидроксид аммония почти не затрагивает структуру цеолита. У образцов, предварительно активированных H_2SO_4 , значения интенсивностей изменяются от 70 до 90 % (от исходного) для Cr-, Fe-, Co-, Cu-замещенных форм; значения интенсивностей Ва-формы резко отличаются от исходного образца.

У цеолитов, предварительно активированных HCl, интенсивности рефлексов различных катионных форм изменяются более заметно (60–80 % исходного); изменение интенсивности рефлексов Ва-формы очень близко к таковому, имеющемуся в предыдущих случаях.

Аномальное перераспределение интенсивностей у Ва-формы клиноптилолита Айдагского месторождения в общем имеет ту же направленность, что и Сокирицкого месторождения, но выражено еще более резко. Полученные результаты свидетельствуют, что рентгенографически четко фиксируется образование Ва-формы у клиноптилолитов месторождений Сокирицкое и Айдагское. Это возможно потому, что Ba^{2+} по сравнению с другими элементами, использованными для насыщения катионами (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), имеет вдвое больший множитель рассеяния во всем интервале значений $\sin \theta/\lambda$, тогда как другие перечисленные катионы имеют очень близкие значения этого параметра. Резкое перераспределение относительных интенсивностей пиков клиноптилолита свидетельствует в пользу фиксированного положения ионов Ba^{2+} в структурных позициях.

В гидратированных цеолитах механизм диффузии обменных катионов сложный. Сильно поляризующие катионы стремятся окружить себя молекулами воды, расщепить их на гидроксил, присоединяющийся к катиону, и протон H^+ , взаимодействующий с кислородом каркаса. Энергия гидратации в первом приближении соответствует ионному потенциалу и общему заряду катионов.

Подобная ситуация наблюдается в цеолите месторождения Айдагское ($\text{HCl} + \text{Co}^{2+}$), где появление новой полосы поглощения 3550 см^{-1} можно отнести к взаимодействию Co^{2+} с гидроксидом, а расширение основной полосы при 3620 см^{-1} свидетельствует о взаимодействии протонов с кислородом каркаса. В модификации ($\text{HCl} + \text{Cu}^{2+}$) ион Cu^{2+} зани-

маст кристаллохимически неэквивалентные позиции. Полоса поглощения 3440 см^{-1} становится хорошо разрешенной, что объясняется сольватированным ионом Cu^{2+} , упорядоченно расположенным в широких полостях каналов. Новую полосу 3370 см^{-1} можно объяснить более жестко локализованными в структуре ионами Cu^{2+} , сольватная оболочка которых образует более сильные водородные связи с активными центрами кристаллического каркаса.

Метод пропитки клиноптилолита Сокирницкого месторождения растворами Cu с добавлением различного количества Mn обеспечивает упорядоченное распределение гидратированных ионов меди по двум кристаллохимически неэквивалентным позициям, на ИК-спектрах проявляются полосы поглощения 3440 и 3360 см^{-1} при добавлении 5 % Mn^{2+} от количества меди. Метод пропитки клиноптилолита 10 %-ным раствором Cu^{2+} без добавления Mn^{2+} не обеспечивает дискретности позиций локализации аквакомплексов ионов меди в цеолитовых каналах. Пропитка раствором Mn^{2+} дает стандартный ИК-спектр клиноптилолита в области проявления колебаний ОН-связей в молекулах цеолитной воды и структурных гидроксильных группах.

Образование ОН-групп в цеолитах с поливалентными обменными катионами связано с гидролизом катиона и диссоциацией молекул координированной воды под действием электростатического поля катиона. Появление полосы поглощения в области 3600 см^{-1} свидетельствует о взаимодействии поливалентного катиона с гидроксильной группой [36].

Адсорбция сероорганических соединений зависит не только от предварительной подготовки поверхности, но и от типа обменного катиона. Максимальная адсорбция наблюдается на катионах, способных к расщеплению молекул воды и образованию координированного Me-OH -комплекса (например Cu - и Co -формы). В этом случае максимально проявляется поляризующая способность поливалентного катиона, свободного от экранирующего воздействия ближней сферы координированных молекул воды. Освобождающийся при диссоциации воды протон взаимодействует с кислородом каркаса, снижая электроотрицательный заряд алюмокремнекислородного каркаса и, таким образом, способствуя проникновению органических молекул в цеолитные каналы. Полосы поглощения 3690 , 3645 , 3580 , 3360 см^{-1} в ИК-спектрах модифицированных форм клиноптилолита свидетельствуют об образовании гидроксильных групп каркаса и комплексов катион-гидроксил. Появление полос 3580 , 3860 см^{-1} можно принять в качестве репера для оценки эффективности работы модифицированного цеолита в процессах сероочистки углеводородного сырья.

Характер изменения адсорбционной активности при модифицировании поверхности цеолита достаточно сложен, и не существует прямой корреляции между активностью и степенью ионного обмена. Как отмечалось, кислотная активация наиболее интенсивно затрагивает структуру клиноптилолита Айдагского месторождения по сравнению с Сокирниц-

ким, а адсорбционные свойства первого значительно выше второго. Аналогичная картина наблюдается для клиноптилолитов этих месторождений после комбинированной обработки (кислотно-солевой). На основании результатов анализа химического состава активированного клиноптилолита Сокирицкого месторождения установлены следующие содержания оксидов (%) после соответствующей однократной обработки: CuO 1,94; CoO 1,40; ZnO 1,11. В целом комбинированная обработка повышает адсорбционную активность цеолитов на 20–40 % по сравнению с кислотоактивированными образцами.

Ряды селективности клиноптилолита и филлипсита различных месторождений после комбинированной обработки (в различных катионных формах по отношению к диметилсульфиду (*RSR* верхняя строчка) и этилмеркаптану (*RSH* нижняя строчка) имеют следующий вид:

клиноптилолит Сокирицкого месторождения

$\text{Ni, Co, Ba} > \text{Cu} > \text{Li, Mn} > \text{Na, Ti} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Zn} > \text{Mg, Co, Cu} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Mn, Na, K} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Li}$
 $\text{Ni} > \text{Fe, Mn, Cr} > \text{Ba, Co, Na} > \text{Li, Cu, K} > \text{Cr} > \text{Cu, Fe} > \text{Mn} > \text{Na, Co, Li} > \text{Ba} > \text{Ni} > \text{K}$

клиноптилолит Тедзамского месторождения

$\text{Cr, Zn, Ba, Cu, Co, Cu} > \text{Cr} > \text{Zn, Co} > \text{Mn} > \text{Ba}$

клиноптилолит Айдагского месторождения

$\text{Cr, Fe, Ni} > \text{Zn} > \text{Mn}$

Филлипсит месторождения Цинубани

$\text{Ni, Cr} > \text{Zn, Fe} > \text{Mn}$

По активности к сероорганическим соединениям месторождения исследованных цеолитов можно расположить в следующий ряд: Айдагское > Цинубани > Сокирицкое > Тедзамское.

Испытание модифицированных цеолитов подтверждает, что наибольшая активность проявляется в образцах с высоким содержанием цеолита в породе (70 % и более), за исключением клиноптилолитов, в которых в качестве примесных минералов присутствуют карбонаты (при содержании цеолита в породе 60 %). Наиболее эффективной оказалась комбинированная обработка цеолитов с применением соляной кислоты.

Полученные изотермы адсорбции сероорганических соединений из л-гексана цеолитом месторождения Сокирицкое (исходным, кислотоактивированным и после комбинированной обработки раствором $\text{HCl} + \text{Cu}^{2+}$) проходят через максимум, круто поднимаясь вверх в области малых концентраций (до 0,3–0,4 % сульфиды и до 0,6–0,7 % маркаптаны). Следовательно, применение активированных цеолитов в этой области концентрации наиболее эффективно (рис. 29).

В табл. 22 приводятся сравнительные данные по изучению адсорбции меркаптанов из газовой фазы образцами активированного природного цеолита месторождения Сокирицкое и искусственного цеолита NaX .

Условия процесса сероочистки: адсорбция – температура 20–30 °С; давление атмосферное; объемная скорость газа 1500 ч⁻¹; содержание серы в исходном газе 200–300 × 10⁻⁶ кг/м³; регенерация – температура 350 °С; давление атмосферное; объемная скорость газа 1500 ч⁻¹; прос-

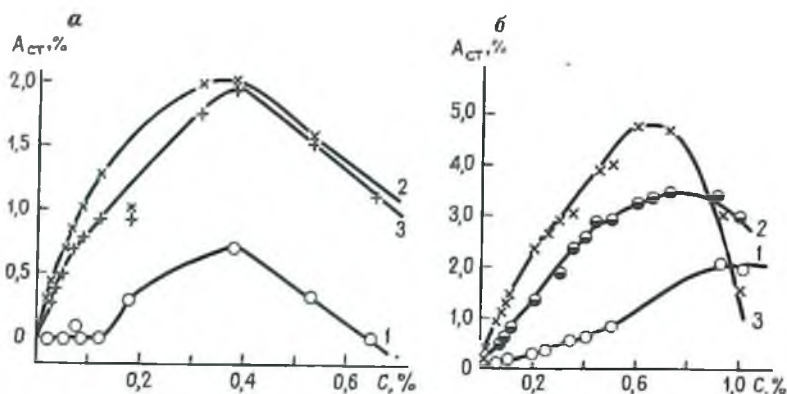


Рис. 29. Изотермы адсорбции диметилсульфида (а) и этилмеркаптана (б) из *n*-гексана на исходном (1) и активированном (2, 3) клинфтилолитах Сокирницкого месторождения:

2 — образец, активированный 2н. раствором HCl, 3 — то же, раствором HCl ± Cu²⁺

Циклические опыты по очистке газа от меркаптановой серы активированным цеолитом месторождения Сокирница

Таблица 22

Активатор	Регенерация			Адсорбция до проскока серы, 50×10 ⁻⁶ кг/м ³			
	Газ	Число регенераций	Продолжительность, ч	Газ	Продолжительность, ч	Количество поглощенной серы	
						10 ⁻⁶ кг	%
2н. раствор HCl,	Метан	—	—	Метан	17	378	0,78
		1	16		10	240	0,49
		2	16		5	73	0,15
HCl + Cu ²⁺	Азот	—	—	Азот	281	5409	10,6
		1	24		57	1223	2,4
2н. раствор HCl + Ba ²⁺	Азот	—	—	Азот	99	1080	2,1
		1	29		146	1771	3,4
		2	18		64	1243	2,4
2н. раствор HCl + Co ²⁺	Азот	3	15	Азот	32	1055	2,0
		—	—		287	2996	5,5
		1	49		96	1406	2,6
		2	27		118	1507	2,7
Na X	Азот	—	—	Азот	178	1924	5,0
		1	8		119	1722	4,5
		2	7		110	1045	2,8
		3	8		96	1972	5,1

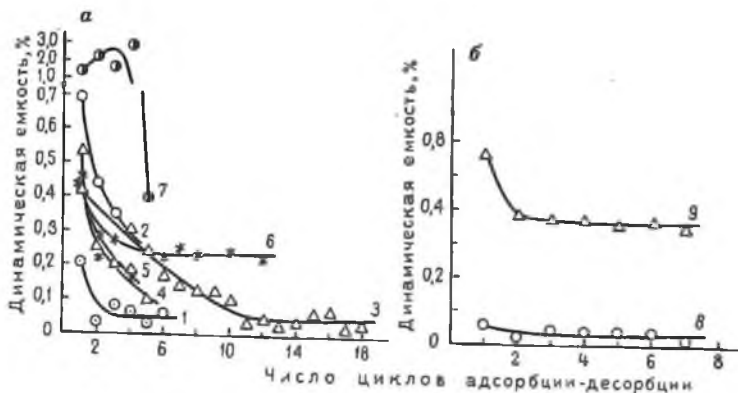


Рис. 30. Циклические опыты по очистке *n*-гексана от этилмеркаптана (а) и диметилсульфида (б), проведенные на цеолитах Сокирицкого месторождения.

Образцы: 1 — исходный при $T 250^{\circ}\text{C}$, 2 — активированный 2н. раствором HCl при $T 30^{\circ}\text{C}$, 3 — то же, при $T 200^{\circ}\text{C}$, 4 — то же, при $T 250^{\circ}\text{C}$, 5 — активированный 3н. раствором HCl при $T 250^{\circ}\text{C}$, 6 — активированный 2н. раствором $\text{HCl} + \text{Cu}^{2+}$ при $T 250^{\circ}\text{C}$, 7 — активированный 3н. раствором HCl при $T 300^{\circ}\text{C}$, 8 — исходный, 9 — активированный 2н. раствором HCl при $T 250^{\circ}\text{C}$.

коковая концентрация меркаптанов $50 \times 10^{-6} \text{ кг/м}^3$; размер фракции $(5-6) \times 10^{-3} \text{ м}$; размер гранул $4 \times 4 \times 10^{-3} \text{ м}$.

Из табл. 22 следует, что кислотоактивированный клиноптилолит имеет время защитного действия, равное 17 ч, и динамическую емкость 0,78 %. При работе на клиноптилолите после комбинированной обработки (соляной кислотой и солью меди) время защитного действия увеличивается более, чем в 16 раз (281 ч), динамическая емкость составляет 10,6 %, что в два раза выше, чем у искусственного цеолита NaX .

Довольно высокая динамическая емкость клиноптилолита в Ba^{2+} - и Co^{2+} -формах — 3,4 и 5,5 % соответственно; время защитного действия 146 и 287 ч. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными Т.П. Конюховой и другими при очистке жидких углеводородов на примере *n*-гексана от сернистых соединений (рис. 30). На цеолитах, активированных $\text{HCl} + \text{Cu}^{2+}$, таких резких колебаний от цикла к циклу, как на исходном и кислотоактивированных образцах, не отмечается.

Для выяснения причин падения активности природных цеолитов в циклах адсорбции — десорбции была проведена серия опытов по определению обменной емкости кислых групп методом потенциометрического титрования (табл. 23). Оказалось, что большое число регенераций приводит к потере части ОЕ кислых групп. Например, для цеолита, обработанного 2н. раствором HCl , снижение ОЕ от 2-го к 3-му циклу следующее: $0,75 > 0,59 > 0,16$, в то время как для этого же цеолита после комбинированной обработки кислотные центры практически пол-

Обменная емкость (ОЕ) кислых групп цеолитов после многократных циклов адсорбции-десорбции (потенциометрическое титрование в среде KCl) для 1-й (ОЕ₁) и 2-й (ОЕ₂) эквивалентных точек

Адсорбент	ОЕ ₁ /рН ₁ , мг-экв/100 г	ОЕ ₂ /рН ₂ , мг-экв/100 г	ОЕ, мг-экв/ 100 г
Цеолит-2 (Сокирницкое месторождение), обработанный 2н. раствором HCl, после 2-го цикла	0,13/3,2	0,35/8,2	0,75
То же, после 4-го цикла	0,24/4,8	0,36/8,0	0,59
То же, после 5-го цикла	0,17/6,85	—	0,16
Цеолит-2, обработанный 3н. раствором HCl	0,15/4,65	0,36/4,65	0,50
То же, после 8-го цикла	0,40/4,5	—	0,39
Цеолит-2, обработанный HCl + Cu ²⁺	0,11/3,8	0,61/7,10	0,71
Тот же, после 7-го цикла	0,14/3,75	0,35/6,25	0,61

ностью сохраняются после семи циклов регенерации — ОЕ=0,71 → 0,61

При оценке промышленных свойств цеолитов важными показателями являются механическая прочность на устойчивость в технологическом процессе. С учетом этого проведен сравнительный анализ механической прочности на раздавливание естественных и активированных образцов. Установлено, что после химического модифицирования механическая прочность образцов снижается на 20–30 %, при этом заметное влияние оказывают химический и минеральный составы цеолитовых пород. Из изученных цеолитов наибольшей механической прочностью в естественном состоянии обладает клиноптилолит месторождения Сокирницкое — 190×10^4 кг/м², что в четыре раза выше, чем для искусственного цеолита NaX — $(50 \times 10)^4$ кг/м². В результате химической активации механическая прочность клиноптилолита Сокирницкого месторождения снижается до $(150–160) \times 10^4$ кг/м², однако остается на уровне, значительно превосходящем искусственный цеолит NaX (табл. 24).

