

Геология

УДК 549.67

Ր. Գ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԱԶՄԱՆՅԱՆ, Ա. Օ. ՏԱՐԳՏՅԱՆ

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ АРМЕНИИ В ГЕОЭКОЛОГИИ

В настоящее время известно 40 природных и более 100 разновидностей синтетических цеолитов. В Армении массивы цеолитоносных пород (цеолитов) имеют широкое распространение. Экспериментально изучались ионообменные и сорбционные свойства природных термически и химически обработанных, а также облученных образцов клиноптилолита Ноемберянского месторождения (участок Нор-Кохб). В статье приведены примеры их практического применения в геоэкологии, промышленности и сельском хозяйстве.

В последнее время в ряде технически передовых стран мира резко возрос интерес к природным цеолитам вулканогенно-осадочного происхождения. В настоящее время известно 40 природных и более 100 разновидностей синтетических цеолитов. Они являются водными алюмосиликатами, бесконечный алюмосиликатный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , в которых имеются сообщающиеся между собой полости, занятые большими ионами и молекулами воды. К ним применим термин «молекулярные сита», введенный Дж. Мак-Бэнном, так как дегидратированные кристаллы цеолитов благодаря системе каналов и полостей определенных размеров обладают свойствами разделять газы, молекулы которых имеют соизмеримые размеры.

Месторождения природных цеолитов обнаружены в Болгарии, Венгрии, Словакии, Италии, США, Японии, России, Украине, Азербайджане, Армении, Грузии. По оценкам К. Дефейса, общие ресурсы аутигенных цеолитов США насчитывают около 10 трлн.т, из них клиноптилолита (КЛ) – свыше 100 млн.т. На территории бывшего СССР обнаружено около 60 месторождений с суммарными прогнозными запасами клиноптилолита, морденита и филлипсита в 3,5 млрд.т [1]. Целесообразность использования природных цеолитов подтверждается экономическими расчетами. Согласно Дефейсу, разработка бедных цеолитовых месторождений и последующее выделение монофракций обходится в 20 раз дешевле, чем производство синтетических цеолитов, а добыча из мономинеральных залежей – в 100 раз. Одно из первых мест в мире по разработке и применению природных цеолитов занимает Япония, где добывается более 72 тыс.т цеолитсодержащего сырья в год. Стоимость одной тонны цеолитов, подвергшихся предварительной обработ-

ке, составляет 180–1100\$. Из известных к настоящему времени сорока видов природных цеолитовых минералов коммерческий интерес, однако, представляют только шесть. Промышленные цеолиты: клиноптилолит, морденит, эрионит, шабазит, феррьерит и филлипсит. Среди них наибольшее применение в различных отраслях экономики находит КЛ. Как показали научно-производственные эксперименты и промышленные испытания, он обладает большими потенциальными возможностями при применении в промышленности, сельском хозяйстве и геоэкологии. По величине Si/Al промышленные цеолиты можно разделить на две группы: высоко- и низкокремнистые. Высококремнистые промышленные цеолиты наряду с высокой термостабильностью обладают большой кислотостойкостью, в отличие от низкокремнистых, которые, в свою очередь, отличаются сравнительно высокой адсорбционной емкостью. Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эффект, селективность) промышленных цеолитов оказывает их катионная форма. Это, с одной стороны, позволяет путем *ионного обмена* получать на основе природных цеолитов адсорбенты с новыми свойствами, с другой – придает особое значение катионной специфике цеолитов отдельных месторождений.

Значительный интерес представляют месторождения КЛ на Южном Кавказе и в особенности подробно изученное Ноемберянское месторождение (участок Нор-Кохб), характеризующиеся высоким содержанием (80–85%) и благоприятными для добычи условиями залегания. Высокое содержание КЛ в туфах позволяет поставить вопрос об их применении в качестве высоко-селективного сорбента даже без предварительного обогащения [2–6].

Месторождения цеолитов Армении. В Армении массивы цеолитоносных пород (цеолитолитов) [3, 4] вулканогенно-осадочного происхождения (ноемберянского типа) известны в следующих марзах (областях): Тавуш (Ноемберян – Нор-Кохб, Паравакар, Иджеван – Куйбышев, Дилижан), Ашотцк (Сарчапет), Ширак (Кети, Капс, Крашен, Красар и др.), Лори (Алаверди), Котайк (Гарни – Азат), Вайк (Мартирос), Сюник (Капан – Шикахох).

