

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ТУФОВ ЗАКАРПАТЬЯ И АНАЛЬЦИМСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ТИМАНА

В настоящее время цеолиты используются как недорогие природные сорбенты, в том числе для концентрации и разделения ионов в промышленных объектах и отходах производств, рекультивации “хвостохранилищ” отработанных урановых и других месторождений, рекультивации загрязненных радионуклидами, пестицидами почв или донных отложений водоемов и проч. Успешное практическое использование природных цеолитов требует глубокого исследования их физико-химических свойств в зависимости от состава и структуры. Интересным представляется сравнить клиноптилолитовые туфы Закарпатья и анальцимсодержащие породы Тимана, их физико-химические свойства и рассмотреть возможности их промышленного применения.

**Клиноптилолитовые туфы Закарпатья.** В исследованных липаритовых туфах Солотвинской впадины выделены три главные цеолитсодержащие минеральные ассоциации [1]:

- анальцим-кварцевая (с переменным содержанием полевого шпата);
- кварц-клиноптилолитовая (с переменным содержанием полевого шпата, слюды, монтмориллонита);
- кварц-морденит-клиноптилолитовая, в которой иногда находится кристобалит.

Наибольший практический интерес представляют перспективные залежи туфов второй ассоциации в окрестностях с. Сокирница (в 12 км юго-западнее г. Хуст Закарпатской обл.) — почти мономинеральные цеолитовые (клиноптилолитовые) породы туфогенно-осадочного генезиса. Породы представляют собой плагиолипаритовые, грубоалевритовые, сильно цеолитизированные туфы витрокристаллокластической структуры от светло-зеленого (светло-голубого) до бледно-желтого (кремового) цвета. Клиноптилолит является порообразующим минералом плагиолипаритовых туфов. Его содержание, по данным рентгенофазового анализа, составляет от 70 до 90 %. Как правило, образует мелкие кристаллы размером до 0,005, реже 0,04—0,05 мм. Клиноптилолит развивается по обломкам стекла и сохраняет их форму, а анальцим образует идиоморфные кристаллы, и при этом формы обломков стекла не различаются [1].

**Анальцимсодержащие породы Тиманской цеолитоносной провинции.** В Республике Коми во второй половине прошлого века была выделена Тиманская цеолитоносная провинция площадью около 150 000 км<sup>2</sup> [3]. Выявлено значительное площадное распространение осадочных анальцимсодержащих отложений различного возраста (от девона до перми включительно) на Тимане и Притиманье. Наиболее изучена в пределах Тиманской цеолитоносной провинции Коинская цеолитоносная площадь, на территории которой выявлено 10 анальцимопроявлений.

Анальцимсодержащие породы представлены верхнепермскими алевролитами и аргиллитами и значительно реже мергелями. Породы характеризуются высоким содержанием глинистой составляющей (50—70 %), которая пропитана оксидами и гидроксидами железа. Также отмечаются кварц (10—30 %), анальцим (1—30 %), полевые шпаты (2—10 %), карбонаты (2—5 %), пирокластический материал.

В породе анальцим встречается в виде изометричных кристаллов, микрооолитовых стяжений, микрожеодных агрегатов или скрытокристаллического цемента. Анальцимовые агрегаты инкрустируют округлые и овальные полости, выполняют микротрещины в породах. Отмечаются как тонкокристаллические (размер кристаллов менее 0,01 мм), так и среднекристаллические агрегаты (размер кристаллов около 0,5 мм).

**Физико-химические и технологические свойства природных цеолитов.** Они предопределяют широкое применение цеолитов. Мы сравнили наиболее важные свойства (сорбционные, ионообменные, термические) клиноптилолитовых туфов Закарпатья и анальцимсодержащих пород Тимана.

*Сорбционная активность.* По сорбции паров воды породы Сокириницкого месторождения с содержанием клиноптилолита более 75 % превосходят даже обогащенные клиноптилолитовые породы большинства месторождений [1]. Их сорбционный объем сравним с таковым промышленных японских и азербайджанских клиноптилолитов [2]: полярные молекулы воды диаметром 0,28 нм легко проникают в поры клиноптилолита и сорбируются в основном при ион-дипольном взаимодействии с обменными катионами, также в микропоры клиноптилолита проникают аполярные молекулы *n*-гексана с наибольшим диаметром 0,49 нм.

Анальцимсодержащие породы имеют невысокие значения объема пор по бензолу (0,121—0,137 см<sup>3</sup>/г) и удельной поверхности по толуолу (59—65 м<sup>2</sup>/г). Анальцим является узкопористым цеолитом с диаметром входного окна 0,26 нм, что позволяет ему сорбировать небольшие молекулы (водород, ацетилен, вода) и атомы. В то же время данный минерал не способен сорбировать более крупные молекулы (атомы), например аргон (критический диаметр 0,38 нм). Удельная поверхность по аргону составила 1,5 м<sup>2</sup>/г. Анальцим можно использовать в качестве молекулярного сита, например, для разделения смеси газов. Значения удельной поверхности анальцимсодержащих пород по аргону находятся в интервале от 9,08 до 21,37 м<sup>2</sup>/г.