Таким образом, после комбинированной обработки цеолиты, сохраняя высокую механическую прочность, обладают и высокими адсорбционными свойствами по отношению к крупным молекулам сероорганических соединений, а введение в структуру цеолитов поливалентных катионов способствует повышению стабильности работы цеолитов в динамических условиях.

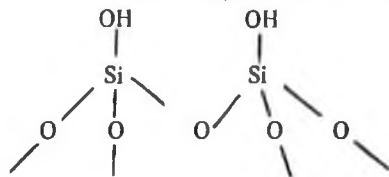
В настоящее время технические условия на цеолитсодержащие породы разрабатываются по направлениям использования в промышленности на сырье конкретных месторождений.

В лаборатории технологии минеральных сорбентов ВНИИгеолнеруда разработаны Временные технические требования к исходным и модифицированным цеолитам для использования в процессах сероочистки газов и жидких углеводородов (табл. 25).

Адсорбент	Механическая прочность, 10^4 , кг/м ²	Адсорбент	Механическая прочность, 10^4 , кг/м ²
Клиноптилолит месторождения Сокиринское, исходный	190,1	Клиноптилолит месторождения Хонгуруу, исходный	154,0
То же, активированный HCl (в режиме кипения)	165,0	То же, активированный HCl (метод пропитки)	135,0
То же, активированный HCl (метод пропитки)	181,0	Клиноптилолит месторождения Тедзамское, исходный	130,0
То же, H ₂ SO ₄	164,0	То же, активированный HCl (метод пропитки)	93,8
То же, HCl + Cu ²⁺	176,0		
То же, HCl + Cr ³⁺	146,0		
То же, HCl + Co ²⁺	115,0		
То же, HCl + Zn ²⁺	160,0		

ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫЕ ПОРОДЫ

В настоящее время общепринято предположение, впервые высказанное А.В. Киселевым, что строение поверхности дисперсных кремнезёмов схематически можно представить в следующем виде [22]:



Эта схема характеризует поверхностный слой как единую систему связей Si — O — Si и Si — OH. Межатомные расстояния в связях Si — O в кремнекислородных тетраэдрах кремнезёма одинаковы, поэтому энергетически более выгодной надо считать такую ориентацию 3d-орбиталей, которая не приводит к максимальному взаимодействию с 2p-орбиталью ни одного из атомов кислорода. Это значит, что конкуренция между связями Si — O в кремнекислородных тетраэдрах SiO₄ сводится к необходимости деления 3d-орбиталей кремния между четырьмя связями с кислородом. Связи Si — O в поверхностном слое кремнезёма неравноценны: кислород связей Si — O — Si не обладает электронно-донорными свойствами, тогда как в группах Si — OH он является эффективным до-

Временные технические требования к исходной цеолитовой породе и активированным цеолитам

Показатель	Критерии оценки качества		
	Исходная цеолитовая порода	Цеолит	
		кислотоактивированный	после кислотной и солевой активации
Внешний вид		Зерна неправильной формы	
Содержание цеолитового компонента, %, не менее	70-60	60-50	60-50
Средний химический состав, %:			
SiO ₂	67-75	70-86	65-80
Al ₂ O ₃	10-13	8-13	8-12
CuO	-	-	1,5-3,0
Cr ₂ O ₃	-	-	0,6-1,5
CoO	-	-	1-1,5
BaO	-	-	1-3,0
Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ :			
для кислотостойких	9-12	15-17	10-17
для среднекислотостойких	9-12	10-16	8-14
Статическая емкость по диметилсульфиду (ДМС) при содержании ДМС в <i>n</i> -гексане до 0,24 % не менее	Не нормируется	0,35	0,35
Статическая емкость по этилмеркаптану (ЭМ) при содержании ЭМ в <i>n</i> -гексане до 0,4 %, не менее, %	То же	0,30	0,35
Динамическая емкость по диметилсульфиду при содержании ДМС в <i>n</i> -гексане до 0,2 %, не менее, %	"	0,30	0,30
Динамическая емкость по этилмеркаптану при содержании ЭМ в <i>n</i> -гексане до 0,4 %, не менее, %	"	0,25	0,25
Динамическая емкость по меркаптановой сере при ее содержании в природном газе до 500×10^{-6} кг/м ³ , не менее, %	"	Не нормируется	2,0
Насыпная плотность, кг/м ³ , не менее	1100	1100	1100
Индекс механической прочности на раздавливание, кг/м ² , не менее	$0,5 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^6$
Потери при прокаливании, % не менее	5	5	5
Виброизнос, % не более	3	-	-
Водостойкость, %, не менее	96	-	-

нором электронов. Поверхностные силанольные группы носят кислотный характер, они способны к катионному обмену и образованию сильных водородных связей как друг с другом, так и с эффективными донорами электронов. Ограниченное использование опал-кристобалитовых пород в качестве адсорбентов связано со сравнительно низкой ионнообменной их способностью в естественном состоянии (80–120 мг-экв/100 г). Наиболее ценные в практическом отношении свойства они приобретают после химического модифицирования поверхности.

Модифицированием природных диатомитов и опок можно получить эффективные адсорбенты с высокой удельной поверхностью и ионнообменной способностью, носители для хроматографии, синтетические цеолиты различных марок, высокоизбирательные ионнообменники и т.д.

Солевой метод модифицирования опок и трепелов

Протогенными центрами силикагелей [2], ответственными за обмен катионов в нейтральных и слабокислых растворах, служат группы $\equiv \text{Si} - \text{OH}$, соединенные достаточно длинной цепочкой связей $\text{Si} - \text{O}$. Связи $\text{Me}^{\text{IV}} - \text{O}$ в группировках $\text{Me}^{\text{IV}} - \text{O} = \text{Si}$ имеют частично ковалентный характер, обусловленный способностью некоторых катионов "конкурировать" с кремнием за электронную плотность на кислороде. Механизм такой конкуренции заключается в том, что ионы, обладающие вакантными р- или d-орбиталями, вступают в дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие с анионным атомом кислорода, в результате чего уменьшается эффективный положительный заряд катиона и, как следствие, — электронная плотность в связи $\text{O} - \text{Si} \equiv$.

Следует ожидать, что наибольшей адсорбируемостью должны обладать ионы с незанятыми 2p-орбиталями; сродство к поверхности кремнезема акцепторных ионов с вакантными 3p–3d и другими уровнями будет, вероятно, несколько меньшим, но все же превышать сродство к ней катионов основного типа.

Т.П. Конюхова и другие изучили опоки и трепела, модифицированные различными солями, с точки зрения возможностей применения полученных сорбентов в процессах осушки и сероочистки углеводородного сырья.

Наиболее подробно исследовались опоки месторождений Килачевское, (Свердловская область), Каменнаярское (Астраханская обл.), Зикеевское (Калужская обл.) и трепел Мокрая Балка (Донецкая обл.) [11]. В результате анализа качественного состава установлено, что в опоках этих месторождений содержание активной (растворимой в 5 %-ной КОН) кремневой кислоты достигает 76 %. Плотность опок варьирует от $(0,4 \text{ до } 0,75) \times 10^3 \text{ кг/м}^3$. Величина удельной поверхности по толуолу находится в пределах $(130\text{--}150) \times 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Адсорбционный объем пор по бензолу для этих образцов примерно одинаков $(0,320\text{--}0,359) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Удельная поверхность опок, обработанных солями Ca^{2+} , Mg^{2+} и Al^{3+} , близка к исходным опокам и изменяется в пределах $(122-170) \times 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

При обработке опок солями Ba^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} наблюдается увеличение $S_{\text{уд}}$ в 1,5 раза, а при обработке Co^{2+} $S_{\text{уд}}$ возрастает более значительно — до $247 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Адсорбционный объем пор по бензолу остается на уровне природных образцов или немного выше и составляет $(0,345-0,386) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. Максимальный объем пор имеет опока, модифицированная солью Cr^{3+} ($0,427 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$).

Рентгенографически установлено, что при солевой обработке опок и трепелов происходит изменение микроструктуры и создание новых активных центров адсорбции. Дифрактограммы исходных и активированных образцов опоки Килачевского месторождения аналогичны. Природа обменного катиона оказывает сильное влияние на адсорбционную способность кремнистых пород.

По адсорбционной активности модифицированные солями опоки можно разделить на три группы (табл. 26).

Ряд селективности опоки Килачевского месторождения после солевой обработки в различных катионных формах по отношению к меркаптановой сере (*RSH*) имеет следующий вид:

$\text{Cu} > \text{Ba} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Cr} > \text{Al} > \text{Ag} > \text{Na} > \text{Mn} > \text{Li} > \text{Ca}$.

Модифицирование кремнистых пород солями проведено двумя методами: обмена и пропитки. При сравнении образцов, модифицированных этими методами, установлено, что наиболее эффективен при извлечении сульфидной серы метод обмена; меркаптановой — метод пропитки (табл. 27).

Наиболее активны опоки и трепелы *Си*-формы. Введение в структуру опок кроме меди марганца снижает степень извлечения сульфидной соли, однако его присутствие обеспечивает стабильность работы сорбента в динамических условиях.

При исследовании в динамических условиях опоки Килачевского

Таблица 26

Адсорбционная способность активированных опок

Адсорбент	Обменные катионы при различной степени извлечения сульфидной серы (<i>R S R</i>) из <i>п</i> -гексана, %		
	15-40	40-60	60-100

Опока Килачевского месторождения, модифицированная солями	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
Трепел месторождения Мокрая Балка, модифицированный солями	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cl}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
	$\text{Ag}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{K}^+$

Таблица 27

Адсорбционная способность опоки Кылачевского месторождения, модифицированной солями различными методами

Активатор (содержание, %)	Степень извлечения из <i>n</i> -гексана, %	
	диметилсульфида	этилмеркаптана
<i>Обмен</i>		
CuO (2,65)	100	73
<i>Пропитка</i>		
CuO (10)	65	89
CuO + MnO (5)	81	47
CuO + MnO (10)	66	87
CuO + MnO (12)	60	89

Таблица 28

Структурные характеристики исходных и модифицированных опок

Адсорбент	$S_{уд}$ по толуолу, $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	$V_{пор}$ по бензолу, $10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$	$L_{пор}$ по бензолу, 10 нм	Насыпная плотность, 10^3 кг/м^3
-----------	---	--	-----------------------------	---

Опока Кылачевского месторождения:

исходная	131	0,334	102	0,748
модифицированная Cu^{2+} (1-й цикл)	218	0,340	62	0,699
модифицированная Cu^{2+} (12-й цикл)	177	0,309	70	—

Примечание. $T_a = 250^\circ \text{C}$, фракция $(1,6-2,5) \times 10 \text{ м}^3$

месторождения, модифицированной солью меди, установлено, что она имеет адсорбционные характеристики на уровне клиноптилолита после комбинированной обработки ($\text{HCl} + \text{Cu}^{2+}$).

Изменения структурных параметров опок, испытанных при очистке *n*-гексана от меркаптановой серы, приведены в табл. 28. После 12 циклов происходит некоторое снижение удельной поверхности и диаметра пор.

Кислотный метод активации

Механизм кислотной активации для кремнистых пород и цеолитов в основном одинаков — происходят растворение и вымывание катионов щелочных и щелочноземельных металлов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} а также ка-

тионов Al^{3+} и Fe^{3+} [20]. При этом Na^+ и Ca^{2+} преимущественно входят в состав ионнообменного комплекса и, кроме того, могут сопутствовать в форме соответствующих примесей карбонатов и сульфатов.

Опока в естественном виде не содержит обменных ионов H^+ и Al^{3+} . Обменнспособные ионы H^+ и Al^{3+} появляются только в активированных кислотой образцах. Катионы H^+ и Al^{3+} возникают в результате замещения одно- и двухвалентных катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), занимающих обменные позиции на поверхности опок, ионами водорода активирующей кислоты. Ионы водорода не только занимают обменные положения, но и проникая внутрь структуры опоки, вызывают частичное ее разрушение и вытеснение ионов Al^{3+} , Fe^{3+} и др. Как и ионы H^+ , ионы Al^{3+} занимают обменные позиции и создают обменную ($H^+ + Al^{3+}$) кислотность адсорбента.

Обменная емкость мало изменяется при обработке опок 0,5н. раствором соляной и уксусной кислот и падает почти в четыре раза по сравнению с исходной опокой при обработке 8н. раствором соляной и уксусной кислоты (от 1,22 до 0,32 мг-экв/100 г). Химический состав и молярное отношение SiO_2 / Al_2O_3 опок, активированных 0,5н. раствором соляной и уксусной кислот, изменяются незначительно по сравнению с исходными образцами. Обработка же опок 8н. раствором соляной кислоты приводит к увеличению содержания кремнезема от 83 до 94 %, уменьшению в два раза Al_2O_3 и увеличению во столько же раз молярного отношения SiO_2 / Al_2O_3 по сравнению с исходными опоками. Удельная поверхность у активированных кислотой опок повышается в 1,5 раза (до $200 \cdot 10^3$ м²/кг). Адсорбционный объем пор остается на уровне исходных образцов в пределах $(0,33-0,34) \cdot 10^3$ м³/кг.

Увеличение концентрации соляной кислоты от 0,5н. до 8н. не приводит к резкому улучшению адсорбционной способности опок. Степень извлечения сероорганических соединений из *n*-гексана не превышает 40 %.

Щелочной метод активации

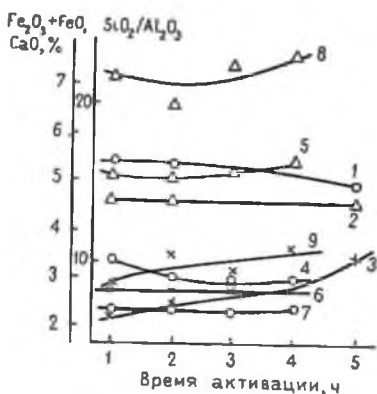
Влияние концентрации щелочи и времени активации на химические свойства опоки Киладевского месторождения показано на рис. 31. Чем выше концентрация щелочи, тем сильнее изменяется молярное отношение SiO_2 / Al_2O_3 : для опоки, активированной 10 %-ным раствором NaOH, молярное отношение уменьшается в три раза по сравнению с исходной и равняется ~ 7 . С увеличением времени активации молярное отношение SiO_2 / Al_2O_3 практически не меняется.

У активированной опоки содержание оксида кальция по сравнению с исходными образцами (0,70 %) повышается в 2,4 и 5 раз после обработки растворами соответственно 2, 5 и 10 %-ных щелочей. Удельная поверхность активированных опок повышается примерно в 1,5 раза.