На севере Армении, в Ноемберянском районе (марз Тавуш), обнажаются цеолитсодержащие образования мелового возраста. Они приурочены пространственно и генетически к свите нижнесантонского и кампанского возрастов [3]. Пепло-пемзовые туфы, туфопесчаники и туфобрекчии занимают обширную площадь до 30 кв.км. Породы представлены пологопадающими пластами колеблющейся мощности от 1 до 150 м. Цеолитолиты Ноемберянской группы месторождений (НГМ) представлены преимущественно высококремнистыми разновидностями, содержащими ряд минералов группы цеолитов: клиноптилолит (Na-гейландит), анальцит, Са-гейландит, морденит, стильбит, филлипсит, кроме того, в минералогическом составе пород присутствуют монтмориллонит, селадонит, хлорит, халцедон, опал, стекло, кварц, плагиоклаз, амфибол, биотит, апатит, циркон, барит, целестин, ильменит, хромит, пирит, магнетит, кальцит, гидроокислы железа и др. породообразующие минералы. Прогнозные запасы природных цеолитов НГМ слагают 5 участков и оцениваются в 400–500 млн. *т* [3, 4].

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению наиболее типоморфного природного и модифицированного цеолита – клиноптило-

лита, добываемого на участке Нор-Кохб НГМ.

Минералогические особенности. Главными породообразующими минералами цеолитолитов на участке Нор-Кохб НГМ являются клиноптилолит, стильбит и монтмориллонит [3]. Морденит и филлипсит присутствуют в качестве второстепенной примеси. Монтмориллонит развивается по осколкам более основного стекла и вулканической пыли и концентрируется преимущественно во фракции <0,001 мм. КЛ отличается высоким содержанием кремнезема и калия, а стильбит – кальция. Цеолиты – бесцветные или белого цвета минералы с низким светопреломлением ($N_m=1,47-1,52$) и двупреломлением (от изотропного до $N_g=0,015$).

КЛ образует в основном удлинено-шестоватые и игольчатые кристаллы, которые тесно сростаются с чешуйчатыми частицами вулканического стекла и монтмориллонита. Он является наиболее распространенным минералом (до 85%). Как известно, гейландит и КЛ структурно сходны, поэтому их точное определение возможно только по термическим свойствам. Так, дегидратация КЛ происходит непрерывно, и каркасная структура его не разрушается до $750-800^{\circ}C$, а дегидратация гейландита происходит ступенчато, что резко отражается на структуре минерала и уже при $350^{\circ}C$ наступает разрушение каркасной структуры (аморфизация минерала).

По петрохимическим параметрам среди изученных цеолитолитов выделяются близкие к моноцеолитовым типы, обнаруживающие свойственные теоретическим составам кристалло-химические зависимости. Общая закономерность – прямая зависимость суммарного содержания воды от суммы двухвалентных катионов, которая согласуется с кристалло-химической координацией молекул воды в структуре цеолитов вокруг двухвалентных катионов.

Ионообменные свойства клиноптилолитов.

Катионообменные свойства. КЛ и гейландит являются цеолитами, имеющими низкую силу поля, для которых активность катионов располагается в следующем порядке: $C_3^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > L^+ > H^+$ и $Ba_2^+ > S_2^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Теоретические расчеты показали, что $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$, но по экспериментам $Pb^{2+} \approx Ba^{2+} > Cu^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} [1, 2].