*Ионообменная емкость (ИОЕ)* — один из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. ИОЕ анальцимсодержащих пород по Mg<sup>2+</sup> варьирует в интервале от 0,29 до 1,95 мг-экв/г, ИОЕ анальцима составляет 0,2 мг-экв/г. ИОЕ анальцимсодержащих пород зависит в большей степени от содержания глинистых минералов, которые также проявляют ионообменные свойства. Равновесная обменная емкость клиноптилолита изменяется в широких пределах — от 0,13 ммоль-экв/г по Mg<sup>2+</sup> до 2,397 ммоль-экв/г по Ti<sup>+</sup> [4].

*Термостойкость* позволяет судить о возможности применения цеолитов при повышенных температурах. Наличие на термограммах клиноптилолита двух эндотермических пиков с максимумами около 180—200 и 330—390 °С, связанных с выделением сорбированной воды, указывает на энергетическую неоднородность активных центров в микрополостях клиноптилолита [2]. Разрушение структуры минерала происходит при температуре 750—800 °С.

Результаты термического анализа анальцима показали, что структурная вода удаляется в интервале температур 210—500 °С с максимумом при 350—370 °С. Разрушение его структуры происходит при температуре 1020 °С. Анальцим характеризуется плавной непрерывной дегидратацией, потеря массы составляет 8—9 %.

*Область применения.* Клиноптилолит Сокирницкого месторождения проявляет значительное родство с большими катионами щелочных, щелочноземельных и цветных металлов, что определяет его способность выводить токсические металлы из биологических объектов. Кроме того, клиноптилолит способен “связывать” радионуклиды в почве, предупреждая их поступление в растения, а также очень способствует активности воздействия минеральных удобрений в почвах, в частности нейтрализует кислые почвы.

Токсические элементы: фтор, мышьяк, свинец, ртуть, кадмий, выявлены в количествах, значительно меньших допустимых норм при использовании в качестве диетических добавок в пищу птиц и животных. Следует заметить, что клиноптилолит не нарушает антитоксические функции почек и не имеет аллергических свойств. Успешно используется в животноводстве в качестве пищевой добавки. Кроме того, клиноптилолит имеет значительные буферные свойства. Он способен стабилизировать кислотность желудочного сока, а также способствует сорбированию и выносу из организма сернистого газа, сероводорода и аммиака. Благодаря молекулярно-ситовым свойствам цеолиты могут использоваться и для очищения крови от токсических веществ. Весьма широко применяется клиноптилолит в фильтрующих колонках для очистки промышленных и канализационных стоков от аммонийных и нитратных форм азота, а также от вредных катионов и взвешенных частиц.

Анальцим же относится к низкокремнистым, узкопористым цеолитам и по физико-химическим свойствам уступает промышленным видам цеолитов (в том числе клиноптилолитовым породам). Для улучшения технических показателей необходимо модифицирование его структуры и свойств различными методами воздействия. Так, термическая и кислотная обработка приводят к повышению ионообменных и сорбционных параметров данного сырья [5], что значительно расширяет области использования, включая применение при решении экологических проблем (например, при рекультивации нарушенных и загрязненных в ходе нефтеразработок земель).

К настоящему времени в Республике Коми имеется опыт по использованию анальцимсодержащих пород в сельском хозяйстве, в быту (биотуалеты для домашних животных). Одно из возможных направлений — производство строительных материалов (цемента, керамики, пеноцеолита). Кроме того, перспективным является его применение для водоочистки и водоподготовки: установлено, что анальцимсодержащая порода снижает содержание железа в воде и перманганатную окисляемость. Разработано технологическое решение, что дает возможность извлекать более 40 % глинозема из анальцима и анальцимсодержащей породы [5].

В заключение следует отметить, что особенности структуры и вещественного состава цеолитов, конечно, по-прежнему определяют области их приме-

нення, но современные достижения науки в области направленного изменения их структуры и свойств позволяют пересмотреть привычные представления о возможностях некоторых видов цеолитов, включая анальцим.

*Робота виконана при підтримці проекту Інститута геології Коми НЦ УрО РАН с СО РАН (№ 09-С-5-1022).*

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вальтер А.А., Маслякевич Я.В., Гамарник Є.А. та ін. Породоутворюючий кліноптилоліт неогенових туфів Закарпаття // Геол. журн. — 1975. — 35, № 5. — С. 55—64.
2. Овчаренко Ф.Д., Щербатюк Е.Н., Тарасевич Ю.І. та ін. Сорбційні властивості закарпатського кліноптилоліту // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1974. — № 11. — С. 1026—1030.
3. Остащенко Б.А. Проблема цеолитов Тимана. — Сыктывкар, 1984. — 20 с. — (Науч. рекомендации — нар. хоз-ву. — Вып. 49).
4. Природные цеолиты. — М.: Химия, 1985. — 111 с.
5. Шушков Д.А., Котова О.Б., Капитанов В.М., Игнатьев А.Н. Анальцимсодержащие породы Тимана как перспективный вид полезных ископаемых. — Сыктывкар, 2006. — 40 с. — (Науч. рекомендации — нар. хоз-ву / Коми науч. центр УрО РАН. — Вып. 123).