По данным рентгенографического анализа, кристалличность опоки, активированной щелочью, сохраняется на 30–40 %, а содержание кварца

Рис. 31. Влияние времени активации и концентрации щелочей (1, 2, 3 — 2 %-ный раствор NaOH; 4, 5, 6 — 5 %-ный раствор KOH) на химический состав опок Килачевско-Красногвардейского месторождения:

1, 4, 7 — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2, 5, 8 — содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$; 3, 6, 9 — содержание CaO



и глинистых минералов повышается. Однако сильное изменение поверхности опок не приводит к резкому увеличению активности адсорбентов. Максимальная степень извлечения сероорганических соединений составляет 43 %. Щелочная активация для трепела также оказалась малоэффективной. Щелочная активация, как самостоятельный метод, мало эффективна в процессах сероочистки углеводородного сырья, ее следует рассматривать как первую стадию комбинированного щелочно-солевого метода активации.

Комбинированные методы активации

Щелочно-солевой метод. В кремнистых сорбентах, представленных в основном аморфным кремнеземом, ионнообменная способность и активность, как отмечалось, связаны с реакционной способностью силанольных групп $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ и их числом на поверхности, что зависит от степени гидратированности кремнезема. Реакционная способность силанольных групп в отношении способности замещения водорода катионами металлов усиливается в щелочной среде, а прочность ионнообменного комплекса $\equiv \text{Si} - \text{O} \text{Me}$ зависит от величины заряда и радиуса катиона металла. Кроме того, нельзя не учитывать, что в отличие от синтетических кремнистых сорбентов (силикагель и аэросил) природные опок и диатомиты содержат определенное количество примесей, которые влияют на величину обменной емкости [22].

На дифрактограмме исходной опоки наиболее сильным рефлексом является пик с максимумом при $\sim 0,411$ нм, представляющий собой рефлекс неупорядоченной тонкодисперсной (полуаморфной) фазы кремнезема, так называемой ОКТ-фазы (опал—кристобалит—гридмнит), характерной для многих осадочных кремнистых пород. Этой же фазе принадлежит и слабый рефлекс $d \sim 0,250$ нм. Кроме ОКТ-фазы фиксируется кварц и глинистые минералы; кварц определяется по рефлексу с $d 0,245$;

0,334 нм; рефлексу $d = 0,425$ нм, заметному в виде "плеча" со стороны малых углов на профиле пика ОКТ-фазы и других пиков в области больших углов. Примесь глинистых минералов фиксируется по общему рефлексу с $d = 0,256$ и $0,447$ нм. Другие, в частности, базальные пики глинистых минералов четко не проявляются ввиду малого числа этих минералов и их дезориентировки.

Дифрактограммы образцов опок, обработанных насыщенным раствором сульфата меди и медно-аммиачного комплекса, практически аналогичны между собой и весьма сходны с дифрактограммой исходной опоки. Единственный отличительный рефлекс с $d = 0,319$ нм, вероятно, связан с особой формой вхождения катиона медно-аммиачного комплекса.

На дифрактограмме опоки, активированной гидроксидом натрия, отмечается присутствие рефлексов тех же фаз, что и в исходной опоке, но количественное соотношение между этими фазами, судя по изменению интенсивности пиков, другое. Существенно понизилось содержание ОКТ-фазы (до 40–50 %) от исходного содержания, соответственно повысилось относительное содержание кварца, более отчетливо видны рефлексы глинистых минералов-сметитов ($0,447$ и $0,256$ нм), а также базальное отражение в области $\sim 1,4$ нм.

Дифрактограмма опоки после комбинированной обработки ($\text{NaOH} + \text{Cu}^{2+}$) в общем сходна с дифрактограммой опоки, активированной 5 %-ным раствором NaOH . Появляются те же рефлексы для ОКТ-фазы, кварца и глинистых минералов. Кроме этих рефлексов наблюдаются несколько новых ($d = 0,268$; $0,318$; $0,360$; $0,585$ нм), очевидно связанных с появлением новой фазы. Указанный набор новых рефлексов предположительно можно отнести к фазе антлерита ($3\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Обращает на себя внимание и более четкое проявление рефлексов, относящихся к фазе глинистых минералов-сметитов с $d = 0,256$ и $0,446$ нм, а также появление смещенного базального рефлекса с $d = 1,607$ нм, что, по-видимому, обусловлено насыщением обменного комплекса глинистых минералов катионами меди и натрия.

Удельная поверхность опок после комбинированной обработки близка по величине к опокам, активированным солями (до $220 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$). Адсорбционный объем пор по бензолу составляет $(0,396 - 0,504) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, суммарный объем пор по воде — $(0,630 - 0,800) \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{кг}$, пористость — около 44–52 %.

Щелочно-солевой метод активации наиболее эффективен вследствие сильного изменения поверхности опок после щелочной обработки и введения поливалентных катионов, как дополнительных активных центров адсорбции. Адсорбционная способность по сероорганическим соединениям повышается в несколько раз, достигая в Cu - и Fe -формах 100 %-ной степени очистки.

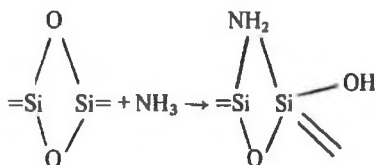
Ряды селективности для кремнистых пород имеют следующий вид (RSR верхняя строчка, RSH нижняя строчка):

Опока Килачевского
месторождения
Треспел месторождения
Мокрая Балка

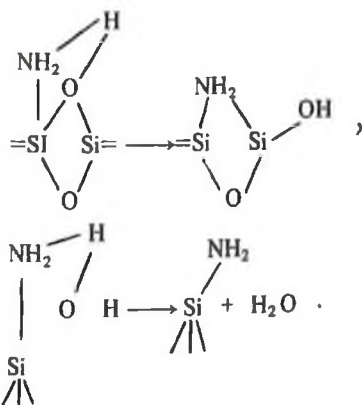
$\text{Cu} > \text{Ba} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni}$
 $\text{Cu}, \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ba} > \text{Ni}$
 $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$
 $\text{Cu} > \text{Ni}, \text{Co}$

Активность адсорбентов зависит от состояния активной поверхности и количества введенных в опоку поливалентных катионов. Например, максимальная 100 %-ная очистка от меркаптановой серы достигается при содержании в опоке оксидов железа в количестве 14,69 %.

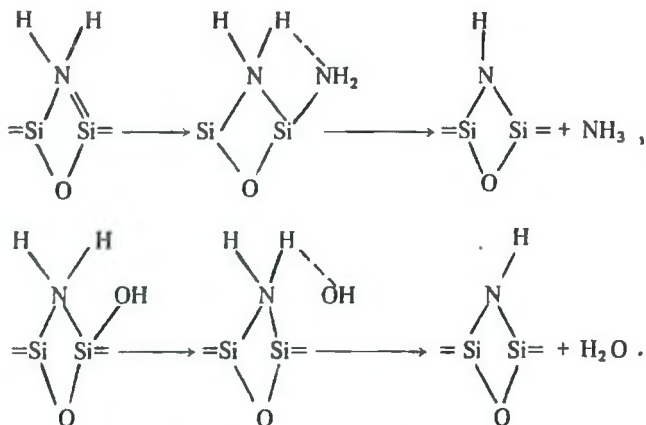
Аммиачно-солевой метод. Д. Гриффитс в 1987 г. установил, что $\text{Si} - \text{NH}_2$ -группы на кремнеземной поверхности возникают в результате реакции



Группы $\text{Si} - \text{NH}_2$ полностью гидролизуются уже при комнатной температуре, в то время как имидные мостики $\text{Si} - \text{NH} - \text{Si}$ обладают исключительно высокой устойчивостью к гидролизу. В то же время поверхностным группам $\text{Si} - \text{NH}_2$ свойственна достаточно большая термическая устойчивость. Таким образом, процесс взаимодействия кремнеземной поверхности с аммиаком, вероятнее всего, протекает по механизму нуклеофильного замещения силикатного иона и гидроксила; структура соответствующих переходных комплексов и характер превращений должны быть следующими:



Образование имидных мостиков осуществляется аналогично процессу дегидроксирования поверхности, т.е. также по механизму нуклеофильного замещения:



Опока Килачевского месторождения, обработанная сначала аммиаком, а затем солями Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} , по химическому составу отличается от исходного образца следующим образом: содержание SiO_2 на 1–4 % выше (до 87 %), содержание Al_2O_3 уменьшилось на 1,5–2 % (~ 4–4,5 %), CaO – в два раза; содержание других оксидов снизилось. Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для всех образцов близкое и равно 33–37.

Адсорбционные свойства опоки, активированной аммиаком, и после аммиачно-солевой обработки находятся примерно на одном уровне. Степень извлечения невисокая и для сульфидной серы составляет 43–46 %, меркаптановой – 14–23 %.

Кислотно-солевой метод. У опоки Килачевского месторождения после кислотно-солевой обработки происходят увеличение содержания SiO_2 до 90 % (как и после кислотной активации), растворение и вымывание катионов щелочных, щелочноземельных металлов и ионов Al^{3+} , Fe^{3+} . Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ изменяется от 33 до 43 по сравнению с исходными образцами.

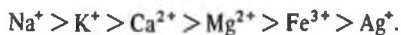
Адсорбционная активность опоки после кислотно-солевой обработки невысокая, а степень извлечения сероорганических соединений находится на уровне 25–37 %. Очевидно, природа поверхности кислотоактивированной опоки в данном случае играет решающую роль. Аморфный кремнезем оказывается малоактивным в отношении полярных молекул сероорганических соединений. Даже введение специфических катионов, таких как Cu^{2+} и Mn^{2+} в кислотоактивированную опоку, не приводит к повышению активности.

ПАЛЫГОРСКИТОВЫЕ ГЛИНЫ

Палыгорскит по своей структуре отличается от других глинистых минералов, таких как каолинит и монтмориллонит. Форма частиц палы-

госкита удлиненная, волокнистая. Тонкие волокна длиной $(0,2-2) \cdot 10^3$ нм, шириной 10–30 нм и толщиной 5–10 нм часто объединены в пучки, концы волокон заострены, а сами волокна слегка изогнуты, что хорошо видно под электронным микроскопом. По В. Бредли, кристаллическая решетка аттапульгита построена двойными пироксеновыми цепочками, каждая из которых состоит из двух тетраэдрических и одной октаэдрической сеток. При этом центральное положение в тетраэдрах занимает кремний, в октаэдрах — магний и алюминий, реже железо. Амфиболовая лента, представленная пироксеновыми цепочками, удвоена таким образом, что две противоположные, повернутые друг к другу вершинами тетраэдров, ленты соединяются катионами Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} . Основание тетраэдров образует двумерную плоскую сетку, параллельную наиболее развитой грани кристалла. Слои отстоят друг от друга на расстоянии 0,64 нм. Каждая лента повторяется вершинами тетраэдров через одну ленту и, таким образом, получаются ограниченные пространства — каналы сечением $0,37 \times 0,64$ нм. В свободном пространстве каналов могут размещаться молекулы воды, метанола, аммиака и др.

Подобно цеолитам палыгорскит содержит обменные катионы. Вследствие гетеровалентного изоморфизма в октаэдрических и тетраэдрических слоях возникает электроотрицательный заряд решетки, который компенсируется обменными катионами. По данным Ф.Д. Овчаренко, для катионзамещенных форм величина ОЕ убывает в следующем ряду:



Различают внутреннюю и внешнюю активные удельные поверхности палыгорскита. Внутренняя образуется стенками "цеолитных" каналов (первичная пористость), внешняя определяется поверхностью кристаллов (вторичная пористость). По строению пористой структуры палыгорскит занимает промежуточное положение в ряду слоистых минералов с расширяющейся структурой (монтмориллонит) и жесткой решеткой (каолинит).

В палыгорските в основном выделяют три типа активных центров: обменные катионы, поверхностные атомы кислорода и гидроксильные группы координационно ненасыщенных ионов решетки. Для изучения палыгорскитовых глин были исследованы образцы из Гузанского, Черкасского, Волгинского, Шегринского, Жаличинского, Калиново-Дашковского и Борщевского месторождений. Все образцы глин полиминеральные. Высокое содержание палыгорскита (75–95 %) отмечается (по результатам рентгеновского и термического анализов) в глинах Черкасского, Жаличинского и Калиново-Дашковского месторождений. Выделяются четыре образца, содержащие примесные карбонаты, доломиты и кальцит (табл. 29, обр. 1, 3, 4, 7), а также значительное количество глинистых минералов — монтмориллонит (см. табл. 29, обр. 1, 7) и гидрослюда (см. табл. 29, обр. 3, 4, 7).

По химическому составу палыгорскитовые глины данных месторож-

Структурные характеристики палыгорскитовых глин

Номер образца	Месторождение	$S_{уд}$ по толуолу, $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	$V_{пор}$ по бензолу $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$	Суммарный $V_{пор}$ по воде $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$	Пористость, %
1	Гузанское	76	0,220	0,280	42
2	Черкасское	201	0,544	0,600	62
3	Волгинское	109	0,220	0,330	44
4	Шегринское	70	0,289	0,360	44
5	Жаличненское	177	0,377	0,550	55
6	Калиново-Дашковское	191	0,342	0,561	58
7	Боршевское	98	0,220	0,410	50

дений заметно отличаются. Так, содержание SiO_2 в природных образцах изменяется следующим образом: от 50–51 (см. табл. 29, обр. 1, 3, 4) до 59–63 % (см. табл. 29, обр. 2, 5, 6, 7); Al_2O_3 – от 11,5 до 14,3 %; MgO – от 4,82 до 10,64 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ – от 4,60 до 8,60 %. Повышенные количества оксидов магния и кальция характерны для карбонатизированных образцов (см. табл. 29, обр. 1, 3, 4). Максимальное содержание Fe_2O_3 зафиксировано в образцах глин Черкасского и Жаличненского месторождений (8,5 и 8,05 %).

Обменная емкость ОЕ для глин (см. табл. 29, обр. 2, 5, 6, 7) по химическому составу равняется 0,47; 0,27; 0,26 и 0,48 мг-экв/100 г; ОЕ, полученная методом адсорбционно-люминесцентным анализом на тех же пробах, составляет 0,40; 0,26; 0,20; 0,39 мг-экв/100 г. Необходимо отметить, что другие ионнообменные минералы (монтмориллонит, смешанослойные) могут вносить свой вклад в величину ОЕ глин.

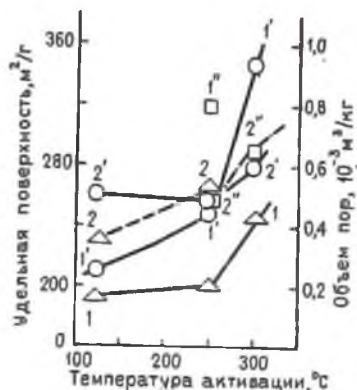
Кислотный метод активации

На рис. 32 показано влияние температуры активации T_a на величины $S_{уд}$ и $V_{пор}$ для исходной и активированной глин Черкасского месторождения. Повышение температуры активации от 120 до 300 °С приводит к росту величины удельной поверхности и адсорбционного объема пор, причем $V_{пор}$ увеличивается ~ на 20 % только после термообработки образцов при $T_a = 300$ °С, величина $S_{уд}$ при данной температуре активации значительно возрастает по сравнению с T_a (120 °С).