В данном случае исследована адсорбция катионов цезия природным КЛ из модельных растворов солей. В работе изучались адсорбционные свойства образцов КЛ, подвергнутых ионному обмену различными катионами, обработанных кислотами и облученных гамма-радиацией. Обычно составы природных КЛ представлены набором следующих катионов: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и т.д. Для фундаментальных и прикладных исследований представляет интерес получение монокатионных форм цеолитов. Согласно литературным данным, для получения таких форм исходный КЛ подвергается длительному и многократному ионообмену (8–15 раз) в концентрированных растворах хлоридов вводимых катионов при $80-90^{\circ}C$ в течение 110–120 часов. В зависимости от типа катиона меняется как скорость обмена, то есть скорость вхождения «гостевого» катиона, так и константа равновесия обмена начального катиона на «гостевой» контр-катион. Среди контр-катионов есть легко и трудно подвергающиеся обмену. Разные авторы приводят различные данные по обмену вышеприведенных катионов. Можно предположить, что это зависит как от

условий эксперимента, так и от различий в свойствах клиноптилолитов, взятых из разных месторождений. Исходя из вышеуказанного, решалась задача получения в максимальной степени монокатионных форм клиноптилолита Ноемберянского месторождения и исследования их ионообменных свойств по отношению к Cs^+ .

Экспериментальная часть. Измельченный цеолитовый туф Ноемберянского месторождения (участок Нор-Кохб) с 85%-ым содержанием КЛ и размерами частиц 20–50 мкм подвергался обработке 15%-ым раствором жавелевой воды ($\text{NaOCl}:\text{NaCl}=1:1$). pH раствора поддерживался в пределах 12–13 добавлением соляной кислоты. Соотношение объема раствора к массе цеолита составляло 1:7, температура обмена 95°C , время обработки 2 часа с непрерывным перемешиванием с помощью обратного холодильника. После обмена цеолит отделялся от маточного раствора фильтрацией и промывался до полного удаления ионов Cl^- (до получения прозрачного раствора при реакции с AgNO_3). Твердую часть цеолитов разрушали во фторопластовом стакане смесью кислот $\text{HF}:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$ на песчаной бане. Осадок растворяли ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:3$) и анализировали на атомно-адсорбционном спектрометре ААС-30. По данным анализа, содержание Na^+ после обработки составляло 5,95% по Na_2O , что соответствует примерно 90% обмену от общего количества катионов. Учитывая, что общее содержание КЛ в породе составляет 85%, можно предположить, что это соответствует глубине обмена 100%.

Дальнейшие исследования показали, что прямой обмен необходимыми катионами металлов из их хлоридов требует многократной (8–15 раз) и длительной (100 часов) обработки. Гипохлоридные соединения этих катионов труднодоступны, поэтому нами предложен вариант обмена на нужный катион через Na^+ -форму КЛ. В этом случае сокращается время и увеличивается глубина обмена. Катионный обмен проводился в следующих условиях: температура 95°C , продолжительность 4 ч, концентрация хлорида необходимого катиона 2 N, соотношение твердой и жидкой фаз 1:7, непрерывное перемешивание с обратным холодильником. В качестве исходного цеолита бралась натриевая форма КЛ, полученная заранее. Согласно теоретическим расчетам, катионообменная емкость (КОЕ) ноемберянского КЛ составляет 2,66 мэкв/г, однако полученное экспериментальное значение КОЕ составляет 1,41 мэкв/г. Это можно объяснить тем, что чистота указанного КЛ составляет 85% и, кроме того, он содержит труднообмениваемый катион K^+ .

Влияние ионного обмена и гамма-облучения на катионообменные свойства клиноптилолита. Образцы КЛ в порошковой форме вводились в модельные растворы хлорида цезия разной концентрации. Спустя определенное время суспензию центрифугировали и после отделения твердого осадка определяли содержание Cs^+ в растворе и тем самым долю перешедшего (адсорбированного) в цеолит металла. Время контакта не превышало 4 ч, так как наблюдалось насыщение цеолита. Анализ катионов Cs^+ проводился с помощью ААС-30.

Сорбционные характеристики ионообмена (емкость, скорость и глубина) значительно различаются в зависимости от типа собственного катиона. Образцы, подвергнутые ионообмену на NH_4^+ и Na^+ , показывают одинаковую КОЕ, равную соответственно 1,28, 1,30 мэкв/г, с той лишь разницей, что у об-

