



УДК 549.67:551.763(470.32)

Природные сорбенты ЦЧЭР Сообщение 2. Цеолиты в верхнемеловых отложениях Белгородской и Курской областей

Савко А.Д., Иванова Е.О., Чигарев А.Г.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 11.12.2009 г.

Аннотация

В настоящее время потребности в цеолитах для промышленности России в большей своей части реализуются за счет искусственного их производства или покрываются импортом. В данной статье рассматриваются перспективы и возможности нахождения природных цеолитов в неглубокозалегающих верхнемеловых отложениях, широко развитых на территории Белгородской и Курской областей.

Ключевые слова: клиноптилолит, природные сорбенты, верхнемеловые породы, карбонатные породы, кремнистые породы

In the last time needs of the Russian industry in zeolites are realized by their artificial manufacture or due to import. The paper deals with the prospects and opportunities of the natural zeolites presence in the Upper Cretaceous rocks from the Belgorod and Kursk areas.

Key words: clinoptilolite, natural sorbents, the Upper Cretaceous rocks, carboniferous rocks, siliceous rocks

Введение

Ранее в сообщении 1 [1] в качестве природных сорбентов на территории ЦЧЭР нами рассматривались бентонитовые глины и возможности использования их в различных областях промышленности и сельского хозяйства. Настоящая статья посвящена не менее эффективному сорбенту – цеолитам. Их относят к микропористым сорбентам с размером водных окон 0,3-0,6 нм. Присущая цеолитсодержащим породам сквозная фиксированная микропористость создает так называемый молекулярно-ситовый механизм сорбции. Исходное сырье с высокими поглотительными свойствами без дополнительной активации применимо в качестве сорбционно-каталитических материалов, мелиорантов, кормовых добавок в животноводстве, для производства удобрений, сорбции нитратов из почв, отбеливания и регенерации машинных, очистки растительных масел, а также других целей.

Цеолиты относятся к подклассу трехмерных каркасных алюмосиликатов. Их кристаллическая решетка построена из четырех, пяти и более многочисленных

колец, образованных кремнекислородными тетраэдрами. В части этих тетраэдров атом кремния замещен алюминием. Возникшие 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[2].

Пористая открытая микротекстура цеолитов определяет их полезные свойства: адсорбционные, молекулярно-ситовые, ионообменные и каталитические. В водной среде цеолиты легко обменивают свои катионы на другие, находящиеся в растворе. При адсорбции или ионном обмене цеолиты избирательно извлекают определенные молекулы или ионы и отдают другие. При этом реакционная способность многих адсорбированных цеолитами молекул резко и избирательно увеличивается, в результате чего цеолиты проявляют каталитическую активность во многих реакциях при синтезе различных продуктов[2].

Загрязнение окружающей среды в развитых промышленных районах требуют использования экологического сырья, обладающего в первую очередь сорбционными свойствами, позволяющие поглощать, а иногда и утилизировать многие вредные компоненты. Таким сырьем в первую очередь являются цеолиты и цеолитсодержащие породы. Их применение позволит снизить концентрации ряда вредных примесей в почвах, поверхностных и подземных водах, получить экологически чистую продукцию.

Проведенные геологами ВГУ предварительные работы по перспективам поисков и практического использования цеолитов [3] показали наличие в осадочных отложениях палеогена цеолитсодержащих пород, в которых полезным компонентом является клиноптилолит. Эта высококремнистый минерал – один из немногих цеолитов, находящихся широкое применение в самых различных областях народного хозяйства. Опытные работы по возможностям использования цеолитсодержащих пород, выполненные в различных организациях, это подтвердили.

В девяностых годах прошлого столетия на кафедре химии Воронежской лесотехнической академии изучались сорбционные свойства различных природных материалов по отношению к токсичным примесям из газовых выбросов предприятий, использующих в больших количествах лакокрасочные вещества. Оказалось, что пористые породы (алевритистые и запесоченные глины, алевриты, мелкозернистые глинистые пески), содержащие клиноптилолит в количестве 25-40 % во фракции менее 0,005 мм, при условии предварительной термообработки являются хорошими сорбентами ацетона и толуола. Фильтры толщиной в 1 см удерживают токсичные газы в течение 5 часов. Породы, в которых клиноптилолит отсутствует, проявляют сорбционные свойства по отношению к вредным примесям в значительно меньшей степени [4].

На кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета определялась сорбционная способность цеолитсодержащих алевритов в отношении металлов, количества которых превышают ПДК в промышленных стоках ряда производств. В результате опытов установлено, что при пропускании растворов через фильтр толщиной 5 см количество никеля уменьшилось в 3, меди в 20, цинка в 8, кадмия в 5 раз. Содержание хрома после фильтрования практически не менялось. Возможность использования природного клиноптилолита для очистки бытовых и промышленных сточных вод была доказана Н.Ф. Челищевым с соавторами [5] ещё в семидесятых годах прошлого столетия.

В аграрной отрасли опытные работы, проведенные в НИИ сельского хозяйства Центрально-Черноземной полосы им. В.В. Докучаева по изучению влияния цеолитов на количество нитратов в овощах, показали его снижение в 1,5 раза при внесении в почву цеолитсодержащих пород. В Воронежском агроуниверситете изучалось влияние цеолитов на урожайность сахарной свеклы. Доказано повышение урожайности этой культуры после внесения цеолитсодержащих песков почти на 30% по сравнению с урожайностью на контрольных участках [6].

Проведенные исследования [2,3,4,5,6] показали высокую эффективность использования в различных отраслях палеогеновых цеолитов, тяготеющих к юго-восточной части Воронежской области. Но и не менее перспективны в отношении поисков цеолитсодержащих пород неглубоко залегающие и широко распространенные верхнемеловые глинисто-кремнисто-карбонатные отложения Белгородской и Курской областей, где возможно наличие потенциально значимых площадей нахождения этого вида минерального сырья.

Верхнемеловые отложения представлены различными породами и включают пять ярусов – сеноманский, туронский, коньякский, сантонский, кампанский и маастрихтский. Сеноманский ярус представлен песками, маастрихтский – преимущественно мелями и с точки зрения нахождения в них цеолитов бесперспективны, а поэтому не рассматриваются. Цеолиты тяготеют к породам, содержащим значительную примесь алевроитового, глинистого и кремнистого материала – мергелям, трепелам и опокам. Такие породы наиболее широко развиты в корях выветривания по терригенно-карбонатным породам верхнего мела. В зависимости от количества терригенной примеси в материнских карбонатных породах меняется количество цеолитов в корях выветривания, поскольку она является исходным материалом для формирования цеолитов.

Отложения туронского возраста развиты в пределах всей рассматриваемой территории и залегают на глубинах от первых метров на севере до 250 м на юге. На исследованной площади наблюдается падение подошвы туронских пород с северо-востока на юго-запад от отметок 150 до минус 100 м. Мощности пород увеличиваются от первых метров на севере до 60 м на юге. Они обнажаются по долинам рек в самой северной и северо-восточной частях рассматриваемой площади. На остальной территории рассматриваемые образования погребены под более молодыми отложениями меловой системы и кайнозоя.

Туронские отложения в нижней части представлены запесоченными мелями (до 3-4 м), а в верхней – преимущественно чистыми мелями. Только в самой южной части в разрезе появляются мергельные породы, благоприятные для нахождения в них цеолитов, однако большие глубины залегания туронских пород (150-250 м) делают поиски в них цеолитов бесперспективными. В целом туронское время характеризуется мелководно-морским карбонатным осадконакоплением, в разной степени разбавленным терригенным. Его количество зависит от положения береговой линии, мест поступления песчано-глинистого материала из речных сетей, глубин бассейна. Предполагается, что последние были небольшими, до 100 - 150 м.