В отличие от других видов минеральных сорбентов (цеолитов, опок) палыгорскиты в естественном состоянии проявляют высокую адсорбционную активность по сернистым соединениям. Графическая зависимость адсорбционной способности палыгорскитовых глин от температуры активации и концентрации сероорганических соединений приведена на рис. 33.

Рис. 32. Влияние температуры активации на структурные характеристики исходной (1, 2) и активированной (1', 2', 1'', 2'') глины Черкасского месторождения:

1, 1', 1'' — удельная поверхность по толуолу; 2, 2', 2'' — адсорбционный объем пор по бензолу; образцы 1, 1', 1'' активированы раствором BaCl_2 , 2, 2', 2'' — раствором HCl



По степени извлечения образцы глин условно можно разделить на две группы: I — обладающие повышенной и II пониженной активностью.

К I группе относятся глины Черкасского, Жаличенского, Калиново-Дашковского и Боршевского месторождений, которые в оптимальных условиях ($T_a = 350^\circ\text{C}$) дают степень извлечения сероорганических соединений 50–100 %. Оптимальная температура активации при извлечении меркаптанов 350°C , сульфидов — 250°C .

Ко II группе принадлежат глины Гузанского, Волгинского и Шегринского месторождений, для которых степень извлечения на природных образцах составляет не более 40 %.

Кислотная активация глин I группы приводит к заметному возрастанию их адсорбционной способности, особенно по меркаптанам, причем при более низких температурах. Так, степень извлечения составляет 90–100 %, а температура активации на 100–150 °C ниже, чем исходных образцов.

Кислотная активация глин II группы также повышает их активность, но в меньшей степени, чем I группы (до 30–60 %).

Различия в адсорбционной активности глин разных месторождений объясняются их вещественным составом. Глинам I группы свойственны повышенное содержание палыгорскита, отсутствие карбонатов в породе, наличие монтмориллонитового компонента или смешаннослойных образований, сравнительно низкое содержание гидрослюда (K_2O от 1,40 до 2,50 %) и относительно высокое содержание Fe_2O_3 (7,7–8,5 %). Глины II группы обладают полиминеральным составом, пониженным содержанием основного минерала (палыгорскит), присутствием доломита, повышенным содержанием гидрослюда (K_2O от 2,72 до 3,79 %), пониженным содержанием оксида железа (Fe_2O_3 3,87–4,88 %). На адсорбционной способности глин отрицательно сказываются все эти факторы, но наибольшее влияние оказывает присутствие карбонатов в породе бо- лее 4–5 %. Следовательно, глины, близкие по минеральному и химичес-

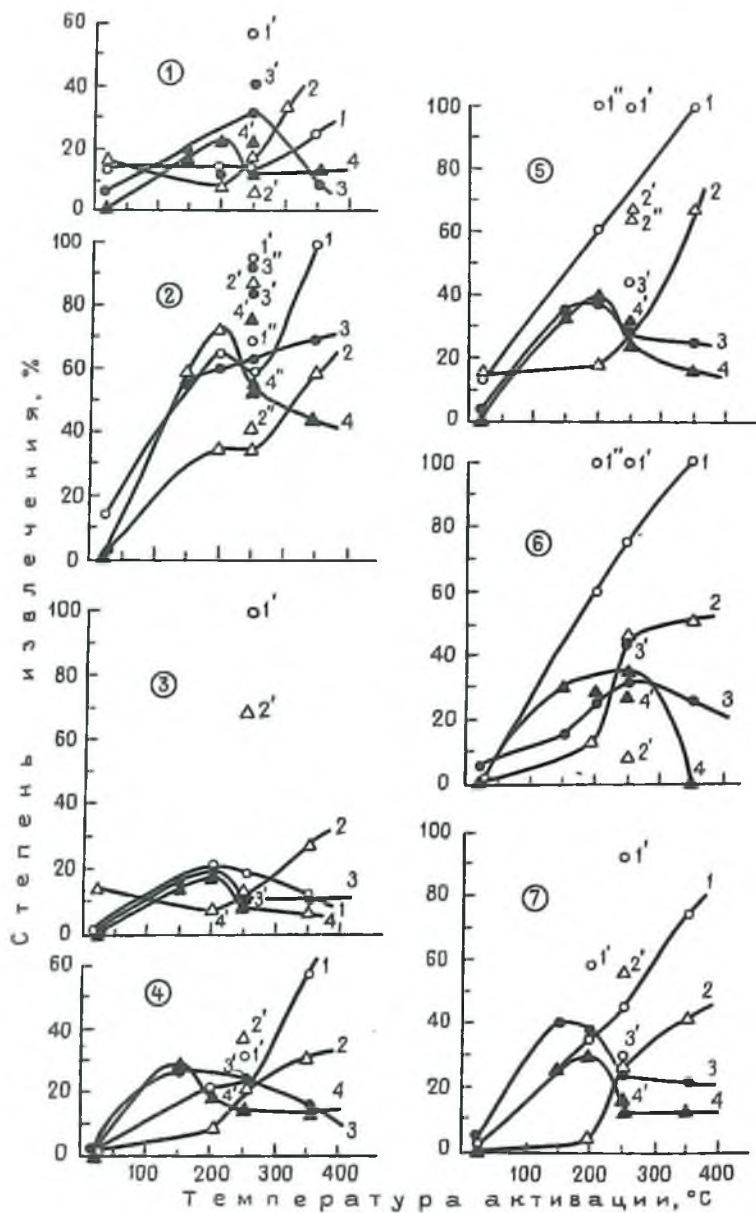


Рис. 33. Влияние температуры активации палыгорскитовых глин на степень извлечения из г-гексана этилмеркаптана ЭМ (1, 2) в диметилсульфида ДМФ (3, 4).

Начальные концентрации (%) — ЭМ: 1 — 0,065; 2 — 0,610; ДМФ: 3 — 0,032; 4 — 0,075; 1'—4' — образцы исходных глин; 1''—4'' — активированных 0,5н. раствором HCl; 1'''—4''' — то же, 0,5н. раствором H_2SO_4 ; шифры в кружках — номера образцов глин (см. табл. 29).

кому составам к образцам II группы, в естественном состоянии проявляют недостаточную активность в процессах сероочистки и требуют проведения дополнительной химической их активации.

Известно, что при кислотной активации глин происходит изменение химического состава и структуры — образование дополнительной пористости, увеличение удельной поверхности и адсорбционного объема пор. С химической точки зрения на поверхности сорбента идет появление кислотных центров (H^+ , Al^{3+}) за счет реакции обмена кислоты с катионами обменного комплекса. Кроме того, кислота вызывает растворение ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} из кристаллической решетки, что приводит к локальному разрушению структуры и появлению на поверхности координационно насыщенных ионов. Такие изменения поверхностного слоя создают благоприятные условия для адсорбции на границе раздела фаз. В целом на все глины обработка 0,4н. раствором HCl производит положительный эффект. На основании результатов рентгеновского анализа установлено, что после кислотной обработки глин Гузанского месторождения интенсивность рефлексов палыгорскитового минерала заметно понижается, что свидетельствует о разрушении структуры минерала и появлении рентгеноаморфной фазы. Однако для образца глины Жаличненского месторождения после активации 1н. раствором HCl не обнаружено изменений дифракционных картин.

Солевой метод модифицирования

Для солевой модификации использованы соли катионов щелочных (K^+ , Na^+), щелочноземельных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) металлов и d-элементов Периодической системы элементов Менделеева (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+}).

Введение специфических катионов, обладающих повышенным сродством к атому серы, в частности, способных образовывать комплексы с сероорганическими соединениями за счет неподеленной пары электронов атома серы, вызывает повышение адсорбции сульфидов в два раза и более. Полное извлечение сульфидов достигается после введения в глину Черкасского месторождения катионов Ba^{2+} (содержание $BaO \sim 4\%$) и Cu^{2+} ($CuO \sim 3\%$). При этом температура регенерации может быть снижена на 100–150 °C. Степень извлечения меркаптанов, модифицированных солями K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , для глины Черкасского месторождения составляет 100%.

Судя по изменению химического состава глины Черкасского месторождения после обработки солями, можно считать, что в обмен вступают в основном катионы Ca^{2+} и Na^+ и их содержание в виде оксидов снижается на $\sim 0,9$ и $0,1$ %, что составляет $0,31$ и $0,03$ мг-экв/100 г, т.е. суммарное количество обменных катионов в исходном образце глины составляет $\sim 0,34$ мг-экв/100 г (включая вклад других ионообменных минералов, таких как монтмориллонит и смешанослойные образования, если они присутствуют). Количество введенных катионов (моль) можно получить из содержания оксидов (%):

BaO	Ba	CuO	Cu	CoO	Co
1,19	0,15	0,30	0,075	0,56	0,15
1,75	0,23	1,20	0,30	—	—
3,85	0,50	1,93	0,48	—	—
		3,03	0,76	—	—

Между адсорбционной способностью и радиусом вводимого катиона определенной зависимости не наблюдается.

При модифицировании палыгорскитовых глин солями был опробован другой метод обработки — пропитка. Преимущества данного метода заключаются в снижении затрат солей на активацию, а также возможности разработки безотходной технологии приготовления активных адсорбентов. При сравнении эффективности методов обработки солями: обмена (в режиме кипения) и пропитки (упаривание раствора на водяной бане) выяснилось, что для палыгорскита Черкасского месторождения при адсорбции меркаптанов эффективными оказались оба метода активации; достигнута 100 %-ная степень извлечения при обработке солями меди (оптимальное содержание $\text{CuO} = 3$ % при активации тем и другим методами). В отношении адсорбции сульфидов более эффективен метод обмена.

Солевое модифицирование глин в зависимости от природы вводимого катиона и его содержания в образце проявляется различным образом. Так, для глины Черкасского месторождения, модифицированной BaCl_2 , $S_{\text{уд}} = 250 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$; CoCl_2 — $S_{\text{уд}} = 202 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$; CuCl_2 — в зависимости от концентрации раствора $(195-238) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Образцы глины, модифицированные солями методом пропитки, характеризуются тенденцией к понижению $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$ по бензолу (табл. 30).

Результаты экспериментов показали, что для адсорбции сероорганических соединений в состав палыгорскитовой глины целесообразно вводить следующие катионы: из щелочных металлов — калий, из щелочно-земельных — барий, из переходных — медь, из других — магний и цинк. Отмеченная закономерность адсорбционной способности модифицированных палыгорскитовых глин согласуется с принципом классификации льюисовских кислот и оснований. Модифицирование глины должно обеспечивать снижение ее кислотности.

Изменение состава палыгорскита в процессах адсорбции—десорбции меркаптанов из *n*-гексана приведено в табл. 31.

Таблица 30

Адсорбционно-структурные характеристики палыгорскитовых глин Черкасского месторождения, модифицированных солями (метод пропитки)

Содержание в образце SiO_2 , %	Степень извлечения из n -гексана, %		$S_{\text{уд}}$ по толуолу, 10^3 м/кг	$V_{\text{пор}}$ по бензолу, 10^3 м ³ /кг	$D_{\text{пор}}$, нм
	диметсульфида	этилмеркаптана			
2,97	50	100	238	0,350	59
6,95	46,8	100	214	0,343	64
8,12	43,8	100	178	0,327	73

Таблица 31

Химический состав исходной и модифицированной палыгорскитовой глины

Глина	Содержание оксидов, %						
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO
Исходная глина	59,11	12,78	0,48	8,50	0,11	1,12	6,71
После активации насыщенным раствором BaCl_2	56,00	13,25	0,31	7,69	0,03	1,10	7,15
После активации BaCl_2 (после 9-го цикла)	61,62	12,57	0,53	0,57	7,79	0,38	6,61

Продолжение табл. 31

Глина	Содержание оксидов					
	Na_2O	K_2O	SO_3	MnO	BaO	П.л.п.
Исходная глина	0,23	1,40	0,10	0,18	не опр.	9,40
После активации насыщенным раствором BaCl_2	0,17	1,34	0,06	0,22	3,85	8,46
После активации BaCl_2 (после 9-го цикла)	0,13	0,83	0,60	—	2,31	5,21

ЯГР-спектроскопия показывает, что в составе исходной модифицированной глины, согласно результатам химического анализа (Fe_2O_3 7,69 %; FeO 0,03 %), практически все ионы железа находятся в форме Fe^{3+} . При этом, судя по мессбауэровским параметрам, ионы Fe^{3+} входят в структуру глины в двух положениях: P_1 и P_3 , отличающихся тем, что в P_3 октаэдры сильно искажены. Ионы Fe^{3+} преимущественно занимают менее искаженные полиэдры в P_1 (~ 72 %).

По данным химического анализа, после 9-го цикла адсорбции—де-

сорбции в составе глины преобладают ионы Fe^{2+} (FeO 7,79 %; Fe_2O_3 0,57 %). Параметры мессбауэровского спектра свидетельствуют, что ионы железа находятся в трех формах. В структуре силикатного минерала они составляют 54 %, а в виде отдельной фазы — 46 %. Структурное железо включает ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в равных соотношениях (27 %).

Таким образом, в процессе очистки от этилмеркаптана значительная часть ионов Fe^{3+} модифицированной глины восстанавливается до Fe^{2+} , которые сохраняются в структуре силикатов. Часть ионов Fe^{3+} также остается в структуре силикатов, но судя по величине квадрупольного расщепления, возрастает степень искаженности основной массы полиэдров, заселенных ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} . Значительная доля ионов железа в исходной глине перешла в новую фазу оксида железа (магнитную). Следует иметь в виду, что в процессе сероочистки возможно разрушение модифицированной глины.

ГЕОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ СССР

ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА И ТРЕБОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Природные минеральные сорбенты, как отмечалось, обладают широким набором физико-химических свойств (фильтровальные, адсорбционно-каталитические, катионообменные, молекулярно-ситовые) и связанной с ними способностью поглощать, осушать, разделять газовые и жидкостные среды, ускорять течение химических реакций. Наиболее важными потребительскими их свойствами являются пористость, удельная поверхность, сумма обменных катионов, поглощательная способность по парам воды, бензола, метанола и другим химическим соединениям, зерновой и химический составы. Требования различных отраслей народного хозяйства закреплены в общесоюзных стандартах и технических условиях. Большая совокупность нормативных документов регламентирует качество природных сорбентов по широкому спектру характеристик и свойств. Регулируются отбеливающая способность, фильтрационная проницаемость, химический и фракционный составы, содержание пог.оронных примесей, объемная насыщенная масса, а в ряде случаев — некоторые другие параметры. Так, требования различных отраслей пищевой промышленности распространяются также на цвет, запах, вкус и иные органолептические свойства, скорость фильтрования и маслоемкость.

ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА

В настоящее время природные минеральные сорбенты производятся на 17 предприятиях в Северном, Центральном, Поволжском, Уральском,

Донецко-Приднепровском, Юго-Западном, Закавказском и Среднеазиатском экономических районах. Разрабатываются 15 месторождений в том числе семь диатомитов, трепелов и опок, пять бентонитов, два цеолитов и одно перлитов. До 1986 г. добыча оценивалась в 260 тыс. т, структура которой следующая (%): бентонитовые глины 48,6; опал-кristобалитовые породы 41,1; цеолиты 7,7; перлиты 1,5; вермикулит 1,1. Структура добычи сырья во многом определяла производственную. Продукция на основе бентонитовых глин и опал-кristобалитовых пород составляла соответственно 50,5 и 34,0 % от выпуска природных сорбентов (170 тыс. т в год). В общесоюзной добыче природных сорбентов, которая превысила в настоящее время 300 тыс. т в год, доля цеолитов возросла до 20 %.