разцов в NH_4^+ -форме равновесное состояние достигается через 125–130 мин, а в Na^+ -форме – через 35–40 мин. Наибольшая скорость обмена наблюдается у образцов, подвергнутых химической обработке модификацией гипохлорита натрия (NaOCl). Это, по-видимому, обусловлено тем, что при такой обработке цеолита освобождаются способные к обмену поры, поскольку выделяемый активный атомарный кислород ($\text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}$) окисляет органические гуминовые и фульвовые кислоты, которые обычно присутствуют в порах минерала и трудно удаляются другими методами. Ba^{2+} -форма КЛ показывает низкую КОЕ и медленное насыщение, что связано с тем, что катионы Ba^{2+} образуют более прочные связи с каркасом и трудно подвергаются обмену. У образцов, обработанных кислотами, низкие значения КОЕ в основном обусловлены dealюминированием клиноптилолита, что приводит к разрушению каркаса и ухудшению адсорбционных свойств.

Модификация цеолита путем *облучения электронами с различными дозами и энергиями* приводит к ухудшению сорбции ионов цезия, по сравнению с природными образцами. В настоящем разделе представлены результаты исследования сорбции ионов Cs^+ из растворов при помощи природного КЛ, подвергнутого γ -облучению. При малых дозах облучение мало влияет на адсорбционную емкость КЛ к ионам Cs^+ , а с увеличением дозы КОЕ слабо уменьшается, как и в случае электронного облучения. Природа такого поведения, по-видимому, обусловлена закреплением (фиксированием) собственных катионов КЛ и затруднением проникновения в поры минерала «гостевого» катиона – цезия в данном случае. В зависимости от размера обмененного катиона и от глубины ионного обмена тетраэдрическая каркасная структура цеолитов не претерпевает существенных изменений и соответствующие дифракционные рентгеновские картины остаются практически неизменными. Существенно меняется вклад катионов в дифракцию из-за изменения атомных факторов рассеивания. При этом вклад гидратного комплекса обусловлен изменением числа молекул воды в элементарной ячейке, а также смещением их позиций. Воздействие термической обработки на ионообменные формы цеолитов приводит к изменениям в картинах рентгеновских отражений.

Области промышленного использования цеолитов. Цеолиты как полезные ископаемые имеют необычайно широкую сферу использования в промышленности и сельском хозяйстве. Они применяются в нефтехимии, как осушители газов и сред для очистки питьевых и технических вод, для извлечения радионуклидов, в качестве катализаторов, для улучшения почвы, в качестве удобрения, для подкормки животных и т.д.

Цеолиты как ионообменники применяются для *защиты окружающей среды*. Их ионообменные свойства используются для следующих целей.

а) Извлечение NH_4 из хозяйственных и технических вод.

Для извлечения аммония и фосфора из сточных вод используется клиноптилолитовый туф из Калифорнии (фирма «Анаконда»). Селективный ионный обмен – процедура наиболее выгодная для извлечения аммония. Используемые для этой цели синтетические смолы не избирательны к аммоний и очень дороги, тогда как Са- и Na-формы клиноптилолита имеют высокую избирательность к аммоний.

Имеется проект на извлечение аммония и фосфатных ионов.

б) Извлечение тяжелых и др. металлов из технических вод.

Для извлечения свинца в качестве материала для загрузки фильтра была использована пыль филлипсит-шабазитового состава. Для извлечения хрома (Cr^{3+}) были испытаны следующие цеолиты: филлипсит, шабазит, клиноптилолит, морденит и фейерит. Для извлечения кадмия использовался натриевый шабазит.

Испробованы цеолиты и для очистки кислых рудничных вод ($2 < \text{pH} < 3$), содержащих следующие металлы: Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn. Для этого необходим длительный контакт при пропускании через двухслойную конструкцию. Известна способность клиноптилолитового туфа извлекать катионы металлов, обычно присутствующих в кислых дренажных водах.

в) Извлечение радионуклидов из сточных вод атомных электростанций.

Очистка радиоактивных растворов основана на использовании цеолитов как катионообменников. КЛ и морденит используются для улавливания долгоживущих изотопов цезия и стронция (морденит улавливает до 98% ^{147}Cs). Имеется и метод хранения радиоактивных изотопов, основанный на их селективном извлечении при ионном обмене с последующей сушкой и дегидратацией изотопсодержащих цеолитов. Дегидратированные цеолиты, содержащие радиоактивные изотопы, запаивают в контейнеры, предназначенные для захоронения [4–6].