Коньякские отложения распространены на всей исследованной территории, однако площади врезов в них по долинам рек гораздо большие, чем в туронские образования. На дневную поверхность коньякские породы выходят вдоль северной границы своего распространения и в бортах крупных речных долин. На юге исследуемой площади рассматриваемые образования погребены под более молодыми мезокайнозойскими отложениями. В отличие от туронских отложений коньякские отличаются значительной изменчивостью, как в латеральном, так и

вертикальном направлении. В южной и юго-восточной частях территории развиты мела, в северной и северо-западной – мергели различного состава – мелоподобные, глинистые, алевритистые, кремнеземистые

Появление в разрезах силицитов (кремнистых пород) связано с активизацией тектонических движений во второй половине коньякского века и проникновении холодных течений из Московской синеклизы, приносивших с собой растворенный кремнезем и алевритистый материал [7]. Совместное осаждение теплолюбивой кокколитовой флоры из верхних слоев воды и кремнистой холодноводной органики из придонных течений привело к формированию глинисто-кремнисто-алевритовых карбонатных илов, преобразованных в процессах диагенеза в силицитсодержащие мергели. Характерно появление прослоев трепелов и опок в верхних частях разрезов. Эти части разрезов перспективны на поиски в них цеолитсодержащих пород.

Отложения сантонского яруса с размывом залегают на коньякских и содержат наибольший среди верхнемеловых образований литологический спектр пород – мела, в том числе глинистые, мелоподобные, глинистые и кремнеземистые мергели, известковистые глины, трепела, опоки. На дневную поверхность сантонские отложения, где они представлены мергелями с развитыми на них корами, выходят на поверхность в пределах северной части Курской области. Полная мощность образований сантонского яруса увеличивается в южном и юго-западном направлениях и составляет в районе Курска и Льгова от 30-40, у Ст. Оскола – 50 м, а южнее Белгорода – 150-160 м.

Таким образом, сантонский век характеризуется чрезвычайным разнообразием обстановок осадконакопления – от морских глубоководных до прибрежно-морских, наличием нескольких источников сноса – на северо-востоке, северо-западе и юге. Кроме того, в местах залегания сантонских отложений вблизи поверхности на них развиты своеобразные коры выветривания, представленные кремнистыми глинами, опоками, трепелами и другими силицитами, содержащими цеолиты (рис. 1). Все это обусловило формирование широкого спектра осадочных пород – карбонатных, кремнистых, алевритовых, глинистых и их смешанных разновидностей. Поэтому с сантонскими отложениями по сравнению с другими верхнемеловыми образованиями связаны наиболее разнообразные типы осадочных полезных ископаемых, в том числе и цеолитсодержащих породы [8]. Наличие в них помимо цеолитов монтмориллонита (бентонит) и аморфного кремнезема увеличивает их сорбционные свойства.

Отложения кампанского яруса распространены южнее условной линии Севск-Старый Оскол-Острогожск и отсутствуют на северо-востоке рассматриваемой территории. Значительная часть кампанских отложений на большей части своего развития эродирована, особенно по долинам рек и вблизи границ выклинивания. Мощность отложений изменяется от первых метров в районах севернее Обояни до 90-100 м на юге Белгородской области. Кампанские отложения почти повсеместно согласно залегают на породах сантона, с которыми связаны постепенными переходами. Севернее породы кампана и сантона отличаются по литологическим особенностям. Первые представлены глинисто-песчаными разновидностями, вторые – преимущественно мергелями.

Характерной особенностью кампанских отложений является их смена с юго-запада на северо-восток от чистых мелов и мелоподобных мергелей до алевритов и песков. Опок и трепелов очень мало, что резко снижает возможности нахождения в кампанских отложениях цеолитсодержащих пород. В местах неглубокого залегания отложений материнскими породами для кор выветривания являются либо мела, либо

пески и алевриты, которые являются неблагоприятным субстратом для образования цеолитов в элювии.

При выветривании природные химические процессы способствовали образованию сотовой структуры массива пород, в которой остаточный карбонат кальция в большей степени пропитан аморфным кремнеземом и вновь образованными минералами – цеолитом и монтмориллонитом. [7.9]

Минеральный состав определялся рентгенофазовым анализом во фракции менее 0,002 мм. Количественное определение минералов производилось методом интегральных интенсивностей по высоте рефлексов (аналитик Жабин А.В.) На дифрактограммах (рис. 2.) монтмориллонит фиксируется по рефлексам 12,6-14,2 Å в воздушно-сухом препарате, а при насыщении глицерином рефлекс смещается к значениям около 18 Å (рис. 2).