Технический уровень передела исходного адсорбционного сырья характеризуется преобладанием первичных форм переработки (дробление, сушка на воздухе, помол). Более сложной обработке (термической) подвергаются фильтровальные материалы, выпускаемые Оленегорским ГОКом (Северный экономический район), Нор-Харбердским (Закавказский), Кировоградским (Донецко-Приднестровский) и Инзенским (Поволжский) заводами, а также асканит Махарадзевского (Закавказский) рудопрооявления, активируемый кислотами.

Себестоимость конечной продукции складывается из затрат на добычу и переработку сырья. Первые изменяются от 2 до 5 руб. за 1 т, но при малых размерах и сложных горно-геологических условиях разработки могут достигать 10 руб. за 1 т и более. Так, эксплуатация месторождений Щучье (Мурманская обл.) и Джрадзорское (Армянская ССР), диатомиты которых выполняют дно небольших озерных котловин сопровождается предварительной осушкой озер. Это поднимает уровень себестоимости добычи соответственно до 14 и 37 руб. за 1 т.

В затратах на производство природных минеральных сорбентов наибольшая доля приходится на передел сырья. Себестоимость необработанного "комового" сырья Зинкеевского завода отбеливающих земель численно равна величине издержек на добычу трепелов, а дробленной и молотой продукции — вдвое больше. Термообработка и кислотная активация сырья поднимают себестоимость адсорбентов от 69 руб. за 1 т (кизельгур Кировоградского завода) до 177–200 руб. за 1 т и более (асканит Махарадзевского рудопрооявления и кизельгур Инзенского завода). Себестоимость высококачественной продукции, находящейся при производстве фильтровального картона высших марок и в хроматографическом анализе, составляет около 1000 руб. за 1 т (диатомиты Хор-Харбердского завода и Лапландского цеха Оленегорского ГОКа).

По ассортименту выпускаемой продукции первенство принадлежит Махарадзевскому рудопрооявлению. Здесь налажено производство аскангеля "К", употребляемого в качестве добавок в корма животных и птиц, аскангеля "В" для винодельческой промышленности, а также активиро-

ванной глины (асканита) для очистки и отбелки растительных жиров и масел.

На долю Закавказского экономического района приходится около 60 % союзного выпуска практически всех разновидностей природных сорбентов. Здесь ведутся большие работы по совершенствованию технологических схем переработки и активации сырья, по поискам новых путей их применения. С 1976 г. в Армянской ССР функционирует Нор-Харбердский опытный завод по переработке диатомитов, специализирующийся на выпуске сорбентов для разделения газовых и жидкостных сред, фильтрования виноматериалов и др. В 1981 г. неподалеку от Тбилиси в с. Ганчиани введен в действие опытно-экспериментальный завод по производству фильтровальных порошков из диатомитов Кисатибского месторождения. В Закавказском районе были освоены первые в стране месторождения природных цеолитов (Дзегви, Тедзамское), но ведущие позиции в размерах их добычи занял Юго-Западный (Сокирницкое).

О месте природных сорбентов можно судить по типологии фильтровальных и адсорбционно-каталитических материалов минерального, органического и искусственного происхождения. По классификации А.В. Киселева сорбенты подразделяются на непористые, однородно-пористые, однородно-мелкопористые и смешанные типы. К первому из них относятся кварц, аэросил, стекло, многие кристаллические соли, ряд минералов и горных пород (кремь, гранит и др.), ко второму — силикагели, синтетические цеолиты, активный оксид алюминия и другие искусственные сорбенты, к третьему — активные угли и некоторые алюмосиликаты, к четвертому — природные сорбенты.

Присутствие всех разновидностей пор на поверхности диатомитов, опок, трепелов, бентонитовых и палыгорскитовых глин, а также мелкопористая структура природных цеолитов обуславливают определенное сходство не только адсорбционно-структурных свойств, но и сфер их возможного применения с искусственными сорбентами второго и третьего типов. К числу последних относятся силикагели — поглотители воздуха и газов, осушители минеральных масел; активный оксид алюминия — осушитель газовых и жидкостных потоков; активные угли — рекуператоры паров, очистители влажных газов и сточных вод; синтетические цеолиты — разделители многокомпонентных смесей углеводов, осушители газовых и жидкостных сред.

Искусственные сорбенты отличаются высокие отпускные цены (руб. за 1 т): силикагели — 400–650; активный оксид алюминия и цеолиты с кристаллической структурой типов А, X 1000–2000; У 5000–9000; активные угли 2000–5000. Высокий уровень цен обусловлен многостадийностью и сложностью переработки, сильно изменяющими химическую природу, структуру и свойства исходного сырья для получения сорбентов с заранее заданными параметрами и свойствами. Виды исходного сырья и методы их переработки для производства искусственных адсорбентов подробно рассмотрены ранее.

Практика промышленного использования природных минеральных сорбентов, перешагнувшая вековой рубеж, довольно прочно закрепила за ними выполнение ряда важных с потребительской и технологической точек зрения функций. По роли и месту в структуре общественного производства сорбенты подразделяются следующим образом: в промышленности — ресурсосберегающие, утилизирующие, осушающие, отбеливающие, жидкостно- и газоразделяющие; в агропромышленном комплексе — биостимулирующие, мелиорирующие, кондиционирующие, суспензирующие; природоохранные — в условиях роста воздействия общества на окружающую среду. Накопленный мировой и отечественный опыт свидетельствует, что только полнота реализации этих функций в производстве многих видов промышленной и сельскохозяйственной продукции позволяет относить последние к числу конкурентноспособных по технико-экономическим показателям, степени соответствия качества требованиям потребителей и эффективности применения. В конечном итоге, уровень развития адсорбционной техники на природном сырье во многом характеризует степень зрелости производительных сил, а широкое ее применение для народнохозяйственных и природоохранных нужд — способность общества вести рациональное природопользование и поддерживать окружающую среду в экологически стабильном состоянии.

Характеризуясь многоцелевым назначением, минеральные сорбенты на протяжении нескольких десятилетий находили самых емких потребителей в предприятиях пищевой, нефтеперерабатывающей и ряде смежных с ней отраслей промышленности (нефтехимическая и химическая). На очистку и осветление пищевых (сиропов, соков и т.д.), нефтяных и других продуктов поступает около 70 % реализуемого в стране объема адсорбционных материалов. Своеобразным эталоном сорбционного сырья являются бентонитовые глины месторождения Гумбрийское (Грузинская ССР). Высокое качество природного сырья позволяет на протяжении пяти десятилетий использовать глины в естественном виде, без дополнительного обогащения или активации в процессах очистки нефтепродуктов, масел, жиров и полимерных материалов от высокомолекулярных соединений, смол, слизи, красящих пигментов и др.

Сырье других месторождений не всегда обладает высокими показателями, а приобретает их после соответствующего облагораживания. Асканит, получаемый кислотной обработкой щелочных бентонитов асканской группы месторождений (Грузинская ССР), в 3–5 раз превосходит по сорбционной активности природное сырье. Качественные показатели асканита (табл. 32) ни в чем не уступают характеристикам лучших образцов зарубежных адсорбционных глин (данные КИМСа).

Опал-кристобалитовые породы (диатомиты, опоки, трепелы), как и бентонитовые глины обладают преимущественно смешанопористой

Физико-химические свойства адсорбционных глин

Показатели	Виды адсорбционных глин					террафин (СФРЮ)
	асканит	анти-сил Т-2 (Италия)	тонсил оптимум FF (ФРГ) (ФРГ)		японская глища	
Содержание свободной серной кислоты, %, не более	0,1	Не опр.	0,01	0,01	0,03	0,02
Содержание влаги, %, не более	7-10	7,0	9,2	8,4	7,9	7,7
Маслоемкость, %, не более	75,0	86,0	74,3	78,1	77,5	62,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,65	9,55	0,72	0,63	0,78	0,87
Фильтруемость за 5 мин, мл, не менее	15,0	29,0	32,0	43,9	38,5	39,0
pH водной суспензии	2,9	3,3	3,5	3,8	3,05	3,8
Отбеливающая способность, %	80,0	80,0	87,0	81,0	75,0	60,5

структурой поверхности, которая во многом определила близость областей применения двух групп адсорбционного сырья (очистка и регенерация различных жидких сред, особенно нефтепродуктов). Высокие отбеливающие, поглощательные и другие адсорбционные свойства имеют опоки, в то время как сравнительно большому спросу со стороны различных областей промышленности диатомиты и в меньшей степени трепелы обязаны своим фильтровальным и каталитическим свойствам.

Помимо сахарной и крахмало-паточной промышленности, в качестве вспомогательных фильтровальных веществ диатомиты и перлиты нашли применение в производстве инсулина, фильтровального картона опорных марок, в ливоварении и виноделии. Успешно прошел промышленные испытания способ фильтрования вин диатомитовыми порошками, внедренный на ряде предприятий (Симферопольский, Ново-Джанкойский, Курганский и другие винзаводы).

Среди фильтровальных и каталитических материалов лучшими по качеству являются диатомитовые порошки, выпускаемые Инзенским и Нор-Харбердским заводами, Лапландским цехом Оленегорского ГОКа, а по скорости фильтрации — фильтроперлит Мытищенского завода.

В отличие от рассмотренных видов минеральных сорбентов промышленное освоение природных цеолитов только начинается. В настоящее время сфера их использования главным образом включает природоохранные нужды и в меньшей степени различные отрасли сельского хозяйства. Вместе с тем, мелкопористая структура поверхности, высокие ионнообменные, молекулярно-ситовые, кислотоупорные и другие свойства позволяют отнести цеолиты к числу наиболее перспективных видов сорбционного сырья и для промышленности.

Как носитель адсорбционных свойств проходит промышленные испытания вермикулит в процессах дрожжевания семян. Опытное производство вермикулитовых сорбентов из сырья Кондорского месторождения организовано на Кировоградском заводе "Кизельгур".

По сферам потребления можно судить о назначении природных сорбентов. Так, запросы нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности распространяются преимущественно на адсорбенты, а пищевой, входящей в структуру агропромышленного комплекса, — фильтры и катализаторы.

Анализ сложившейся системы снабжения свидетельствует, что средневзвешенная величина затрат на перевозку 1 т природных сорбентов не превышает 5 руб. Самые высокие значения транспортных расходов (4,48 и 4,30 руб.) отмечаются для Оленегорского комбината и Нор-Харбердского завода. Для остальных предприятий средняя величина удельных транспортных затрат редко достигает 2 руб. за 1 т, лишь для Махарадзевского и Ахалдихского рудопрооявлений она несколько выше (соответственно 3,43 и 3,74 руб. за 1 т).

В общих приведенных затратах (франко-завод-потребитель природных сорбентов) доля транспортных издержек как правило не превышает 1 % и лишь для отбеливающих земель Зикеевского завода она составляет 3 %. Это позволяет сделать вывод о слабом влиянии транспортного фактора на суммарную величину затрат для конечного потребителя.

Завершая анализ современного состояния использования минеральных сорбентов, рассмотрим проблемы, возникающие в сфере их производства и потребления. В первую очередь, следует отметить, что принятые технологические схемы часто не обеспечивают требуемого качества сорбционных материалов. Далеко не в полном объеме реализуются возможности термической обработки и химической активации, а на Инзенском и Кировоградском заводах фильтровальных порошков до сих пор не введены предусмотренные проектом линии "мокрого" обогащения сырья.

Имеются недочеты и на стадии потребления, которые не позволяют в полной мере раскрыть преимущества и выгоды адсорбционного метода на природном минеральном сырье. Так, в 1930 г. было создано маслорегенерационное производство, призванное обеспечить утилизацию отработанных нефтемасел путем их регенерации природными отбеливающими глинами. Слабая техническая оснащенность действующих в стране маломощных маслорегенерационных станций в сочетании с организационно-хозяйственными проблемами ведут к значительным потерям вторичного нефтяного сырья, загрязняющего окружающую среду.

Контроль за производством и потреблением фильтровальных и адсорбционно-каталитических материалов осложняет ведомственная разобщенность. Предприятия по выпуску природных сорбентов находятся в подчинении большого числа министерств: черной металлургии СССР

Таблица 33

Доля сорбционного сырья в мировой добыче полезных ископаемых с пористой структурой поверхности (на начало 80-х гг.)

Полезные ископаемые	Мировая добыча, тыс. т	Добыча в США			
		всего		в том числе сорбционного сырья	
		тыс. т	% к мировой добыче	тыс. т	% к общей добыче данного вида полезного ископаемого
Диатомиты	2000	605	30,2	357,0	59,0
Перлиты	2000	807	40,4	24,2	3,0
Бентониты	5850	4053	69,3	730,0	18,0
Фуллеровы земли	1676	1388	82,9	1069,0	77,0
Природные цеолиты	300	100	33,3	80,0	80,0
Всего	11 826	6 953	59,0	2 475,0	35,6

(Оленегорский ГОК), химической промышленности СССР (рудопроявления Махарадзевское и Грузгумбрин), строительных материалов РСФСР (Инзенский завод фильтровальных порошков), Грузинской ССР (Ахалцихское агато-диатомитовое рудопроявление), агропрома УССР (Кировоградский завод "Кизельгур"), местной промышленности Армянской ССР (Нор-Харбердский завод по переработке диатомитов) и др. При оценке структуры фильтровальных и адсорбционно-каталитических материалов искусственные сорбенты используются и теми предприятиями, которые могли обойтись природными.

Одна из главных причин сложившегося положения заключается в слабом внедрении достижений научно-технического прогресса в производстве минеральных сорбентов и действующей на их основе адсорбционной техники. Этой же причиной можно объяснить отставание нашей страны по размерам производства и сферам использования природных сорбентов от развитых капиталистических государств, в частности США, где в качестве фильтровальных и адсорбционно-каталитических материалов ежегодно потребляется более 2,5 млн т минерального сырья (табл. 33).

Проблема повышения качества до уровня требований потребителей наиболее актуальна, а ее решение послужит основой для дальнейшего развития адсорбционной техники и роста использования природных сорбентов в нашей стране.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ РОСТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Из совокупности естественно-природных и общественно-производственных факторов на рост выпуска минеральных сорбентов наибольшее влияние оказывают сырьевые, технологические и потребительские. Как предпосылки развития они во многом определяют объемы, отраслевую и территориальную структуры производства и потребления сорбентов, их качество и ассортимент.

Сырьевые возможности определяются распространенностью запасов и прогнозных ресурсов минеральных сорбентов при большом их видовом и генетическом разнообразии. Общесоюзная величина запасов учитываемых видов сорбционного сырья превышает 1,6 млрд т, из них около 80 % сосредоточено в Поволжском, Уральском, Закавказском, Казахском и Юго-Западном экономических районах.

В структуре минеральных сорбентов наибольшим приоритетом в применении, количестве запасов, удобствах размещения и освоении характеризуются бентониты, опал-кристобалитовые породы, перлиты и цеолиты. Соотношение разведанных запасов названных видов полезных ископаемых (соответственно 6:2:2:1) свидетельствует, в частности, об ощутимой разнице в запасах бентонитов и опал-кристобалитовых пород, хотя по числу месторождений и объемам добычи адсорбционных разностей сырья между ними наблюдается примерное равенство.