г) Использование цеолита для разделения и улавливания газов.

Для извлечения SO_2 клиноптилолит активизируется раствором соляной кислоты. В Японии клиноптилолитовый туф используется для улавливания SO_2 из газовых выбросов заводов, производящих серную кислоту при обжиге сульфидов.

д) Цеолиты как катализаторы (нефтехимия и др.).

Природные цеолиты могут быть использованы при катализе, если присутствующие примеси не ухудшают каталитические свойства и если каталитически активные центры могут быть созданы в цеолите без активации других компонентов. Каталитическая активность пропорциональна содержанию цеолита. КЛ является *единственным* цеолитом, на котором при гидратации ацетилен не происходит образование кислых центров, весьма нежелательных при каталитических превращениях. Извлечение бензола наиболее полно протекает при модификации клиноптилолитового туфа тетраметил-аммонием ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$).

Используются цеолиты и в *бумажном производстве*. В Японии их добавляют к глинистому наполнителю бумаги, в результате получается воздухопроницаемая бумага, способная сорбировать запахи. Для этой цели используется клиноптилолитовый туф. Если КЛ имеет белую окраску, то он широко используется для получения оберточной пищевой бумаги.

Природные цеолиты применяются и в *строительной индустрии*. Молотый цеолит вводится в цемент для улучшения его свойств и создания среды порообразования. Начиная с древности цеолитовый туф используется в строительстве как штучный камень, легкий заполнитель и как добавка в цемент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Природные цеолиты. Под ред. Цицишвили Г.В. и др. М.: Химия, 1985, 224 с.
2. Челышев В.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987, 176 с.
3. Петросов И.Х., Джрбашян Р.Т., Мнацаканян А.Х. Главнейшие месторождения цеолитов Армении. Ер., 1999, 190 с.
4. Sargsyan H., Gevorgyan R., Gyuymjyan O., Djrbashyan R., Mnacakanyan A., Mchitaryan R., Petrosov I., Sadoyan A. Deposits of Armenian zeolites. 13-th International Zeolite Conference, Montpellier, 8–13.07.2001, Book of abstract, 01-R-03.
5. Sargsyan H., Gevorgyan R., Yeritsyan H., Keheyan Y., Sahakyan A., Hovhannisyan A. Zeolite modification and application study for decontamination of nuclear liquid waste, 13-th International Zeolite Conference, Montpellier, 8–13.07.2001, Book of abstract, 31-R-09, 31-R-10.
6. Gevorgyan R.G., Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Keheyan Y.M., Yeritsyan H.N., Hovhannesyan A.S., Sahakyan A.A. – Chemie der Erde, 2002, v. 62, p. 237–242.

Ռ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԱԶՄԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԸ ԵՐԿՐԱԷԿՈԼՈԳԻԱՅՈՒՄ

Ամփոփում

Ներկայումս հայտնի են շուրջ 40 բնական և ավելի քան 100 արհեստական ցեոլիտների տարատեսակներ: Հայաստանում ցեոլիտային ապարների (ցեոլիտիտների) զանգվածները լայն տարածում ունեն: Փորձարարական եղանակով ուսումնասիրվել են Նոյեմբերյանի հանքավայրի (Նոր Կողբ տեղամաս) կլինոպտիլոլիտի բնական, քիմիական և ջերմային մշակման ենթարկված, ինչպես նաև ճառագայթված մոնուների իոնափոխանակման և կլանողական հատկությունները: Բերված են նրանց գործնական կիրառության օրինակներ երկրաէկոլոգիայի, արդյունաբերության և գյուղատնտեսության ոլորտներում:

R. G. GEVORGYAN, L. G. MAZMANYAN, H. H. SARGISYAN

NATURAL ZEOLITES OF ARMENIA IN GEOECOLOGY

Summary

At present 40 species of natural zeolites and over 100 species of synthetic zeolites are known. In Armenia the massives of zeolite containing rocks (zeolites) have a wide distribution. The properties of non-modificated, thermal-chemically modificated and treated with the rays of sample electrons of clinoptilolites in Noyemberyan deposit (Nor Koghb) are studied by experiments. Zeolites are characterized by great potential for application in industry, economy and geoecology.