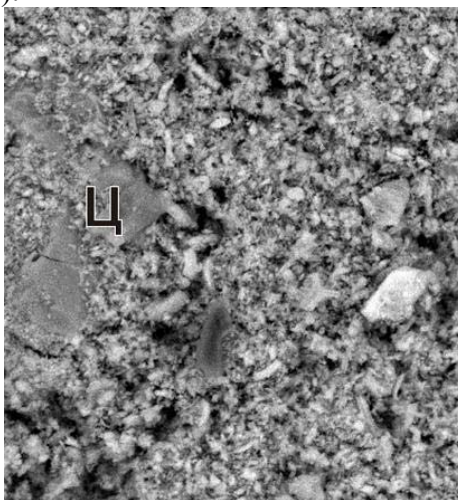


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок мелоподобного мергеля, Белгородская обл. Таблитчатый кристалл цеолита (Ц) в карбонатном матриксе, увеличение 450

Цеолиты группы гейландита, куда входит клиноптилолит, идентифицируются по серии рефлексов 9,0; 7,94; 3,96 Å как в воздушно-сухом, так и в насыщенном глицерином образце. Гидрослюда определяется в воздушно-сухом состоянии по серии рефлексов 10,3; 4,98; 3,34 Å, в насыщенном глицерином образце наблюдается незначительное смещение в сторону меньших значений и рефлекс гидрослюды приобретает значения 10,1; 4,97; 3,34 Å. Это свидетельствует о наличии в решетках гидрослюды монтмориллонитовых пакетов, что усиливает сорбционные свойства этого смешаннослойного образования. Опал-тридимит имеет рефлекс 4,1-4,3 Å. Особенностью перечисленных минералов является дефектность их кристаллических решеток, которая и предопределяет их высокую сорбционную активность.

В зависимости от породы доля цеолитов может сильно варьировать от долей процента - в высококарбонатных мергельно-меловых разностях туронского, коньякского и кампанского ярусов (табл. 1, обр. 1, 3, 4; содержание минералов указано в пересчете на нерастворимый в 3-% соляной кислоте остаток) до 10-25 % - в высококремнистых породах сантонского яруса, таких как трепелы, опоки, трепеловидные глины, трепеловидные и опоквидные мергели (табл. 1, обр. 2; содержание минералов указано в пересчете на всю породу).

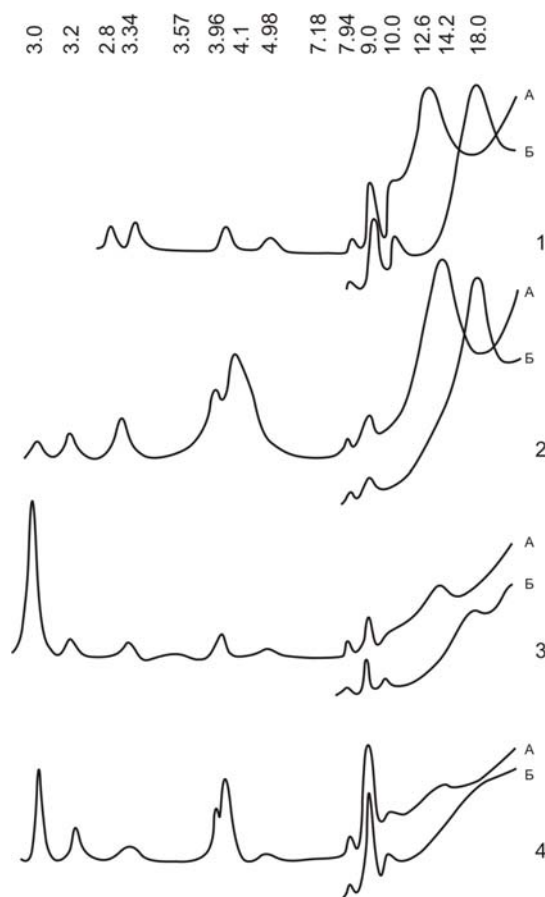


Рис. 2. Дифрактограммы глинистой фракции верхнемеловых пород: 1 - мел, Белгородская область, кампанский ярус; 2 – трепел, сантонский ярус, Курская область; 3 – мел, коньякский ярус; Белгородская область; 4 – мел, туронский ярус, Курская область. А – воздушно-сухой препарат; Б – насыщенный глицерином