В стране ежегодно погашается 8–10 млн т запасов горных пород и минералов, имеющих фильтровальные и адсорбционно-каталитические свойства, из них для собственно адсорбционных нужд идет не более 300 тыс. т. Основная часть извлекаемых запасов потребляется предприятиями строительных материалов, металлургической и других отраслей промышленности. В целом по стране разведанные запасы адсорбционного сырья обеспечивают достигнутый уровень их погашения всеми отраслями минерально-сырьевого комплекса далеко за пределы 2000 г. Ни количество запасов, ни качество сырья не лимитируют объемов производства минеральных адсорбентов, но требуют внедрения прогрессивных методов и технологий переработки и обогащения исходного сырья для доведения качества продукции до требований потребителей.

Исследование **технологических возможностей**, проведенное в последние годы в стране и за рубежом, позволило значительно расширить границы применения минеральных сорбентов в промышленности, природоохранных мероприятиях и агропромышленном комплексе.

В промышленности современная конъюнктура мирового и отечественного рынка становится все более благоприятной для природных сорбентов по сравнению с искусственными. Это обусловлено ростом производства активированных видов минеральных сорбентов и возможностью замены ими дорогостоящих искусственных фильтровальных и адсорбционно-каталитических материалов. По данным Госнаба СССР, дефицит последних составляет (%): по различным маркам активных уг-

лей от 20 до 70; силикагелей более 30; активного оксида алюминия около 45; синтетических цеолитов 77. Помимо ликвидации этого дефицита природными материалами, промышленность укрепит (скорее, приумножит) базу адсорбционного сырья за счет наиболее массовых, доступных и дешевых его видов, о чем свидетельствуют результаты проведенных исследований и испытаний.

По данным ВНИИгеолнеруда, применение опок, цеолитов и других минеральных сорбентов при очистке газовых и жидкостных систем обнаруживается ряд преимуществ перед искусственными по показателям прочности, устойчивости к капельной влаге и коксообразованию. Клиноптилолит осушает газы и жидкости до точки росы — 40–80 °С; опока — 40–55 °С.

В качестве осушителей клиноптилолит и морденит могут найти применение в процессах осушки природного газа, что показано испытаниями, проведенными по инициативе ВНИПИгаза на Мессояхском, Гугутлинском газовых промыслах и Мубарекском газоперерабатывающем заводе. Во ВНИИгеолнеруде установлена возможность замены силикагелей, активного оксида алюминия и синтетических цеолитов в процессах осушки технологического воздуха и газов (попутного нефтяного, этан-этиленовой смеси и др.) природными цеолитами. Имеются сведения об успешных результатах испытаний последних в процессах осушки "киповского" воздуха, проведенных на Сызранском нефтеперерабатывающем заводе и производственном объединении Оренбурггазавод.

Определилось еще одно направление замены искусственных сорбентов (силикагели КСК и цеолиты Na4) природными — осушка трансформаторных масел. Работа маслосистем в условиях высокого напряжения электрического поля и повышенной температуры накладывает жесткие требования к содержанию влаги в маслах (не более 0,001 %) и величине пробивного напряжения (65–75 кВ). Исследования, проведенные в Институте физической и органической химии им. Меликосяна, ВНИИгеолнеруде и ВНИПИгазе, доказали, а последующие испытания клиноптилолитов Айдагского месторождения в монтажно-наладочном управлении треста Электроцентромонтаж (Москва) и управлении БратскГЭСстрой (цеолиты месторождения Хонгуруу) подтвердили возможность их применения при осушке трансформаторных масел.

Организация выпуска активированных адсорбентов позволит не только расширить применение адсорбционной техники на минеральное сырье. Она может стать также одной из действенных мер по ликвидации отставания нашей страны от зарубежных государств по количеству и качеству используемых фильтровальных и адсорбционных материалов. О преимуществах активированных адсорбентов можно судить по производству белых масел, где практикуется метод очистки естественными отбеливающими землями. Замена последних активированными материалами позволит в несколько раз сократить расход сорбентов и потери масла, повысить производительность за счет уменьшения вре-

мени очистки. Технология получения сорбентов высокого качества разработана Горьковским опытным заводом Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке нефти (ВНИИНП) для бентонитов Асканского месторождения (Грузинская ССР). Высокая степень подготовленности определила выбор в качестве исходного продукта для активации глинопорошка, выпускаемого Махарадзевским рудоправлением, следующих технологических схем производства сорбентов:

традиционной, включающей операции активирования, промывки, сушки и размола с рассевом;

новой, где после кислотной обработки и перед промывкой глина подсушивалась методом распыления.

По результатам проведенных испытаний предложена принципиальная схема производства активированных бентонитов. По фильтрационной способности полученная продукция в четыре раза превосходит английскую и в десять раз чешскую глины, а по обеспечиваемой — стоит на уровне лучшей в мире чешской глины, в то время как сорбенты, полученные из иджеванского бентонита и черкасского палыгорскита, не уступают английской активированной глине Filton Moc (данные ВНИИНП, табл. 34).

При оценке фильтрующей способности природных сорбентов уместна ссылка на успешный опыт внедрения диатомитов в пивоварении и виноделии. Осветляющие марки фильтровального картона, исходными материалами для производства которого служат асбест и целлюлоза, не нашли широкого применения в пивоварении из-за малой скорости фильтрации и высокой стоимости. От этих недостатков свободен метод фильтрования через намывной слой диатомита, который обеспечивает значительную интенсификацию процесса очистки, нормативные параметры осветления, получение прозрачного пива, обладающего высокой коллоидно-белковой и биологической стабильностью. Исследования, проведенные во Всесоюзном институте пивобезалкогольной промышленности (ВНИИПБП), и опыт внедрения метода очистки суслу диатомитом свидетельствуют, что оптимальный режим фильтрования достигается на вертикально расположенных листовых фильтрах (скорость очистки 2–8 г/л²; продолжительность 4–16 ч; расход диатомита 70–200 г/гл).

Испытан и внедрен способ фильтрования вина с применением диатомитовых порошков. Очистку производят на дисковых и рамных намывных фильтрах из расчета 1 кг на 1 м² и дозировкой 1 г порошка на 1 л вина. Этот способ позволяет фильтровать вина, в горячем состоянии поглотить мутящие частицы, не извлекаемые оклеивающими материалами, осветлять и стабилизировать крепленые виноматериалы путем оклейки до спиртования.

В настоящее время в практике фильтрования вин широкое распространение получили бентониты. Они способны осветлять и уменьшать окисленность суслу за счет блокирования окислительных ферментов. Однако

Структурно-адсорбционные свойства активированных глин

Активированные сорбенты	Структурно-адсорбционные свойства				Цвет марки, ед., ЦМТ
	насыпная масса, г/см ³	удельный объем пор, см ³ /г	удельная поверхность, м ² /г	средний радиус пор, нм	
Бентонит:					
асканский	0,67	0,490	230	4,2	1,5
иджеванский	0,75	0,420	210	4,0	2,0
Пальгорскит черкасский	0,76	0,380	260	2,9	2,5
Глина:					
FBton Мос	0,93	0,370	140	5,3	3,0
h21 экстра	0,69	0,320	200	3,2	1,5

по сравнению с диатомитом при применении бентонитов предъявляется значительно больше требований к качеству последних и режиму очистки. Так, бентонит задают в вино в виде 20 %-ной водной суспензии, которую часто активируют, добавляя в нее небольшое количество кальцинированной соды. Одно из негативных свойств — способность бентонитов адсорбировать витамины вин, что обуславливает необходимость внесения их в оптимальных дозах. Замена суспензии на порошкообразный бентонит также не приводит к нужному эффекту и вызывает образование значительного осадка и снижение качества осветления, несмотря на удаление из вин протеннов и других компонентов.

Из отраслей промышленности, обслуживающих агропромышленный комплекс, новая сфера применения сорбционных глин связывается с производством жидких комплексных и суспензированных удобрений. При прочих равных условиях главное преимущество технологии получения этих видов удобрений по сравнению с твердыми и гранулированными заключается в упразднении стадии термообработки и снижении себестоимости производства. В качестве гомогенизатора, позволяющего увеличить продолжительность удержания удобрений во взвешенном состоянии, употребимы бентониты и палыгорскиты, наделенные суспензионными свойствами.

В сельском хозяйстве природные минеральные сорбенты используются для стимулирования биологического развития животных и улучшения условий водного режима почв, и на основе этого — вегетации растений, что в итоге обеспечивает повышение продуктивности животноводства и урожайности сельскохозяйственных культур.

В животноводстве показательными являются результаты испытаний и промышленного использования минеральных сорбентов, полученные в ряде хозяйств РСФСР, Украинской ССР и Грузинской ССР. По сравнению с контрольными группами добавки 2–5 % цеолитов и щелчных бен-

тонитов в рацион кормления скота и птицы повышают (%) яйценоскость кур-нусушек на 13–20; среднесуточные привесы поголовья поросят на 8–15; молодняка крупного рогатого скота на 13–20; шпылят на 8–10 [6, 13, 18]. При этом цеолитовая подкормка сопровождается резким снижением числа различных заболеваний, не только замедляющих развитие, но и приводящих к падежу молодняка.

Применение минеральных сорбентов в растениеводстве, не вышедшее еще из стадии лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний, направлено на улучшение условий произрастания сельскохозяйственных культур, возделываемых на малоплодородных землях (дерново-подзолистые, песчаные и супесчаные).

Обедненность пахотного слоя глинистыми и иловатыми частицами, высокая интенсивность минерализации растительных остатков и вносимых органических удобрений создают трудности в обогащении легких почв органическим веществом и поддержании на должном уровне содержания перегноя в почве. Наряду с неустойчивым водным режимом таким почвам свойственна также способность выноса продуктов разложения из пахотного горизонта в глубинные соли, не затрагиваемые возделыванием. В этих условиях уменьшается степень усвоения растениями питательных веществ, вносимых удобрений и продолжительность периода их действия в ротации севооборота.

Одним из средств воздействия на рост продуктивности земледелия может служить применение мелиорантов, пролонгаторов, микроэлементных удобрений, в качестве которых и выступают минеральные сорбенты. Важное значение приобретает здесь способность последних обогащать микроэлементами почву, улучшать его структуру, задерживать в почве воду, повышать усвояемость удобрений и др.

Имеющиеся данные об эффективности использования минеральных сорбентов в земледелии крайне противоречивы — положительные результаты перемежаются с отдельными малоэффективными и даже отрицательными. В этих условиях преждевременно давать однозначную оценку применимости или неприменимости минеральных веществ. Она требует дальнейшего изучения всего круга горных пород и минералов, наделенных адсорбционными свойствами. При их сравнительной оценке следует иметь в виду более высокие катионообменные свойства цеолитов, что определяет большую эффективность их применения в различных отраслях сельского хозяйства. В зарубежных публикациях особое внимание уделяется экономической стороне данной проблемы. Согласно приведенным в них расчетам, для нужд земледелия можно рентабельно использовать адсорбционное сырье месторождений, удаленных не более чем на 100–200 км от конечного потребителя.

Природные адсорбенты призваны занять ведущее место в *охране окружающей среды*. Помимо маслорегенерационного производства, позволившего наладить утилизацию отработанных нефтепродуктов и ограничить их сброс в природу, благоприятные возможности применения ми-

неральных адсорбентов связываются с сероочисткой малосернистых (0,01–0,5 %) отходящих газов промышленности. В настоящее время сера этих газов не извлекается непрерывными методами (кислотный, рафинирования) и полностью выбрасывается в атмосферу. По избирательности поглощения оксидов серы, показателям кислото- и термостойкости требованиям процесса сероочистки отвечают различные природные сорбенты, но лучше всего — цеолиты. Согласно исследованиям, проведенным во ВНИИГеолнеруде, самыми эффективными оказались образцы, прошедшие химическую активацию: кислотную (цеолиты и бентониты) и солевую (палыгорскиты и опал-кристобалитовые породы).

С очисткой промышленных и сточных вод связывается внедрение оборотного водоснабжения. Нельзя не отметить очевидные успехи в этой области за рубежом. В химической промышленности США степень рециркуляции воды доведена до 95 %. В Бельгии, Швеции и некоторых других странах даже возмещение естественных потерь воды в производстве осуществляется не природно-свежей водой, а очищенными хозяйственно-фекальными водами. Другая сторона оборотного водоснабжения состоит в улавливании из сточных вод ценных компонентов, утилизация которых делает экономически рентабельной очистку стоков. Высокие показатели очистки различных стоков, в частности маслосмульсионных, от различных нефтепродуктов, жиров и других органических веществ имеют диатомиты, трепелы и опоки [18]. Согласно исследованиям, проведенным во ВНИИГеолнеруде, при пропускании нефтяной эмульсии через слой диатомита происходит отделение воды от нефти, и эмульсия вновь не образуется. Количество диатомита составляет 0,1–1,0 % от массы пропускаемой через фильтрат эмульсии. Диатомит и в несколько меньшей степени опока, трепел, а также ископаемый уголь с определенной пористостью позволяют превращать черную, имеющую неприятный запах масляную эмульсию, в прозрачную воду без запаха. Промышленные испытания, проведенные на Тульском машиностроительном заводе, свидетельствуют, что после фильтрации через слой угля фракции 1–3 мм содержание нефтепродуктов уменьшается с 5–55 до 0,3 мг/л и менее, что не превышает предельно допустимых норм. Одна тонна угля очищает 120 м³ воды с содержанием нефтепродуктов 5–55 мг/л и концентрацией взвешенных частиц до 100 мг/л при скорости фильтрования 5 м³/ч. В ИКХиХВ АН УССР показаны очевидные преимущества использования гидророботизованного (2–5 %-ными растворами метил-этилсиликатов натрия) перлита для очистки водных акваторий от плавающей нефти.

Успешные результаты исследований и связанные с ними перспективные направления использования свидетельствуют о благоприятных технологических предпосылках использования природных адсорбентов.

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО РАЗВИТИЮ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ, ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

В промышленности самыми крупными потребителями минеральных сорбентов были и остаются *нефтеопливающие отрасли*, удовлетворение перспективного спроса которых не вызывает больших перемен в сложившейся системе снабжения. Изменения в ближайшей перспективе будут связаны лишь с намеченным производством масел высшей категории качества на Ярославском нефтеперерабатывающем заводе, где начато строительство участка белых масел мощностью 28 тыс. т в год и запроектирована установка специальных масел производительностью 4,3 тыс. т в год, к 1990 г. предполагается освоить выпуск синтетических масел в количестве 59 тыс. т в год. В процессах очистки масел намечено использовать активированный кислотой глинопорошок Махарадзевского рудоправления. Горьковским опытным заводом ВНИИ НП выполнен расчет установки по производству активированных бентонитов: мощность установки — 13 тыс. т в год; расход глинопорошков, кислоты и щелочи соответственно 20,64; 12,63 и 1 248 тыс. т в год; себестоимость активированной продукции 207,88 руб. за 1 т при общей величине вложений 5,8 млн руб.

Действующие базы минеральных сорбентов в Закавказье (Гумбрийское месторождение), центре европейской территории (Зикеевское) и на Урале (Саринское) обеспечивают потребности нефтеопливающих отраслей промышленности. Вместе с тем обращает на себя внимание дальность (более 3 тыс. км) перевозок отбеливающих земель Зикеевского завода для потребителей Среднеазиатского района, где в условиях роста спроса очевидна необходимость организации местного производства минеральных сорбентов в количестве 20 тыс. т в год. Сравнимым показателям качества сырья, условиям эксплуатации, местоположению и другим требованиям лучше всего отвечают кремнистые глины Керменнинского месторождения (Узбекская ССР), получившие высокую оценку на производственном объединении Фергананефтеоргсинтез и предприятиях по выпуску растительных масел.

За счет природных сорбентов во многом может быть решена проблема дефицита искусственных фильтровальных и адсорбционно-каталитических материалов. Объемы перспективного потребления мало заметны в общей массе минерального адсорбционного сырья, однако они ощутимы в напряженном балансе производства и распределения искусственных адсорбентов. По заданию Госснаба СССР в проектно-конструкторских институтах складского хозяйства "Оргснаб" совместно с ВНИИ геологическим нерудом проведено исследование условий, размеров и направлений экономики искусственных сорбентов путем замены их природными на предприятиях нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Эти испытания показали возможность замены искусственных сорбентов общего назначения (силикагели, активный ок-

сид алюминия, синтетические цеолиты и др.) природными цеолитами и опоками на 80 обследованных промышленных предприятиях. В их числе Нижне-Тагильский и Ново-Липецкий металлургический заводы, производственные объединения нефтехимии и нефтеоргсинтеза гг. Нижнекамска, Куйбышева, Омска, Ангарска, Сумгаита, Воронежской и Стерлитамакский заводы синтетического каучука, Салаватский и Ново-Куйбышевский нефтехимкомбинаты, Саратовское производственное объединение "Нитрон" и Ленинградский завод технических газов, Сосногорский, Миннибаевский, Отрадненский, Гнединцевский газоперерабатывающие заводы, производственное объединение Грознефть, Севкавказнефтегазпереработка, Оренбурггазпром, Тюменьгазпром, Ухастройгаз, Западтрансгаз и др. [31]. Замена искусственных сорбентов природными возможна по большой совокупности производственных процессов (очистка турбинного и изоляторного масел, осушка природных и техногенных газов, различных мономеров, производство каучука, кислорода, азота и др.), она не требует каких-либо изменений в технологических линиях и установках и дает ощутимый экономический эффект.

Проведенные во ВНИИгеолнатуре исследования позволили установить пригодность в качестве осушителей масел, природных и техногенных газов цеолитов эксплуатируемых Тедзамского (Грузинская ССР) и Сокирницкого (Закарпатская обл.) месторождений, эпизодически разрабатываемого Айдагского (Азербайджанская ССР), а также опок Каменнаярского (Астраханская обл.) и Килачево-Красногвардейского (Свердловская обл.).

Общая потребность промышленности в природных сорбентах определена В.В. Пленкиным в 160 тыс.т в год, которую на 85 % используют нефтеопливающие отрасли (для очистки и доочистки нефтепродуктов при их производстве). Остальная часть потребления приходится на долю медицинской и микробиологической промышленности, а также различных производственных процессов (осушка природного и техногенного газов и др.), где намечается замена используемых искусственных сорбентов природными. В структуре потребности ведущие позиции удерживают опал-кристаллитовые породы (65 %), бентониты и палыгорскиты (22 %), значительно меньшие — цеолиты и перлиты (13 %),

В структуре агропромышленного комплекса традиционно емким потребителем адсорбентов была и остается пищевая промышленность. Основная часть перспективного спроса отрасли приходится на активированную продукцию. Так, в масложировой промышленности активированные бентониты в качестве очищающего средства применяются в переработке и рафинировании масел, а также рафинировании гидрогенизированных (твердых) жиров, из которых производят маргарин, мыло и другие продукты. Следует упомянуть, что процесс гидрогенизации масел осуществляется в присутствии никелевого катализатора, носителем которого обычно является диатомит, реже перлит. В свою очередь диатомит и фильтроперлит используются при фильтровании вымороженных

масел от катализаторов. В формировании потребности сахарной промышленности в диатомитовой продукции (кизельгуре) принимает участие 325 заводов по выпуску сахара-песка (норма расхода 0,15 %) и 24 сахарорафинадных завода (0,1 % к массе рафинада).

Для обеспечения спроса на активированные сорбенты на Иджеванском (Армянская ССР) и Дашуковском (Украинская ССР) комбинатах, эксплуатирующих соответственно Саригюхское и Черкасское месторождения бентонитов, организуются цеха активации мощностью 10 и 30 тыс.т в год. В 1990 г. на Огланлинском руднике (Туркменская ССР) намечено завершить строительство цеха по производству 30 тыс.т бентонитовых порошков в год. С вводом в действие перечисленных производств дефицит адсорбентов в пищевой и частично нефтеперерабатывающей промышленности будет устранен.

Более проблематичны пути удовлетворения спросов на вспомогательные фильтровальные материалы (фильтроперлит, порошки из диатомита и трепела). Построенные в конце 60-х гг. для нужд сахарной промышленности Кировоградский завод "Кизельгур" и Инзенский завод фильтровальных порошков (Ульяновская обл.) не достигли и половины запроектированной мощности в 20 тыс.т в год. Несмотря на высокие фильтровальные свойства продукции, полученной из диатомитов Инзенского месторождения, и удовлетворительные — трепелов Первоозновского, принятые технологии и установки (ПФ-20) фильтрации имеют ряд недостатков (повышенная чувствительность к перепадам давления и, как следствие, частая перенамывка диатомита, длительные простои в работе и трудоемкость процессов). По мере совершенствования технологии и техники очистки, повышения качества фильтровальных материалов будут созданы предпосылки для роста мощности этих и других (Ахалцихское диатомитовое рудоуправление) предприятий в размерах потребностей сахарной, пивоваренной и винодельческой отраслей пищевой промышленности. В двух последних отраслях намечалась тенденция роста потребления диатомитовых материалов.

В винодельческой промышленности основным средством осветления остается фильтровальный картон марки Т. Вместе с тем, очистка вин порошкообразным диатомитом позволяет на 70–90 % удалять дрожжи и молочно-уксусно-кислые бактерии из белых и красных столовых вин, крепленых виноматериалов как механически, так и адсорбционно, не снижая содержания спирта, сахаров, титруемых кислот и не изменяя органолептических свойств вин. По скорости и качеству очистки диатомитовая фильтрация вин имеет лучшие показатели по сравнению с фильтровальным картоном и бентонитовыми глинами.

Что же касается фильтроперлита, потребность в котором наблюдается в пищевой, медицинской и микробиологической промышленности, то он обычно используется в тех процессах, где более важна скорость, чем чистота фильтрации. Современная технология производства фильтроперлита основывается на переработке мелких фракций вспученного

перлитового песка, являющихся отходами при выпуске перлитовых строительных материалов. В Научно-исследовательском институте строительных материалов и изделий (НИИСМИ) разработана технология получения фильтроперлита из вспученного песка насыпной плотностью до 80 кг/м^3 . По этой технологии здесь намечено начать производство перлитового порошка в объеме 15 тыс.м^3 в год, а также на предприятиях стройматериалов в Рустави, Пятигорске и Ростове-на-Дону, выпускающих перлитовые изделия из сырья Арагацского месторождения (Армянская ССР).

Потребности животноводческого комплекса страны распространяются на адсорбционном сырье, как правило не требующем помимо помола иной переработки. Благоприятствуют полному удовлетворению потребностей несложные горно-геологические условия освоения и эксплуатации большого числа месторождений и дешевизна цеолитов, бентонитов, диатомитов и опок, а также крупные запасы и прогнозные ресурсы в различных районах страны. Так, особенности размещения цеолитовых месторождений определяют выбор небольшого числа достаточно крупных объектов для освоения. Состояние изученности, значительные запасы и качественные показатели позволяют отнести Сокириницкое месторождение (Закарпатская обл.) к числу опорной базы союзного значения. Согласно технико-экономическому обоснованию временных кондиций, производительность предприятия по выпуску конечной продукции 1-й очереди составит 500 тыс.т в год; предусмотрены варианты расширения производства от 1 до $2,5 \text{ млн т}$ в год. Базами цеолитового сырья регионального значения могут стать Пегасское (Кемеровская обл.) и Холинское (Приморский край) месторождения, а также Хонгуруу (Якутская АССР) и Тедзамское (Грузинская ССР). На последнем месторождении выпуск цеолитовой продукции намечено довести до 100 тыс.т , что полностью обеспечит потребности промышленности и сельского хозяйства республики.

Министерством комбикормовой промышленности на 1985 г. потребность в щелочных бентонитах устанавливалась на уровне 350 тыс.т , но из-за низких темпов роста мощностей по производству карбамидного концентрата методом экструзии современное потребление бентонитов и цеолитов не превышает 60 тыс.т в год. Не решен вопрос организации в стране производства суспензированных удобрений. Для намеченного Министерством минеральных удобрений объема их выпуска потребуется $300\text{--}400 \text{ тыс.т}$ бентонитов и палыгорскитов. Недавно эта отрасль предполагала стать емким потребителем (150 тыс.т в год) кондиционирующих минеральных агентов, препятствующих слеживаемости комплексных и сложно-смешанных удобрений (нитроаммофоска, нитрофоска). Адгезионной активностью, гидрофильностью и влагоемкостью, определяющими качество таких агентов, обладают диатомиты многих месторождений страны. Однако из-за ведомственной разобщенности внедрение этого сравнительно недорогого способа обработки удобрений затянута

лось на десятилетие. За это время в НИУИФ разработаны химические антислеживатели, которые, несмотря на их высокую стоимость по сравнению с природными, начали использовать на предприятиях отрасли.

Текущая потребность тепличного и складского хозяйства в гидропонных материалах и консервантах, в качестве которых хорошо зарекомендовали себя вспученные вермикулит и перлит, пока невелика (11–15 тыс. т в год), но в условиях совершенствования организации овошефруктохранилищ она может увеличиться на один-два порядка.

В основном определилась и сфера применения глауконита. Она включает целый ряд специфических производств (рыборазведение, выращивание хлореллы, черенкование винограда), потребность которых в глауконите, практически не имеющем здесь конкурентов, определяется в 200–300 тыс. т в год.

Потребность в природных сорбентах для нужд земледелия невозможно оценить из-за отсутствия должного объема исследований, испытаний и опыта применения адсорбентов. Тем не менее В.В. Пленкин и Ю.Г. Гурдин провели расчеты экономической эффективности их использования в этой отрасли, которые позволяют утверждать об эффективности внесения цеолитов и бентонитов под технические культуры и картофеля, возделываемые на малоплодородных и кислых почвах. Минерально-сырьевая база в случае позитивного исхода испытаний и принятия решения о практическом применении сорбентов в агротехнической обработке таких почв, в состоянии обеспечить адсорбентами потребности земледелия. По оценке они вряд ли превысят 3–5 млн т в год.

В охране окружающей среды наибольшее применение минеральные сорбенты получили в процессах регенерации отработанных нефтепродуктов. Здесь в последние годы заметную конкуренцию природным материалам составили искусственные, но потребность в естественных отбеливающих землях по-прежнему остается высокой (не менее 40–50 тыс. т в год).

В нашей стране промышленная регенерация нефтемасел природными сорбентами ведется более 50 лет и является составной частью системы сбора, хранения, транспортировки, восстановления и утилизации отработанных нефтепродуктов, а также технологического и организационного ее обеспечения. Руководство этой системой осуществляет хозрасчетное объединение Вторнефтепродукт, созданное в середине 70-х гг. Регенерация масел ведется на 18 специализированных станциях при нефтебазах и попутно — на предприятиях, восстанавливающих отработанные масла для собственных нужд.

Действующая система единых закупочных и оптовых цен на отработанные нефтепродукты обеспечивает высокорентабельную работу масло-регенерационных станций. Себестоимость регенерированной продукции изменяется от 68 руб. за 1 т на Кировской станции до 193 руб. за 1 т на Челябинской при средней ее величине 112 руб. за 1 т (стоимость свежих масел около 200 руб. за 1 т). Попутная регенерация позволила рас-

ширить границы размещения регенерационного производства за пределы Российской Федерации и охватить им всю страну. Регенерационные установки (РН-100 и УРТН-200) действуют почти на 4 тыс. предприятиях, на долю которых приходится более 85 % общесоюзного объема регенерации.

Вместе с тем, общий уровень маслорегенерационного производства не отвечает современным запросам народного хозяйства ни по технической оснащенности, ни по размерам регенерации отработанных нефтепродуктов. Общее количество последних в стране оценивается в 7,5 млн т в год, из которых собирается менее 2 млн т, а на восстановление поступает лишь 300 тыс.т (данные производственного объединения Вторнефтепродукт).

Сравнительно небольшой спрос регенерационного производства на сорбенты до последнего времени обеспечивался продукцией Зикеевского завода отбеливающих земель (Калужская обл.). Однако по мере роста потребности предприятие не смогло покрывать все нужды промышленности. Этому способствовали низкий технический уровень завода, морально и физически устаревшее оборудование и др. Следствием указанных причин явилось сокращение выпуска продукции и его нерентабельность. Если в конце 70-х гг. завод производил 25–30 тыс.т отбеливающих земель, то в настоящее время в два–три раза меньше. Острый дефицит в адсорбентах заставляет применять на многих потребляющих их предприятиях малоактивное и даже непригодное для целей регенерации сырье. Выход из создавшегося положения – быстрое техническое перевооружение Зикеевского завода на основе передовой технологии. Назрел вопрос и о новых базах по производству адсорбционных материалов, которые можно создать, в частности, на месторождениях опок в Поволжье (Балашейское и Каменнаярское), на Урале (Киладчево-Красногвардейское), бентонитов на Дальнем Востоке (Усть-Уральское), бентонитов и палыгорскитов в Украинской ССР (Черкасское). Опоки первых двух названных месторождений прошли практическую проверку в процессах очистки и доочистки свежих масел на нефтеперерабатывающих заводах. В отношении черкасских глин не решен вопрос о выборе технологической схемы их переработки. Наиболее удачное его решение предложено в ИХХиХВ АН УССР и заключается в непрерывном способе кислотной активации, после которой адсорбционная способность, измеренная по выходу очищенного масла на 1 г глин, возрастает с 7 до 12 г/г. Активность же зикеевского сырья (опоки), являющегося своеобразным эталоном, составляет только 4 г/г.

В предстоящий период может быть положительно решен вопрос утилизации оксидов серы из отходящих газов промышленных предприятий, организация которых потребует на первых порах 100–150 тыс.т минеральных сорбентов (главным образом цеолитов). К новым направлениям использования минеральных сорбентов можно отнести также производство ядохимикатов, где основным ингредиентом будет палы-

горскит, производство жидких комплексных и суспензированных удобрений, поглощение радионуклеидов и др. Возрастающий интерес к изучению и расширению применения за счет новых, подчас совсем неожиданных сфер промышленного и сельскохозяйственного производства, свидетельствует о росте социально-экономического значения минеральных сорбентов и упрочении их места в структуре народнохозяйственного комплекса СССР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. К природным сорбентам относятся горные породы и минералы, обладающие высокими адсорбционными, каталитическими и ионнообменными свойствами и соответственно способные улавливать из газов и жидкостей различные загрязняющие и токсичные примеси, ускорять течение химических реакций, играть роль фильтрующих материалов (в том числе и на молекулярном уровне), биостимуляторов и т.д.