Таблица 1. Соотношение минералов в верхнемеловых породах

№ образца	Монтмориллонит	Гидро-слюда	цеолит	У.д. кварц	опал-тридимит	полевой шпат	нерастворимый остаток. %
1	50	5	25	-	-	15	2,80
2	60	Сл.	10	-	30	-	100
3	15	10	15	60	-	-	1,40
4	10	5	45	40	-	-	1,68

Таким образом, изучение верхнемеловых пород показывает, что образование цеолитсодержащих пород связано с сантонскими и в меньшей степени коньякскими отложениями, которые в более позднее время были подвергнуты выветриванию, благоприятному для формирования цеолитов. Кроме того, в сантонское время они могли образоваться и в осадочном процессе при поступлении в осадок биогенного (радиолярии, диатомеи) аморфного кремнезема. Все это позволяет считать сантонские отложения основным источником природных цеолитов, месторождения которых могут быть приурочены к неглубоко залегающим сантонским породам с развитыми на них корами выветривания.

Список литературы

1. Савко А.Д., Бартенев В.К., Горюшкин В.В. Природные сорбенты ЦЧЭР. Сообщение 1. Бентонитовые глины // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. Вып. 6. – С. 745-757.
2. Закусов В. В. Клиническая фармакология - М. : Изд-во «Медицина», 1978.
3. Бартенев В.К., Савко А.Д. Литология, фации и полезные ископаемые палеогена ЦЧЭР. Труды научно-исследовательского института геологии Воронежского университета. Вып. 7. Воронеж: Воронежский университет, 2001. – 146 с.
4. Бартенев В.К., Бельчинская Л.И., Блинов Н.С. О возможности использования цеолитсодержащих глинистых пород в качестве сорбентов толуола и ацетона из газовых выбросов предприятий мебельной промышленности // Воронеж. лесотехн. ин-т.- 1985.- 12 с.- Деп. в ВНИТИЭП Леспром. 10.06.85, № 1433 л.
5. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Смола В.И. Использование природных цеолитов для извлечения кислых газов, редких и цветных металлов из промышленных отходов // Геология, методы поисков и разведки неметаллических полезных ископаемых. М., 1977. – С. 53-78.
6. Челищева Р.В. О влиянии клиноптилолита на свойства дерново-подзолистых почв // Геология, генезис и использование природных цеолитов: Тез. докл.-Звенигород, 1978.- Ч. 1.- С. 113
7. Бушинский Г.И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины. М., 1954. – 307 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Вып. 156).
8. Савко А.Д., Дмитриев Д.А., Иванова Е.О., Чигарев А.Г. Литология и полезные ископаемые сантона центральной части КМА. Труды научно-исследовательского института геологии Воронежского университета. Вып. 55. Воронеж: Воронежский университет, 2009. – 108 с.
9. Поддубный А.П., Чигарев А.Г. Новый вид минерального сырья - "Карбосил" // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Геология. 2008. № 2, июль-декабрь. - С. 209-210

Савко Аркадий Дмитриевич – д.геолого-минералогических н., проф., зав. кафедры исторической геологии и палеонтологии Воронежского государственного университета, Заслуженный геолог России; тел. (4732)208-634

Иванова Елена Олеговна – аспирант кафедры исторической геологии и палеонтологии Воронежского государственного университета; e-mail: (4732)208-260

Чигарев Антон Геннадьевич - аспирант кафедры исторической геологии и палеонтологии Воронежского государственного университета; e-mail: geolant@yandex.ru

Savko Arcady D. – Doctor of Geology Mineralogical Science, Professor, Celebrated Geologist of Russia, Head of VSU Historical Geology and Paleontology Chair , e-mail: savko@geol.vsu.ru

Ivanova Elena O. – Postgraduate student of VSU Historical Geology and Paleontology Chair, e-mail: ivanova258@yandex.ru

Tchigarev Anton G. - Postgraduate student of VSU Historical Geology and Paleontology Chair , e-mail: geolant@yandex.ru