Даже в естественном виде многие разновидности цеолитов, бентонитов, диатомитов и других сорбентов благодаря дешевизне, доступности, высоким показателям механической прочности и устойчивости, способности к регенерации полезных свойств во многих технологических процессах и являются конкурентоспособными с искусственными сорбентами — синтетическими цеолитами, силикагелями, алюмогелями и т.д. При этом качественные показатели природных сорбентов можно многократно повышать путем активации (кислотной, щелочной, солевой, термической), что позволяет создавать новые материалы с заданными физико-химическими и технологическими свойствами.

2. По характеру кристаллической структуры и проявлению адсорбционных и других свойств природные сорбенты подразделяются на две группы: с кристаллической и аморфной гелево-пористой структурой.

3. Благодаря разнообразию минерального состава и кристаллоструктурных особенностей, а также характеру пористости, обуславливающих широкий диапазон ионнообменных и других свойств, к настоящему времени определились многие направления промышленного использования природных сорбентов, и число их в условиях научно-технической революции неуклонно растет. Наибольшего внимания среди них заслуживают следующие.

А. Производство естественных и облагороженных порошковых материалов в традиционно используемых областях в качестве отбеливающих земель, различных фильтровальных порошков для сахарной, винодельческой и химической промышленности, активных наполнителей различных медицинских препаратов и химических продуктов, аккумуляторных бачков, специальных сортов бумаги и других изделий, носителей катализаторов и др. Существующие в стране потребности в данных про-

дуктах удовлетворяются в настоящее время примерно наполовину. Предварительные расчеты, проведенные во ВНИИгеолинеруде, КИМСе и некоторых других организациях страны, свидетельствуют, что общая потребность в природных сорбционных материалах в ближайшей перспективе удвоится и достигнет к концу тринадцатой пятилетки около 150–200 тыс.т. Это потребует увеличения их производства, прежде всего, за счет эксплуатируемых базовых месторождений бентонитовых и палыгорскитовых глин, диатомитов, опок и перлитов. Необходимо также создание новых центров по добыче и переработке сырья на основе разведанных в последние годы месторождений цеолитов, вовлечение в производственную сферу новых месторождений бентонитов, диатомитов, палыгорскитовых глин.

Б. Создание рациональной системы обеспечения быстро растущих потребностей отраслей производства кормов в биостимулирующих добавках, прежде всего, цеолитах и бентонитах. В настоящее время уровень их потребления составил в СССР 60–70 тыс.т в год. Расчеты свидетельствуют, что в ближайшее десятилетие он может достигнуть 1 млн т. Достоверность такого прогноза подтверждается динамикой роста потребления цеолитов как кормовых добавок за рубежом.

Советский Союз располагает крупными и разнообразными по качественному составу месторождениями цеолитов и бентонитов, способными полностью обеспечить потребности животноводства и птицеводства кормовыми добавками. Однако степень изученности этих месторождений недостаточна, что требует продолжения и углубления исследований их качественного состава, особенно с позиций взаимозаменяемости сырья. Необходимо совершенствовать структуру размещения месторождений и предприятий по переработке сырья, создание новых сырьевых баз цеолитов и бентонитов в районах Средней Азии, Казахстана, Урала, Сибири и Дальнего Востока. Увеличение производства кормовых добавок на основе природных сорбентов в значительной степени сдерживается отставанием технологических исследований, разработок соответствующих стандартов и технических условий по оценке качества сырья. Предстоит решить вопрос о возможности использования в качестве биостимуляторов других видов сорбентов — диатомитов, трепелов, цеолит-монтмориллонитовых, опал-цеолитовых пород и т.д.

В. Использование природных адсорбентов в агропромышленном комплексе в качестве кондиционирующих материалов для получения химических удобрений, носителей инсектицидов и ядохимикатов, жидких удобрений; как антислеживатели и носители высокие результаты показали диатомиты, цеолиты, бентонитовые глины. При производстве жидких удобрений устойчивая суспензия образуется при внесении палыгорскитовых и бентонитовых глин. Не менее интересное направление — получение принципиально новых видов удобрений с использованием пролонгирующих свойств цеолитов, диатомитов, трепелов и бентонитов. В связи с высокими адсорбционными свойствами они улучшают структу-

ру почв, характер водообмена, играют роль регулятора "отдачи" растениям питающей субстанции, стимулируют рост растений.

Одна из важнейших областей применения природных сорбентов, которая может стать и наиболее емкой — их использование (цеолиты, бентонитовые глины и др.) в земледелии непосредственно как мелиорантов. В этом качестве они позволят на 10—25 % увеличить урожайность многих сельскохозяйственных культур и значительно облегчить решение проблемы питания растущего населения. Для широкого использования природных сорбентов в данном направлении необходимо значительно увеличить число сырьевых баз и горно-добывающих предприятий и приблизить их к потребителям — районам интенсивного земледелия. Среди природных сорбентов глаукониты следует рассматривать как прямое удобрение местного значения, так как оно характеризуется высоким содержанием питательного калия и одновременно свойствами мелиоранта. Особый интерес представляют глауконитовые пески с присутствием тонкорассеянного фосфатного вещества.

Д. К основополагающей относится проблема активного использования природных сорбентов в природоохранных целях. Природные сорбенты — экологически чистое сырье; они не только не загрязняют окружающую среду, но и способны эффективно связывать и нейтрализовать наиболее вредные и губительные для растений, животных и человека отходы промышленного и сельскохозяйственного производства.

4. Научно-техническая проблема более активного внедрения природных сорбентов в различные сферы народнохозяйственной деятельности выдвигает новые задачи и перед геологической наукой. Они сводятся к дальнейшему совершенствованию структуры сырьевой базы природных сорбентов страны, созданию новых центров по их добыче и переработке в европейской части страны, Казахстане, Средней Азии, Сибири и Дальнем Востоке. К настоящему времени в СССР выявлена крупная сырьевая база всех видов природных ископаемых, обладающих адсорбционными свойствами. Имеются реальные предпосылки создания новых центров добычи и переработки для получения сорбционных продуктов ряда месторождений бентонитовых и палыгорскитовых глин.

К не менее важной задаче относится изучение возможностей улучшения качества природных сорбентов путем их активизации различными методами химической и термической обработки, дальнейшее развитие теоретических основ активации и модификации сырья на основе изучения их минерального состава и кристаллоструктурных особенностей. При этом технологические исследования должны тесно смыкаться с экономическими проработками с целью обоснования технического уровня новых продуктов, их конкурентоспособности по сравнению с искусственными сорбентами, определения рациональной системы перспективного развития отрасли природных сорбционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аблямитов П.О., Митропольская Л.Г. Цеолиты в верхнепалеозойских отложениях Койбинского ущелья (Южный Казахстан) // Докл. АН СССР, 1982. – Т. 266. – № 5. – С. 1202–1205.
2. Авакян Т.О. Силикаты плейстоцен – четвертичного ряда формаций // Кремнистые породы фанерозоя территории Армянской ССР – Ереван, 1987. – С. 136–169.
3. Астаненко Г.И., Семенов Е.Ф. Генезис цеолитов Приморья // Литогенез, рудоносность и цеолиты вулканогенных и вулканогенноосадочных формаций Дальнего Востока и Сибири и их применение в народном хозяйстве. Тез. докл. – Николаевск-на-Амуре, 1987. – С. 48–49.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976.
5. Буцко З.Я., Ершов Б.М. Сравнительное исследование высококремнеземных цеолитов Закарпатья. – Ужгород: Изд-во Ужгор. гос. ун-та, 1983.
6. Водолатченко С.А., Мацерушка А.Р. Новые направления применения природных цеолитов в животноводстве // Месторождение природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украинской ССР. – Киев, 1987. – С. 81–82.
7. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бенитонитов в СССР – М.: Недра, 1981.
8. Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов / Под ред. Г.В. Цицишвили. – Тбилиси: 1985.
9. Гогошвили В.Г., Чхеидзе Р.Т. Генетические типы стратиформных месторождений высококремнистых цеолитов (на примере Закавказья) // Сов. геология. – 1981. – № 9. – С. 37–46.
10. Грицык В.Е. Глауконит как адсорбент для очистки масел и промстоков от радиоактивных, поверхностно-активных веществ и катонных красителей // Месторождения природных адсорбентов УССР. – Киев, 1987. – С. 21–24.
11. Дистанов У.Г. Опал-кристобалитовые породы // Неметаллические полезные ископаемые СССР. – М., 1984. – С. 179–195.
12. Кацнельсон Ю.Я., Алексаньян О.М., Волошина А.М. Глауконитсодержащие микроконкреции как поглотитель радионуклидов. // Минералогия и геохимия глауконита. – Новосибирск, 1981. – С. 80–89.
13. К вопросу использования клиноптилолитовых пород в кормлении сельскохозяйственных животных и птиц, направления дальнейших исследований В.В. Байраков, Т.С. Гичинадзе, Т.В. Батиашвили // Литогенез, рудоносность и цеолиты вулканогенных и вулканогенно-осадочных формаций Дальнего Востока и Сибири и их применение в народном хозяйстве: Без докл. – Николаевск-на-Амуре, 1987. – С. 142–144.
14. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984.
15. Клиноптилолит / Под ред. Г.В. Цицишвили. Тбилиси, Мецниереба, 1977.
16. Колодезников К.Е. Кемпедийские цеолиты – новый вид минерального сырья в Якутии. – Якутск: Изд-во ЯФАН СССР, 1984.
17. Коробов А.Я. Тектономагматическая активизация и ее роль в формировании стратиформных месторождений бенитонитов и высококремнистых цеолитов Западного Забайкалья. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1986.
18. Кремнистые породы СССР / Под ред. У.Г. Дистанова. – Казань: Тат. кн. изд-во, 1976.
19. Крупа А.А., Наседкин В.В. Комплексная переработка и использование перлита. – Киев: Будивельник, 1988.
20. Маслякевич Я.В. Цеолиты Закарпатья и перспективы их использования в сельском хозяйстве. // Экспресс-информация. ВИЭМС. Сер. Геол. методы поисков

и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых. — М., 1984. — Вып. 2.

21. *Мачабели Г.А., Мерабишвили М.С., Квирикадзе Г.А.*. Генезис, геолого-экономическая и технологическая оценка месторождений бентонита СССР. — Тбилиси: Мещниереба, 1981.

22. *Мдиванишвили О.М.* Кристаллические основы регулирования свойств природных сорбентов. — Тбилиси: Мещниереба, 1983.

23. *Мерабишвили М.С.* Бентонитовые глины. — Тбилиси: Мещниереба, 1979.

24. *Михайлов А.С.* Цеолиты стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений//Природные цеолиты. — М., 1980.

25. *Михайлов А.С., Буров А.И., Аблямитов П.О.* Промышленная цеолитоносность Сибири и Дальнего Востока.//Обзор ВИЭМСа. Сер. Геол. методы поисков и разведки неметаллических полезных ископаемых — М., 1980.

26. *Наседкин В.В.* Основные закономерности формирования водосодержащих стекол и пути их промышленного использования//Перлиты. — М., 1981. — С. 17–42.

27. *Наседкин В.В.* Кислый вулканизм и водосодержащие стекла Северо-Востока СССР. — М.: Наука, 1983.

28. *Наседкин В.В., Наседкина В.Х.* Генетические и морфологические типы клептилолит-морденитовой минерализации вулканических областей.//Природные цеолиты. — М., 1980. — С. 122–134.

29. *Николаева И.В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях. — Новосибирск, Наука. Сиб.отд. 1977.

30. *Петров В.П.* Современное состояние и перспективы развития перлитовой промышленности//Перлиты. — М., 1981. — С. 5–16.

31. *Пленкин А.П., Никоноров С.П., Гурдин Ю.Г.* Природные минеральные сорбенты СССР.//Обзор ВИЭМСа. Сер. Геол. методы поисков и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых. — М., 1981.

32. *Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве.*//Под ред. Г.В. Цицишвили. — Тбилиси: Мещниереба, 1984.

33. *Природные цеолиты Закавказья, перспективы их использования* (А.С. Михайлов, Н.Т. Шитовкин, П.О. Аблямитов, А.И. Буров)//Обзор ВИЭМСа. Сер. Геол. методы поисков и разведки неметаллических полезных ископаемых. — М., 1981.

34. *Природные цеолиты*//Под ред. А.Г. Коссовской. — М.: Наука, 1980.

35. *Природные цеолиты*//Под ред. Г.В. Цицишвили. — М.: Химия, 1985.

36. *Рабо Д.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах. — М.: Химия, 1980. Т. 1.

37. *Цеолитовые породы триасовых отложений Кузбасса.*//В.П. Болтухин, Г.П. Турченко, А.И. Буров и др.//Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255. — № 6. — С. 1440–1443.

38. *Цхакая Н.Ш., Квашали Н.Ф.* Японский опыт по использованию природных цеолитов. — Тбилиси: Изд. ПО Грузгорнохимпром, 1985.

39. *Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф.* Цеолиты — новый вид минерального сырья. — М.: Недра, 1987.

40. *Шабазитовые породы рек Чамба и Южная Гуна (бассейн р. Подкаменная Тунгуска)*//Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 251. — № 2. — С. 451–454.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. <i>У.Г. Дистанов</i>	3
Общие сведения о природных сорбентах и их народнохозяйственном использовании. <i>У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов</i>	8
Геолого-промышленные типы, закономерности размещения месторождений и сырьевая база природных сорбентов. Природные цеолиты. <i>А.С. Михайлов, А.И. Буров</i>	14
Опал-кristобалитовые породы. <i>У.Г. Дистанов</i>	48
Бентониты. <i>А.А. Сабитов</i>	70
Пальгорскитовые глины. <i>И.И. Зайнуллин</i>	92
Перлиты. <i>В.В. Наседкин</i>	116
Глаукофиты. <i>У.Г. Дистанов</i>	132
Адсорбционно-структурные свойства природных сорбентов и методы их активации. <i>Т.П. Конюхова</i>	146
Геолого-экономические аспекты использования природных минеральных сорбентов СССР. <i>А.П. Пленкин</i>	184
Заключение. <i>У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов</i>	203
Список литературы	206

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ (ПРАКТИЧЕСКОЕ) ИЗДАНИЕ

Дистанов Урал Галимзянович, Михайлов Александр Семенович,
Конюхова Татьяна Петровна и др.

ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ СССР

Заведующий редакцией *В.А. Крыжановский*. Редактор издательства *О.И. Будянская*.
Обложка художника *Н.А. Князькова* Художественный редактор *О.Н. Зайцева*.
Технические редакторы *Ю.В. Втехина, Г.В. Лехова*. Корректор *Э.А. Ляхова*.
Оператор *В.Д. Зуева* ИБ № 7815

Подписано в печать с reproдуцируемого оригинал-макета 07.06.90. Т - 09719.
Формат 60x88 1/16. Бум. офсетная № 2. Гарнитура "Прессе-роман". Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 12,74. Усл. кр.-отт. 12,99. Уч.-изд. л. 14,48. Тираж 1120 экз.
Зак. № 2368 /2178-2. Цена 70 коп.
Набор выполнен на наборно-пишущей машине

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра".
125047 Москва, пл. Белорусского вокзала, 3.

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата" Госкомитета СССР
по печати.
109033, Москва, Волоцасвская ул., 40

70 коп.

У

КТМК-2

РЧ-1

СРЧ-1

НЕДРА